

# **ПРИКЛАДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

**СБОРНИК  
ОБЗОРНЫХ ДОКЛАДОВ 17 ВСЕСОЮЗНОГО СЪЕЗДА  
ПО СПЕКТРОСКОПИИ**

**(Минск, 5-9 июля 1971 г.)**

**1974 г.**

543

# ПРИКЛАДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

СБОРНИК  
ОБЗОРНЫХ ДОКЛАДОВ 17 ВСЕСОЮЗНОГО СЪЕЗДА  
ПО СПЕКТРОСКОПИИ  
(Минск, 5-9 июля 1971 г.)

1130

1974 г.



Современная спектроскопия — могучий инструмент познания окружающего мира. Она изучает строение вещества в любом агрегатном состоянии, выясняет процессы, протекающие в веществе при взаимодействии атомов, молекул, их составных частей, структурных образований и комплексов. Спектроскопические методы сегодня составляют неотъемлемую часть всякого высокоорганизованного производства в области машиностроения и металлургии, химии и биологии, медицины и геологии.

Материалы настоящего сборника отражают состояние и перспективы развития ряда важных направлений современной спектроскопии — лазерной спектроскопии, спектроскопии твердого тела, молекулярной спектроскопии, атомной спектроскопии и атомного спектрального анализа.

Ответственный редактор

А. А. ЯНКОВСКИЙ

(С) Институт Физики АН БССР

Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов, В.А.Мостовников

## ОПТИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ НА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ

Генерации растворов органических соединений посвящено несколько обзоров и основные сведения о ее механизме хорошо известны [1-3]. Ввиду этого мы ограничимся характеристикой параметров генерации, достигнутых к настоящему времени, и перспективой применения таких ОКГ. Это тем более уместно, что большинство спектроскопистов будет пользоваться генераторами на органических соединениях как специфическим источником света, а не совершенствовать их устройство и конструкцию.

Внимание к генераторам на органических соединениях обусловлено многими причинами. Прежде всего важен прикладной аспект. Генераторы данного типа обладают ценными свойствами, существенно отличающими их от других типов ОКГ. Вместе с тем исследование генерации органических соединений есть эффективное средство изучения процессов, происходящих в сложных молекулах. И совсем не случайно, что первые исследования в этой области сделаны в тех научных центрах, которые принадлежат к люминесцентной школе С.И.Вавилова.

К настоящему времени генерация получена для нескольких сот различных молекул. Способность к генерации есть столь же распространенное свойство сложных молекул, как, например, способность к люминесценции. Генерация наблюдается даже у некоторых нелюминесцирующих молекул. Если она отсутствует, то это требует специального объяснения.

Анализ условий возникновения генерации позволил сформулировать требования к молекулам, перспективным для интенсивной генерации. Наиболее перспективны молекулы с большим стоксовым сдвигом и, как правило, с широким спектром люминесценции, с большим квантовым выходом люминесценции, с наложением полосы поглощения на максимум полосы испускания источника возбуждения, с малой вероятностью перехода из возбужденного сигматного в метастабильное состояние и большой вероятностью дезактивации последнего, с малой вероятностью поглощения света возбужденными молекулами, хорошей фотоустойчивостью и раство-

римостью в органических растворителях или в воде. Большинству этих требований удовлетворяет родамин  $\text{X}$ , являющийся пока наилучшим. Разумеется, характер требований к молекуле зависит от цели практического использования ОКГ и условий возбуждения. Например, для получения малой расходимости необходимо, чтобы краситель хорошо генерировал в водном растворе. Для получения длительной или стационарной генерации важно малое накопление частиц на метастабильном уровне (на ряде красителей стационарная генерация уже осуществлена).

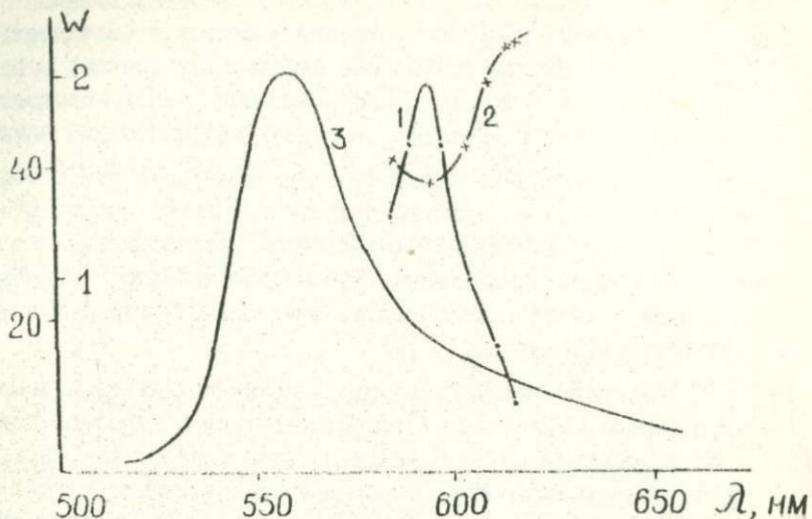
Основная специфика ОКГ на органических соединениях — получение лазерного излучения в широком спектральном диапазоне для любых длии волн от 280 нм до 1170 нм. Этого можно достичнуть с помощью всего 15-20 веществ [4].

При использовании только одного раствора легко осуществляется плавная перестройка длины волны в интервале 30-50 нм, а в некоторых случаях и до 100 нм. Перестраивать частоту можно, изменяя концентрацию, длину кюветы, добротность резонатора, температуру или растворитель. Однако проще всего вводить в резонатор какой-либо диспергирующий элемент (призму, решетку, интерферометр).

При отсутствии селективного элемента ширина полосы генерируемого излучения равна примерно одной десятой от ширины полосы люминесценции. Селективный элемент резко сужает спектр, обычно до 2-5 Å; а при необходимости и до долей ангстрема. Перестройка частоты осуществляется настройкой резонатора, т.е. простым перемещением или поворотом селективного элемента. Базу интерферометра можно изменять также электрическим полем, действующим на пьезоэлементы. Чем больше накачка и меньше потери, тем область перестройки шире.

Кривая на рисунке характеризует зависимость мощности генерации раствора родамина 6 $\text{X}$  от частоты настройки (кривая 3 — контур полосы люминесценции, кривая 2 — зависимость порога от частоты генерации).

Перейдем теперь к энергетическим характеристикам генерации. Начале многим казалось, что при генерации красителей нельзя получить интенсивное излучение. Для молекул с большими внутримолекулярными потерями это мнение справедливо. Однако



Изменение выходной мощности (1) и пороговой накачки (2) эстакольного раствора родамина 6Ж при перестройке линии генерации по спектру с помощью интерферометра Фабри-Перо; 3 - контур полосы люминесценции.

во многих случаях оно ошибочно. Так, например, энергетические характеристики генерации родамина  $\text{X}$  близки к соответствующим характеристикам для рубина или неодимового стекла; порог генерации родамина  $\text{X}$  только в два раза выше, чем у хорошего рубина. При больших накачках это различие не имеет значения.

Энергетические характеристики генерации существенно зависят от способов накачки. В настоящее время применяют несколько типов источников возбуждения: рубиновый или неодимовый ОКГ, обычные импульсные лампы, специальные лампы большой мощности и малой длительности, импульсный азотный и непрерывный аргоновый лазеры.

Лазерное возбуждение характеризуется значительными преимуществами, связанными главным образом с короткой длительностью импульса ( $\sim 10^{-8}$  сек) и большой мощностью. В этих условиях резко уменьшаются потери энергии на люминесценцию и тепловыделение, а также потери, связанные с поглощением света metastабильными молекулами, фотораспадом и термическимискажением резонатора. Именно поэтому число молекул, генерирующих при лазерном возбуждении, особенно велико. Во многих случаях порог генерации удается превысить в тысячи раз. Для родамина 6 $\text{X}$  коэффициент преобразования энергии накачки в энергию генерируемого излучения достигает 75%, что соответствует в основном стоксовым потерям. Для многих полиметиновых красителей он равен  $\sim 40\%$ .

Лазерное возбуждение обладает и недостатками. При ламповом возбуждении обеспечивается прямое преобразование радиации ламп в излучение генерируемого соединения. При лазерном возбуждении преобразование как минимум двухступенчатое: радиация ламп сперва превращается в излучение твердотельного генератора и лишь затем в излучение исследуемого раствора. Во многих случаях добавляется третья ступень – удвоение частоты генерации возбуждающего лазера. Ввиду этого для ряда систем ламповое возбуждение энергетически выгоднее. Следует учитывать также, что многоступенчатый характер преобразования увеличивает габариты, вес и стоимость прибора. Тем не менее, как приборы для научных исследований генераторы с лазерным возбуждением пока еще более совершенны.

Такие приборы легко создать в каждой лаборатории, имеющей твердотельные генераторы, добавляя простейшую насадку из кюветы с раствором, дополнительных зеркал и селектирующего элемента. В СССР создано два специализированных прибора. Один из них ("Радуга"), премированный на ВДНХ, разработан в Институте физики АН БССР. Другой ("Камбуз") выпускается одним из министерств.

"Радуга" позволяет получить радиацию от 360 до 1080 нм.<sup>1/</sup> В приборе "Камбуз" генерация раствора родамина 6Ж перестраивается от 570 до 620 нм.

Таблица I

Основные характеристики генераторов "Радуга"  
и "Камбуз"

|                             | "Радуга"                                                                                            | "Камбуз"                |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Мощность импульсов          | 694,3 нм: 40 Мвт<br>347,15 нм: 3 Мвт<br>710-1080 нм: - 0,5-<br>5 Мвт<br>360-710 нм: - 0,1-<br>1 Мвт | 570-620 нм: 1-<br>2 Мвт |
| Длительность                | 15 нсек - 30 нсек                                                                                   | 15 нсек                 |
| Ширина спектра              | 0,3-2 нм                                                                                            | 2 нм                    |
| Расходимость                | 10' - 20'                                                                                           | 15'                     |
| Интервал между<br>вспышками | 15 сек                                                                                              | 10 сек                  |
| Вес                         | 180 кг                                                                                              | 400 кг                  |

В табл. I сведены основные характеристики этих генераторов.

<sup>1/</sup> Удвоением и сдвигом частот генерации удается получить перестраиваемое излучение в области 280-360 нм [5].

Характеристики "Радуги" в принципе могут быть улучшены. Для этого необходимо увеличить мощность первичного генератора и выбрать более удачные органические соединения. Последнее требует больших поисковых исследований. В настоящее время детально изучены свойства только одного красителя - родамина 6Ж. Для него измерено большинство оптических параметров, необходимых для расчета мощности генерации и оптимизации условий эксперимента. Для других органических соединений такая работа только начата и поэтому подбор веществ ведется эмпирически.

Одной из ближайших задач является не поиск все большего числа генерирующих соединений, а сознательный поиск веществ, обладающих более высокими коэффициентами преобразования для разных длин волн. Для этого необходимо изучение связи генерационных характеристик с химическими и спектрально-люминесцентными свойствами молекул. Именно в этом направлении и развиваются исследования Института физики АН БССР.

Рассмотрим теперь специфику ламповой накачки. Для многих практических целей она имеет особый интерес. Ввиду большей длительности накачки удается получить большие энергии генерации. Этому благоприятствует большая поверхность активного элемента, облучаемая лампами, и, следовательно, больший генерирующий объем. В отличие от большинства твердотельных ОКГ пиковый режим отсутствует. Стоимость приборов невелика. Прокачка раствора через кювету обеспечивает быструю смесь вещества. Это позволяет ослабить влияние нагрева активного элемента, его порчу при фотораспаде и тем самым обеспечить режим часто повторяющихся импульсов (вплоть до 100 герц).

Вместе с тем при ламповой накачке потери больше и разнообразнее. Именно поэтому многие соединения в этом случае вообще не генерируют. В связи с ростом потерь во времени генерация многих молекул прекращается задолго до прекращения импульса накачки. Главное сейчас - поиск красителей с меньшими потерями и разработка методов их уменьшения.

Одни из способов повышения эффективности генерации тривиальны. Это повышение яркости ламп за счет сокращения длительности и повышения температуры. Кстати сказать, для рубина и неодима повышение температуры ламп или вредно или бесполезно,

так как приводит к смещению спектра испускания в коротковолновую область, где нет полос поглощения активных ионов. В органических соединениях таких полос много, что и обеспечивает поглощение накачки всех длин волн.

Применительно к родаминам  $\text{X}$  разработаны и другие методы борьбы с потерями. Это, например, отсечка ультрафиолетовой части накачки, снижающая фотораспад молекул [6], а также тушение метастабильного состояния кислородом и другими соединениями [7,8].

В табл.2 дана сводка параметров, достигнутых к настоящему времени. Там же приведено сравнение с типичным рубиновым генератором.

Таблица 2

Сравнение параметров генераторов на рубине  
и родамине  $\text{X}$

| Параметры                       | Родамин $\text{X}$                   |                          | Рубин                 |                       |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                 | Обычные лампы ИСП-1200<br>( 10000°К) | пинч-лампы<br>( 30000°К) | Свободная генерация   | Моноимпульсный режим  |
| Съем энергии с $I \text{ см}^3$ | $I \text{ дж}$                       | $2,5 \text{ дж}$         | $2-4 \text{ дж}$      | $0,1-0,2 \text{ дж}$  |
| Мощность                        | 500 квт                              | 10 Мвт                   | 50 квт                | 100 Мвт               |
| Длительность импульса           | $10^{-5} \text{ сек}$                | $10^{-5} \text{ сек}$    | $10^{-3} \text{ сек}$ | $10^{-8} \text{ сек}$ |
| к.п.д.                          | 1,2%                                 | 0,2-0,5%                 | 1-4%                  | 0,1-0,5%              |

С лампами ИСП-5000 получена энергия 12 джоулей за вспышку при к.п.д. - 1%, с пинч-лампами - 160 джоулей за вспышку при съеме энергии с  $I \text{ см}^3$  порядка  $I \text{ дж}$ . Осуществлен режим с частотой повторения импульсов генерации 50 герц.

Для других соединений параметры генерации пока хуже. В синей области перспективны кумарины и некоторые другие классы молекул, в УФ области - соединения, используемые обычно в органических сцинтилляторах.

Рассмотрим теперь возможности использования генераторов на органических соединениях для решения спектроскопических задач. Речь пойдет фактически о развитии нового, только возникшего раздела оптики — лазерной спектроскопии. Разумеется в задачи лазерной спектроскопии входит применение и изучение спектроскопических свойств всех типов квантовых генераторов, однако генераторы на органических соединениях в этом смысле особенно интересны и перспективны.

В лазерной спектроскопии можно выделить следующие основные направления:

1. Исследование спектрально-люминесцентных свойств активного вещества и других элементов лазерной техники по характеристикам генерируемого излучения. Как показывает опыт, этот метод обладает высокой чувствительностью и точностью и существенно дополняет обычные спектрально-люминесцентные методы.

2. Исследование процесса формирования спектра вынужденного излучения внутри резонатора и разработка методов управления спектрально-временными характеристиками ОКГ.

Остальные направления лазерной спектроскопии связаны с использованием лазеров как специфических источников света.

3. Использование лазерного излучения для обратимого воздействия на состояние и свойства вещества, сопровождающегося возникновением нелинейных оптических явлений. Сюда относятся проблемы просветления и затемнения вещества под действием света, поглощения света возбужденными частицами, деформации неоднородно-уширенных спектров, проблемы вынужденных комбинационных рассеяний, многофотонных процессов, параметрических преобразований частоты, смещения и расщепления уровней под действием интенсивного светового поля, а также применения лазерного излучения для получения генерации других систем.

4. Использование лазерного излучения для необратимого воздействия на вещество. Сюда могут относиться процессы самой разнограничной природы, такие, например, как разрушение вещества, образование плазмы или химические превращения, существен-

но зависящие от частоты действующей радиации (лазерная химия).

5. Использование лазерного излучения для спектрального зондирования и анализа состава вещества, а также для изучения релаксационно-кинетических процессов. Основные преимущества лазерных методов: высокая направленность и спектральная яркость излучения, возможность получения импульсов с крутыми фронтами, возможность синхронизации с другим источником возбуждения, возможность получения информации о свойствах удаленных объектов.

6. Использование нелинейных эффектов для изучения структуры светового поля, его когерентных и статистических свойств. Сюда же относятся вопросы измерения параметров коротких и сверхкоротких импульсов света.

7. Использование нелинейных взаимодействий в спектральном приборостроении для получения сверхвысоких разрешений.

Вернемся в этом плане к генерации сложных молекул. Она может быть использована как эффективное средство изучения внутри и межмолекулярных процессов, особенно тех, которые происходят в возбужденном состоянии. Кое-что в этом направлении уже сделано, многое предстоит сделать. К числу процессов, которые влияют на параметры генерации и, следовательно, могут изучаться генерационными методами, относятся процессы перераспределения колебательной энергии внутри молекул, обмен колебательной энергией со средой, переходы молекул с возбужденного синглетного уровня на триплетный, дезактивация триплетного состояния, фотохимические процессы, влияние растворителя на электронные уровни и обратное влияние возбуждения молекул на ориентацию смежных молекул растворителя, образование сольватных оболочек, релаксационные процессы в растворителе, миграция энергии возбуждения между молекулами, образование димеров и других комплексов при повышении концентрации, поглощение световой энергии возбужденными молекулами и т.д. Многие из этих процессов уже давно изучаются спектрально-люминесцентными методами, однако генерационные методы очень часто более чувствительны.

Праведу примеры. В последнее время многие авторы предполагали, что неоптическая дезактивация возбужденного синг-

летного уровня идет только через триплетное состояние. В этом случае вероятность дезактивации легко определяется путем измерения длительности и квантового выхода люминесценции. Для родамина 6Ж в результате такого расчета получено значение  $2 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ . Однако для данной молекулы исходная посылка оказалась неверной. Измеряя отношение порогов при возникновении и срыве генерации, Рубинов и Смольская получили значение  $1,7 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ , т.е. на порядок меньшее. Одновременно определилось неизвестное ранее значение вероятности дезактивации метастабильного состояния ( $4 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ ) [9]. Таким образом, тушение синглетного состояния родамина 6Ж происходит, главным образом, минуя триплетное состояние. Это, кстати, и определяет уникальные лазерные свойства родамина 6Ж и, в частности, возможность его стационарной генерации.

Обычно характеристики триплетного состояния измеряются методом флешфотолиза. Он используется однако только для молекул со значительным накоплением частиц на этом уровне и, следовательно, непригодных для генерации. Для молекул с малой заселенностью триплетного состояния можно использовать только генерационные методы. Так как порог и мощность генерации крайне чувствительны к возникновению триплет-триплетного поглощения, то удается зарегистрировать появление потерь, равных  $\sim 0,003 \text{ см}^{-1}$ . Это, по крайней мере, на порядок выше, чем в методе флешфотолиза.

То же самое можно сказать об измерении констант тушения триплетного состояния посторонними примесями. При малой заселенности триплетных уровней обычные методы непригодны. В то же время генерационные методы надежны и точны. Для родамина 6Ж константа тушения кислородом определена. Даже при ошибке в измерении порога в три раза она находится с погрешностью порядка 20%.

В отличие от условий, при которых происходит изучение люминесценции, длительность возбужденного состояния зависит от интенсивности накачки. Варьируя интенсивность и длительность накачки, а также периодичность импульсов, можно изучать скорости самых разнообразных процессов, происходящих в возбужденном состоянии. Гончаров, Зверев и Мартынов воспользовались этим методом для оценки вероятности синглет-триплетного пере-

хода. Они возбуждали генерацию красителей серией коротких импульсов с периодом повторения порядка 10 нсек [10].

Новые возможности возникают при изучении генерации красителей в режиме синхронизации мод, дающем пикоимпульсы. Уже известно несколько различных методов получения таких режимов. Помимо чисто практического интереса они важны как средство тонкого анализа процессов, происходящих в возбужденных молекулах.

Как известно, изучение поляризации люминесценции дало богатую информацию о свойствах испускающих центров, природе элементарного осциллятора, угле между осцилляторами поглощения и испускания, направлении дипольного момента внутри молекулы, а также о размерах и свойствах сольватных оболочек и скоростях переориентации молекул в растворителе. Однако все такие исследования возможны обычно только для вязких растворов.

Как показали Пилипович и Ковалев, изучение поляризационных характеристик генерации сложных молекул значительно увеличивает объем и надежность информации. Поляризация генерируемого излучения существенно зависит от параметров резонатора и условий облучения. Предельная поляризация определяется с высокой точностью, например, по отношению порогов генерации при возбуждении излучением разных поляризаций [11].

Существенное сокращение времени жизни возбужденного состояния молекулы при вынужденном испускании дает возможность устраниТЬ деполяризующие факторы и исследовать осцилляторные свойства молекул в средах с очень малой вязкостью. Можно, наоборот, сосредоточить внимание на деполяризующих факторах и с большой точностью определять скорость поворота возбужденных молекул относительно среды. Особенно плодотворно изучение анизотропии вынужденного излучения и дихроизма усиления при применении для возбуждения сверхкоротких импульсов.

Мощность, порог, частота и поляризация генерируемого излучения зависят от концентрации. При повышении числа частиц в объеме возникают аномальные, легко регистрируемые концентрационные эффекты, например, образование димеров или комплексов молекул, например, с водой. Целый ряд таких эффектов зарегистрирован в работах Борисевича, Грузинского, Пикулика и Гладчен-

ко [12,13]. Эти явления могут быть использованы, в частности, для расширения диапазона перестраиваемых частот.

Для изучения процессов, происходящих в сложных молекулах, широко используется также возбуждение твердотельными и газовыми ОКГ. Это позволяет определять сечение поглощения возбужденными молекулами и спектры двухфотонного поглощения, изучать тушение флуоресценции в поле мощного излучения, непопадающего в полосу поглощения или флуоресценции (что связано с вынужденными переходами на самые высокие колебательные подуровни), изучать межмолекулярный перенос энергии.

Особенно важно определение скоростей восстановления равновесия по колебательным уровням. До последнего времени время термолизации было практически неизвестно, разные авторы давали разные, недостоверные оценки. Недавно Рентзепис измерил это время в азулене, используя возбуждение пикосекундным импульсом, и получил значение  $7 \cdot 10^{-12}$  сек. В то же время из появления провала в спектре поглощения криптоцианина выяснилось, что время термолизации в нижнем электронном состоянии некоторых растворов может быть значительно больше (порядка  $10^{-6}$  сек). Этот вопрос имеет практическое значение, так как при больших и длительных накачках свойства генерации будут зависеть от степени неоднородности уширения спектральных полос.

Одно из главных требований к молекулам, которые могут быть использованы при создании ОКГ - их фотоустойчивость. Это создает необходимость детального изучения механизма фотохимических процессов и их зависимости как от структуры молекул, так и от свойств падающей радиации. В ряде работ наблюдался обратимый фотораспад метиленового голубого под действием моноимпульса рубинового ОКГ. Изучение свойств самой генерации является одним из важнейших средств анализа фотохимического процесса.

Исследования, в которых генераторы на органических соединениях используются как источники света, пока еще только начинаются. Между тем они открывают широкие и пока еще трудно обозримые возможности для нелинейной спектроскопии.

Как показано во многих теоретических работах, в том числе и в Институте физики АН БССР Ананасевичем, спектральные характеристики вещества под действием мощного излучения могут из-

меняться. Изменения значительны и легко наблюдаются при резонансе частот излучения и собственных частот среды. Они могут проявляться в смещении и расщеплении линий поглощения и усиления, а также в изменении знака коэффициента поглощения и деформации контура показателя преломления.

Может возникать также сильное параметрическое (т.е. зависящее от фаз) взаимодействие между потоками света разных частот и направлений, что приведет к изменению частотного и углового состава света при его распространении в резонансных средах. В настоящее время эти эффекты, объясняемые с волновой точки зрения как результат рассеяния света на колебаниях среды, индуцированных самим светом, интенсивно исследуются на парах щелочных металлов и красителях (ГОИ, Ереванский университет, Институт физики полупроводников СО АН СССР, МГУ). В Институте физики АН БССР для этой цели используются лазеры с перестраиваемой частотой, что позволяет сделать исследования более полными и информативными. Их результаты могут привести, по-видимому, к созданию новых чувствительных методов измерения параметров вещества и излучения.

Весьма плодотворно применение лазеров на красителях в многофотонной спектроскопии. Это позволяет изучать зависимость сечений многофотонных процессов от частоты, надежно отличать истинно многофотонные процессы от ступенчатых и кооперативных эффектов. Такие исследования ведутся в Институте физики АН БССР и МГУ.

Четырехфотонное параметрическое резонансное взаимодействие излучения неодимового генератора и излучения возбуждаемого им генератора на красителе наблюдалось Деркачевой и Крымовой [14]. Это позволило получить узкую линию перестраиваемой частоты.

Как показано в работах Бобовича, генераторы на красителях могут эффективно использоваться для возбуждения трудновозбудимых линий вынужденного комбинационного рассеяния [15].

В настоящее время начинает развиваться лазерная спектроскопия верхних слоев атмосферы. Она основана на лазерном зондировании неба и измерении возникающей резонансной люминесценции или комбинационного рассеяния. При этом нужно иметь мощ-

ные источники света с частотой, соответствующей разности энергетических уровней атомов, молекул и ионов, входящих в состав атмосферы. Это позволит отработать эффективную методику детального определения состава атмосферы в зависимости от сложнейших процессов, протекающих в ней.

Уже сейчас получены предварительные данные по концентрациям азота и ионов молекул азота на больших высотах с применением излучения неодимового лазера.

Использование лазера на родамине 6Г позволило определять концентрацию атомов № на высотах порядка 90 км. Применение лазеров на других органических соединениях открывает возможность исследования таких компонентов атмосферы, как  $K$ ,  $Li$ ,  $Ca$ ,  $Ar$  и т.д. Этот метод легко использовать для измерения степени загрязнения воздуха.

В работах Бокутя проводятся систематические исследования параметрического сложения разных частот лазерного излучения органических соединений с помощью нелинейных кристаллов. Удалось создать источники света перестраиваемой частоты в ультрафиолетовой области (280 - 360 нм). Ведутся исследования, направленные на получение разностных частот, что позволяет получить перестраиваемое излучение в далекой инфракрасной области.

Интересные результаты получены Бураковым и Науменковым при зондировании плазмы [16]. Ранее для измерения коэффициента поглощения плотной плазмы ( $K = 5-10 \text{ см}^{-1}$ ) уже использовалась радиация гелий-неонового, рубинового и неодимового ОКГ. Однако это дает значение  $K$  только для одной длины волн. Применение генерирующих растворов органических соединений позволило им получить значения  $K$  для плазмы в капилляре от 473 до 694 нм. Еще большие перспективы открывает метод определения небольших изменений  $K$ , если плазма помещается внутрь резонатора и служит источником потерь. Этот метод развит применительно к рубиновому ОКГ, однако его легко использовать и для жидкостных ОКГ. В данном методе экспериментально измеряются не мощности генерации, а время ее разгорания и период регуляризованных пульсаций излучения. В результате удалось резко повысить точность и чувствительность измерений и исследовать зависимости  $K$  от небольших изменений параметров разряда.

Лазеры на красителях уже используются за рубежом для исследования зависимости пробоя в газах, вызванного лазером, от длины волны, а также в качестве источника накачки для спектроскопии возбужденных состояний и получения генерации в парах  $C_3$ ,  $Rb$  и  $Sr$ .

Исследования Янковского показывают, что генератор на родамине 6К можно использовать для эмиссионного спектрального анализа [17]. Излучение в желтой области спектра хорошо поглощается различными твердыми материалами и более эффективно для получения плазмы. Существенно также, что генерация родамина не имеет хаотических пичков. Это позволяет получать более воспроизведимую плазму. Спектры такой плазмы напоминают спектры плазмы, полученной от твердотельных ОКГ, но характеризуются более узкими линиями и меньшим фоном. Поэтому ОКГ на красителях могут быть использованы для непосредственного лазерного спектрального анализа материалов без применения дополнительных электрических разрядов и электродов.

Новые возможности открываются также при исследовании нелинейных взаимодействий полупроводников с мощной радиацией. До создания лазеров этот раздел физики полупроводников практически не разрабатывался. Глубина проникновения света в полупроводниковый материал, степень и характер возбуждения резко зависят от частоты падающего излучения. Поэтому применение лазеров с перестраиваемой частотой здесь наиболее перспективно. Такие исследования начаты Грибковским. Существенна также возможность перестройки частоты для оптического возбуждения генерации полупроводников.

Возбужденные растворы органических красителей будут использоваться и в качестве оптических широкополосных усилителей. Деркачева и Соколовская наблюдали избирательное усиление очень слабой 2-ой стоксовой компоненты вынужденного комбинационного рассеяния кальцита [18]. Аналогичные опыты провели Бесс и Дейтч для сероуглерода и толуола [19]. Этот метод обнаружения и усиления очень слабых линий спектра весьма перспективен.

Приведенные примеры, разумеется, не исчерпывают проблемы. Пока еще лазеры в перестраиваемой частотой не стали обще-

1130

употребительными, не стали одним из основных средств спектроскопического исследования. Когда спектральные лаборатории будут оснащены необходимой аппаратурой, число исследуемых закономерностей многократно увеличится. Пока можно говорить только о самом начале исследований в этой важнейшей области лазерной спектроскопии.

В настоящее время центральная задача - это разработка и серийный выпуск приборов. Только при решении этой задачи будет обеспечено массовое использование возникающих возможностей. Речь должна идти о приборах различного назначения - от универсальных приборов до резко специализированных. Нужен, например, автоматизированный прибор для измерения спектров поглощения сильно поглощающих объектов, приборы для измерения спектров двухфотонного поглощения, генераторы разных мощностей и энергий, с разной частотой повторения импульсов в сочетании с системами, регистрирующими люминесценции и комбинационное рассеяние. Нужен стационарный генератор перестраиваемой частоты и многое другое.

Однако в большинстве центров научные исследования можно начинать уже сейчас. Как уже отмечалось, устройство лазеров на органических соединениях несложны, и они могут быть созданы своими силами. Можно не сомневаться, что уже к будущему спектроскопическому съезду число работ в этом направлении станет значительным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов, УФН, т.95, вып.1, стр.45, 1968.
2. Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов. "Лазеры на основе органических красителей". Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1970.
3. М.Басс, Т.Ф.Дейч, М.Вебер. УФН, 105, вып.3, 1971.
4. М.М.Лойко, В.А.Мостовников, В.С.Моткин, Н.С.Казак, А.Н.Рубинов, Б.В.Бокуть. Препринт, Институт физики АН БССР, 1971.
5. Б.В.Бокуть, Н.С.Казак, А.Г.Машенко, В.А.Мостовников, А.Н.Рубинов. Письма в ЖЭТФ, 15, 26, 1972.
6. А.Н.Рубинов, Т.И.Смольская, С.А.Михнов. ЖПС, 13, 368, 1970.
7. Т.И.Смольская, А.Н.Рубинов. Опт. и спектр., 31, 440, 1971.
8. R.Pappalardo, H.Samelson, A.Lempicki. IEEE J. Quant. Electron., 6, 716, 1970.
9. А.Н.Рубинов, Т.И.Смольская. Изв. АН СССР, сер.Физ., 34, 1312, 1970.
10. В.А.Гончаров, Г.М.Зверев, А.Д.Мартинов. Опт. и спектр., 30, 151, 1971.
11. В.А.Пилипович, А.А.Ковалев. В сб. "Квантовая электроника и лазерная спектроскопия", Минск, 165, 1971.
12. Н.А.Борисевич, В.В.Грузинский. В сб. "Квантовая электроника и лазерная спектроскопия", Минск, 81, 1971.
13. Л.Г.Пикулик, Л.Ф.Гладченко, А.Д.Дасько. В сб. "Квантовая электроника и лазерная спектроскопия", Минск, 120, 1971.
14. Л.Д.Деркачева, А.И.Крымова. Письма в ЖЭТФ, 9, 564, 1969.
15. Я.С.Бобович. УФН, 108, стр.3, 1972.
16. В.С.Бураков, П.А.Науменков, В.В.Жуковский, А.Ф.Бохонов. В сб. "Квантовая электроника и лазерная спектроскопия", Минск, стр.324, 1971.

17. С.А.Михнов, В.В.Пантелеев, В.С.Стриженев, А.А.Янковский.  
ЖПС, ХIII, вып.3, стр.394, 1972.
18. Л.Д.Деркачева, А.И.Соколовская. Опт. и спектр., 30,  
1074, 1971.
19. M.Bass, T.F.Deutsch. Appl. Phys.Lett., 11, 89, 1967.

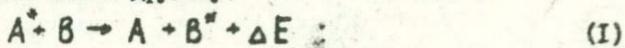
РОЛЬ АТОМНО-АТОМНЫХ И АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ  
В ПРОЦЕССАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИОНИЗАЦИИ ГАЗОВ

I. В низкотемпературной плазме при малых и средних давлениях и небольших плотностях разрядного тока основными процессами, ведущими к ионизации и возбуждению, являются столкновения электронов с атомами. Однако такой вывод, вообще говоря, относится лишь к разряду в чистых одноатомных парах и газах. В смесях газов и при наличии молекулярных образований процессы носят более разнообразный характер. Надо иметь в виду, что атомно-атомные столкновения и столкновения с молекулами часто характеризуются сечениями на два-три порядка большими, чем атомно-электронные столкновения. Благодаря этому роль таких столкновений может быть велика и при малых концентрациях сталкивающихся частиц.

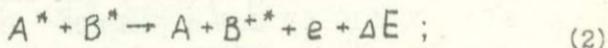
Большие сечения, соответствующие какому-либо одному из указанных процессов, способны создавать селективное заселение определенного энергетического уровня атома или молекулы, что, как известно, используется при создании лазеров, работающих на смеси газов или паров. Кроме того, определенный тип процессов столкновения, протекающий с большой вероятностью, может сильно влиять на всю совокупность процессов в газоразрядной плазме. Это оказывается и на характере всего спектра, что также может быть использовано в тех или иных целях. Из сказанного ясна важность изучения атомно-атомных и атомно-молекулярных столкновений для изучения свойств плазмы и особенностей ее свечения.

В настоящем обзоре излагаются некоторые работы, проводившиеся в последнее время в Физическом институте Ленинградского университета, посвященные изучению следующих процессов:

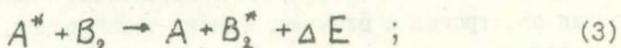
а) ударов 2-го рода между возбужденным и невозбужденным атомами, в результате которых энергия возбуждения передается от одного атома другому:



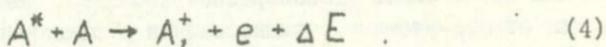
б) столкновений двух возбужденных атомов, ведущих к возникновению возбужденного иона:



в) столкновений возбужденного атома с молекулой, в результате которых происходит возбуждение молекулы:



г) ассоциативной ионизации, протекающей по схеме:



2. Остановимся прежде всего на ударах 2-го рода, соответствующих схеме (I). Как известно, основными экспериментальными методами их исследования являются сенсибилизированная флуоресценция и стационарное свечение разряда в смесях паров или газов при низких давлениях [1,2]. Однако в настоящем обзоре мы не будем их касаться, а дадим краткое изложение двух других способов, примененных в последнее время в НИФИ ЛГУ, а именно, изучения ударов 2-го рода в условиях возбуждения электронным пучком и послесвечения распадающейся плазмы.

Метод изучения с помощью электронного пучка использован в работах Богдановой и Марусина [3]. Авторами показано, что при прохождении электронного пучка через смесь паров или газов при суммарном давлении порядка  $10^{-3} - 10^{-2}$  тора наблюдается значительное усиление относительной яркости некоторых линий одного из компонентов смеси, которое может быть объяснено ролью ударов 2-го рода. При указанном давлении и применяемых силах тока в пучке (не выше 50 мка) возбуждение происходило при однократных столкновениях электронов с атомами и сохраняли достаточно хорошей монокинетичности пучка (разброс электронов по энергиям  $< 1$  эв). Выполнимость этих условий облегчает интерпретацию результатов опытов. Кроме того, схема опыта дает в руки экспериментатора добавочные возможности, а именно: позволяет наблюдать изменение свечения, происходящее при изменении скорости возбуждающих электронов, и измерять время затухания свечения при обрыве электронного пучка.

Эффект усиления яркости отдельных линий наблюдался на смесях инертных газов ( $\text{He}-\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}-\text{Xe}$ ) и в смесях паров ртути с инертными газами иарами щелочных металлов ( $\text{Hg}-\text{Kr}$ ,  $\text{Hg}-\text{Na}$ ). Схема опыта заключалась в следующем. Первоначально тщательно откаченный сосуд заполнялся каким-либо одним газом, например  $b$ , и измерялась яркость его линий  $I^{(b)}$  при определенной концентрации электронов в пучке и их скорости. Затем при неизменном давлении газа  $b$  добавлялся газ  $a$  и снова производилось измерение яркостей  $I^{(b)}$ . Результаты измерений показывают, что если атомы  $a$  имеют долгоживущие состояния (например, метастабильные), то те линии газа  $b$ , для которых возможны удары 2-го рода, значительно усиливаются, причем увеличение их яркости  $\Delta I^{(b)}$  пропорционально концентрации  $N_a^{(a)}$  атомов газа  $a$ . Яркость же остальных линий атомов  $b$  (при неизменных свойствах электронного пучка) не меняется. Эти факты служат прямым доказательством того, что усиление линий атомов  $b$  произошло за счет столкновений с атомами  $a$ .

В случае опытов со смесью паров ртути и натрия особенно большое увеличение (до 45 раз) наблюдалось на линиях дублетов натрия  $3^2P-7^1S$  ( $\lambda = 457,2/4,8 \text{ нм}$ ) и  $3^2P-9^1S$  ( $\lambda = 442,3/2,0 \text{ нм}$ ). Верхний уровень первого из них лежит на 0,046 эв выше метастабильного уровня ртути  $6^3P_0$ , а второй на 0,021 эв выше уровня ртути  $6^3P_1$ . Усиление этих дублетов натрия за счет ударов 2-го рода с возбужденными атомами ртути неоднократно наблюдалось и раньше, как при сенсибилизированной флуоресценции, так и в газоразрядной плазме. Однако новое, что дают описываемые опыты, заключается в возможности более непосредственно проследить, с какого именно уровня ртути на какой уровень натрия переносится энергия. Достигается это путем наблюдения зависимости яркости линий натрия от скорости электронов в возбуждающем пучке. В чистых парах натрия эта зависимость выражается обычной функцией возбуждения линий натрия. В условиях описанного опыта оказалось, что эта зависимость для усиливаемых линий натрия совпадает с зависимостью, характерной для близлежащего уровня ртути. На рис. I сплошная кривая изображает функцию возбуждения уровня ртути  $6^3P_1$ , определенную по линии  $\text{HgI}, \lambda 253,7 \text{ нм}$  в чистых парах ртути; пунктирная кривая — оптическую функцию возбуждения дублета натрия  $3^2P-9^1S$ .

λ 442,3/2,0 нм, полученнюю при усилении этого дублета в смеси паров натрия и ртути, возбуждаемой электронным пучком. Как видно, обе кривые практически совпадают.

Легко показать, что отношение  $\frac{\Delta I^{(6)}}{I^{(6)}}$ , где  $I^{(6)}$  - яркость, определенная в чистом газе  $B$ , а  $\Delta I^{(6)}$  - увеличение яркости при добавлении газа  $a$  (оба измерения должны быть проведены при одинаковых концентрациях и скорости электронов в пучке), определяется равенством:

$$\frac{\Delta I^{(6)}}{I^{(6)}} = \frac{N_a Q_e Q_{II}^{(a)} - Q_{II}^{(a)} \bar{v} \tau^{(a)}}{Q_e^{(6)}}, \quad (5)$$

где  $Q_e^{(a)}$  и  $Q_e^{(6)}$  - эффективные сечения электронного возбуждения соответствующих уровней атомов  $a$  и  $B$ ,  $Q_{II}^{(a)}$  - эффективное сечение ударов 2-го рода между атомами  $a$  и  $B$ ,  $\bar{v}$  - средняя скорость их относительного движения,  $\tau^{(a)}$  - время жизни возбужденного состояния атома  $a$ . Это равенство позволяет рассчитать эффективные сечения ударов 2-го рода  $Q_{II}^{(a)}$ , так как  $Q_e^{(a)}$  и  $Q_e^{(6)}$  могут быть измерены в опытах с чистыми газами  $a$  и  $B$ , а время  $\tau^{(a)}$  - по затуханию послесвечения, возникающего при обрыве электронного пучка. Такой расчет, выполненный для столкновений атомов ртути в состоянии  $6^3P_1$  с нормальными атомами натрия, которые ведут к возбуждению уровня  $9^1S$  натрия, дал значение  $Q_{II} = 2,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , что хорошо согласуется со значением  $2,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , полученным Краулином методом сенсибилизированной флуоресценции [4].

Наряду с определением эффективных сечений ударов 2-го рода, описываемые опыты могут быть использованы для изучения электронного возбуждения таких уровней, которые затруднительно изучать обычными оптическими способами (метастабильные уровни или уровни, излучение с которых лежит в короткой ультрафиолетовой области). Способ применим в тех случаях, когда известно сечение ударов 2-го рода  $Q_{II}^{(a)}$  и сечение электронного возбуждения второго компонента смеси  $Q_e^{(a)}$  (см. формулу (5)). Так, Богданова и Марусин определили эффективное сечение электронного возбуждения метастабильного уровня ртути  $6^3P$  по возрастанию яркости линии натрия. Получено значение

$$Q_e(6^3P) = (0,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ при энергии возбуждения}$$

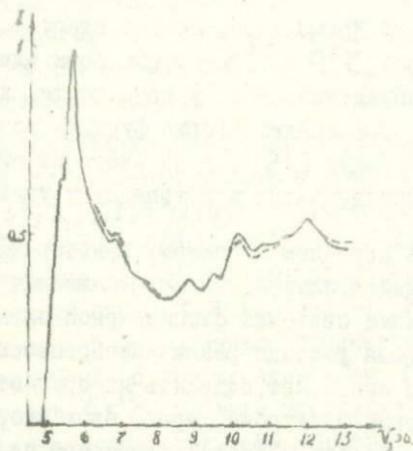


Рис.1 Функция возбуждения уровня ртути  $\delta^3P_1$ ; сплошная кривая —  $Hg I$  253,7 нм в чистых парах ртути; пунктирная — дублет  $NaI$  442,3/2,0 в смеси паров натрия и ртути.

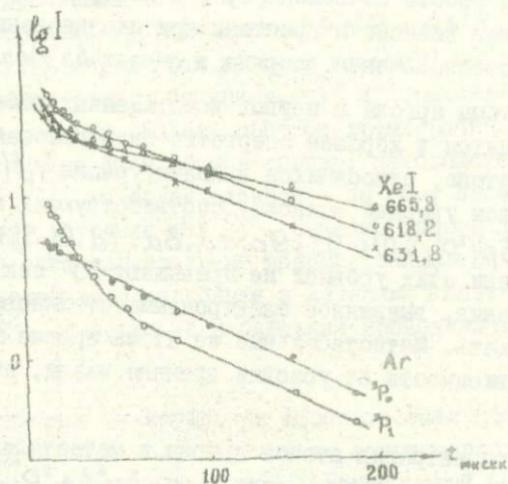


Рис.2 Кривые распада  ${}^3S_1$  и  ${}^3P_1$  — состояний аргона и затухания линий  $Xe I$  631,8; 618,2; 665,8 нм.

электронов 15 эв. Кроме того, по характеру зависимости яркости дублета натрия  $3^2P - 7^2S$  от скорости электронов выяснен вид функции возбуждения этого уровня ртути. Аналогично по свечению смеси  $\text{He} - \text{Ne}$  найдена форма функции возбуждения метастабильного уровня гелия  $2^1S$ , а по свечению смеси  $\text{Hg} - \text{Kr}$  и  $\text{Ar} - \text{Xe}$  — метастабильных и резонансных уровней  $\text{Kr}$  и  $\text{Ar}$ .

3. Теперь перейдем к опытам, в которых наблюдалось свечение распадающейся плазмы. Такие наблюдения имеют, по сравнению с наблюдениями свечения стационарной плазмы, то преимущество, что во время распада различные процессы затухают не одновременно. Это позволяет отделить их друг от друга. Так, относительно быстрые электроны теряют свою скорость за короткий промежуток времени ( $\sim 10^{-6}$  сек), благодаря чему в поздних стадиях послесвечения прямое электронное возбуждение атомов не играет роли. Наоборот, удары 2-го рода, если они связаны с наличием долгоживущих возбужденных состояний, проявляются длительное время ( $\sim 10^{-4}$  сек). Также длительно могут оказываться взаимодействия с медленными электронами. Остановимся прежде всего на работе Бочковой [5], в которой изучалось возбуждение атомов ксенона и криптона при столкновениях с атомами аргона в послесвечении разряда в смесях  $\text{Ar} - \text{Kr}$  и  $\text{Ar} - \text{Xe}$ .

Атомы аргона в первых возбужденных состояниях  $3p^5 4s^3 P_{0,1,2}$ ,  $^1P$  находятся в хорошем энергетическом резонансе с группой уровней криптона, относящихся к конфигурации  $4p^5 (^1P_1) 5p$  и большим числом уровней ксенона, соответствующих конфигурациям

$5p^5 (^4P_{3/2}), 10s, 9s, 9p, 9d, 8d, 7d, 6f, 5f$ . Радиационные времена жизни этих уровней не превышают  $10^{-7}$  сек и таким образом их свечение, вызванное электронными столкновениями, должно быстро затухать. Метастабильные же атомы аргона  $3p^5 4s ^3P_2$  и  $^3P_0$  имеют в зависимости от условий времени жизни, достигающие сотен мксек.

Концентрация атомов аргона в метастабильном состоянии  $3p^5 4s ^3P_1$  и излучающем состоянии  $3p^5 4s ^3P_0$  определялась после обрыва разряда по поглощению как функция времени с разрешением около 3 мксек. Заселенности возбужденных атомов криптона и ксенона находились по абсолютной яркости соответствующих спектральных линий с учетом реабсорбции. Так как вероятности для большей части переходов в ксеноне и криптоне неизвест-

ны, то концентрации возбужденных атомов  $N_K$  могли быть определены лишь с точностью до множителя  $A_{Ki}/\sum A_{Ki}$ , где  $A_{Ki}$  – вероятность перехода для данной линии, а  $\sum A_{Ki}$  сумма вероятностей всех возможных переходов с данного уровня  $K$ .

На рис.2 представлены изменения со временем заселенности  $4s^3P_1$  и  $4s^3P_0$  – уровней аргона и трех уровней ксенона  $8d[1/2]_1, 8d[3/2]_3, 8d[3/2]_4$ , последние определялись по яркости линий  $XeI$  665,8; 618,2 и 631,8 нм. Масштаб полулогарифмический. Как видно, для метастабильного уровня аргона  $4s^3P_0$  наблюдается медленный спад ( $\tau \approx 100$  мксек). Излучающий уровень  $4s^3P_1$  ведет себя иначе. Вначале происходит быстрый спад, а затем более медленный с тем же значением  $\tau$ , что и для метастабильного уровня  $4s^3P_0$ . Такое поведение уровня аргона  $4s^3P_1$  может быть объяснено следующим образом: вначале основную роль играют радиационные процессы (прямые и каскадные), затем распад следует за метастабильным уровнем  $4s^3P_0$ , что является следствием интенсивного "перемешивания" уровней  $4s^3P_1$  и  $4s^3P_0$  за счет столкновений с медленными электронами.

Кривые распада возбужденных атомов ксенона тоже характеризуются двумя временами  $\tau$ . Их энергии лежат примерно посередине между энергиями уровней аргона  $4s^3P_1$  и  $4s^3P_0$ . Следовательно, они могут возбуждаться за счет ударов 2-го рода с атомами аргона в обоих этих состояниях, что и отражается в наличии двух времен распада. Более короткое время распада соответствует возбуждению за счет атомов аргона, находящихся на излучающем уровне  $4s^3P_1$ , а более длинное – за счет атомов аргона в метастабильном состоянии  $4s^3P_0$ . Сечения ударов 2-го рода, рассчитанные по экспериментальным данным, оказались для обоих случаев приблизительно одинаковыми и лежащими в интервале  $(1 + 4) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ . Аналогичные наблюдения проведены для смеси  $Hg-Kr$  [6].

4. Существенные преимущества использования послесвечения плазмы по сравнению с использованием ее стационарного свечения были выявлены в работе Бочковой и Багрянцевой [7], посвященной изучению ударов 2-го рода между атомами ртути и цинка. Уровень ртути  $7^3S_1$  энергетически близок к уровням  $4^1D_2$  и  $4^3D$  цинка. Однако наблюдения переноса энергии от атомов ртути в состояния  $7^3S_1$  к атомам цинка в условиях стационар-

ного режима затруднены. Это вызвано тем, что в стационарном разряде относительные заселенности уровней цинка  $4^1D_1$  и  $4^3D_3$  одного порядка с заселеностями уровня  $7^3S_1$  ртути. В результате передачи энергии от атомов ртути к атомам цинка и наоборот, от цинка к ртути, происходят приблизительно с одинаковой вероятностью. Селективного усиления каких-либо линий не наблюдается.

В разбираемой работе использовалась тройная смесь  $\text{Zn-Hg-Kr}$ . В послесвечении долгоживущие состояния криптона  $5p^5 5s^2 P_1$  и  $^3P_1$  возбуждают при ударах 2-го рода уровни ртути  $8^3D_2$ ,  $9^1P_1$  и  $10^1P_1$  (рис.3). За счет каскадных переходов с этих уровней заселяется уровень ртути  $7^3S_1$ . Таким образом, во время распада плазмы достаточно долго ( $\tau = 100$  мксек) сохраняется относительно большая заселенность уровня ртути  $7^3S_1$ . В результате соударений атомов ртути в этом состоянии с нормальными атомами цинка происходит возбуждение уровней цинка  $4^1D_1$  и  $4^3D_3$ .

Переходу  $4^1D_2 \rightarrow 4^1P_1$  соответствует линия 636,237 нм, а переходам  $4^3D_3 \rightarrow 4^3P_2$  - шесть линий (334,596; 334,491; 334,551; 330,291; 330,256; 328,228 нм). Если считать, что возбуждение этих линий в послесвечении целиком происходит за счет ударов 2-го рода с возбужденными атомами ртути, то эффективные сечения ударов 2-го рода должны определяться равенством:

$$\bar{Q}_{II}^{(a,b)} = \frac{\int_{-\infty}^{(a)} \lambda A_{ki} \sum A_{ki}}{\int_{-\infty}^{(a)} \lambda A_{ki}^{(a)} N_i \frac{(b)}{v} \lambda}, \quad (6)$$

где индекс  $a$  относится к ртути, а индекс  $b$  - к цинку;  $\lambda$  - коэффициент, равный единице, если уровень цинка лежит ниже уровня ртути, и равный  $(1 + \frac{\Delta E}{kT}) e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ , если уровень цинка лежит на  $\Delta E$  выше уровня ртути; остальные обозначения имеют тот же смысл, что в формуле (5).

Расщепление триплетного уровня цинка  $4^3D_3$  настолько узко, что в условиях опыта оно оставалось не разрешенным. Поэтому можно было определить по формуле (6) эффективное сечение ударов 2-го рода лишь для суммы переходов на уровни

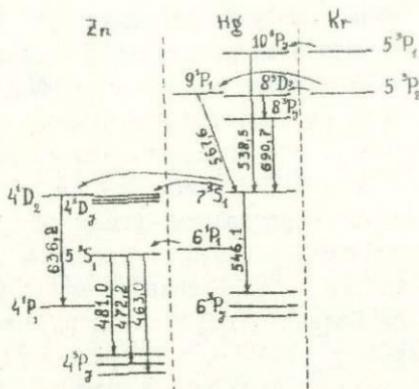


Рис.3 Относительное расположение энергетических уровней Kr, Hg, Zn.

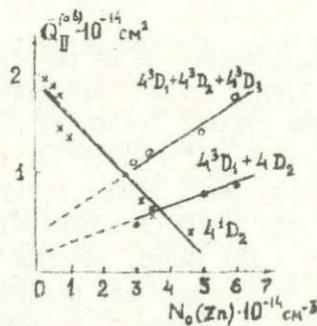


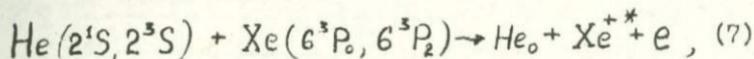
Рис.4 Зависимость измеренных значений эффективных сечений  $\overline{Q}_{\parallel}^{(a,b)}$  от концентрации нормальных атомов цинка.

$4^3D_1 + 4^3D_2$  и  $4^3D_1 + 4^3D_2 + 4^3D_3$ . Отдельно было определено эффективное сечение возбуждения одиночного уровня  $4^1D_2$ . Сечения возбуждения всех этих уровней  $\bar{Q}_{\text{eff}}$  оказались зависящими от концентрации нормальных атомов цинка  $N_o(Zn)$  (рис.4). Аналогичная зависимость наблюдается при изменении концентрации нормальных атомов  $K_r$ . Это означает, что не учтен какой-то вторичный процесс, вызывающий изменение заселенности уровней. Из рис.4 видно, что с возрастанием концентрации нормальных атомов цинка заселенность одиночного уровня  $4^1D_2$  линейно падает, а триплетных уровней  $4^3D_j$  - линейно возрастает. При малых концентрациях нормальных атомов цинка одиночный уровень  $4^1D_2$  заселен относительно сильнее, чем триплетные уровни. С возрастанием  $N_o(Zn)$  заселенности выравниваются. Сходный процесс выравнивания заселенностей уровней, соответствующих одному и тому же значению главного квантового числа, наблюдался и ранее для ряда других атомов [5,8]. Он может вызываться как столкновениями с нормальными атомами, так и с медленными электронами. В данном случае линейный характер зависимости  $\bar{Q}_{\text{eff}}^{(ab)}$  от  $N_o(Zn)$  показывает, что дело идет о столкновениях с нормальными атомами цинка. Сечение такого процесса велико и представляет собой величину порядка  $10^{-14} \text{ см}^2$ .

Зависимости, приведенные на рис.4, позволяют оценить для уровня  $4^1D_2$  нижнюю границу эффективного сечения ударов 2-го рода с атомами ртути в состоянии  $7^3S_1$ , а для суммы состояний  $4^3D_1 + 4^3D_2$  и  $4^3D_1 + 4^3D_2 + 4^3D_3$  - верхнюю границу. Эти величины соответственно равны:  $1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$  для уровня  $4^1D_2$ ;  $3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$  для суммы состояний  $4^3D_1 + 4^3D_2$  и  $4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$  для  $4^3D_1 + 4^3D_2 + 4^3D_3$ . Как видно, сечения велики. Результаты работы показывают, что исследование послесвечения газоразрядной плазмы дает возможность отделять основной изучаемый процесс от вторичных и приходить к более определенным выводам, чем те, которые удается получить, ограничиваясь наблюдением стационарного процесса.

5. Следующая работа, проводившаяся также с использованием послесвечения, на которой мы остановимся, - это работа Бочковой и Толмачева [9] по изучению столкновений двух возбужденных атомов (процесс (2)). Наблюдение велось на смеси  $\text{He} + \text{Xe}$ , на которой проходили столкновения метастабильных атомов ге-

лия в состоянии  $2^1S$  или  $2^3S$  с метастабильными атомами ксенона в состоянии  $5p^56s^3P_0$  или  $5p^56s^3P_2$ . Суммарная энергия обоих метастабильных атомов больше энергии ионизации атома ксенона, поэтому в результате столкновения возникает возбужденный ион ксенона  $Xe^{+*}$  по схеме:



где  $He_o$  означает нормальный атом гелия.

Исследования проводились в послесвечении газоразрядной плазмы в смеси гелия с ксеноном. Суммарное давление смеси 2,5-4,0 тора; концентрация ксенона не превышала 0,2%. Увеличение концентрации ксенона приводило к разрушению метастабильных атомов гелия вследствие реакции Пеннинга и ослаблению процесса (7). После обрыва разрядного тока через трубку наблюдалось излучение линий ионизованного ксенона. Измерение яркостей этих линий осуществлялось с помощью ФЭУ, работавшего в режиме счета фотонов, методом задержанных совпадений. На рис.5 приведена часть уровней  $Xe\text{II}$  и отмечены энергии, соответствующие сумме энергий возбужденных атомов  $He(2^1S) + Xe(6^3P_2)$ ;  $He(2^1S) + Xe(6^3P_0)$ ;  $He(2^3S) + Xe(6^3P_0)$ ;  $He(2^3S) + Xe(6^3P_2)$ .

Столкновение двух метастабильных атомов, проходящее по схеме (2), сопровождается появлением третьей частицы - электрона. Освобождающийся электрон может унести значительную часть энергии, поэтому, в отличие от ударов 2-го рода (схема (2)), могут возникнуть состояния иона  $Xe^{+*}$  с энергиями, заметно отличающимися от суммы энергий возбуждения сталкивающихся атомов. Таким образом, можно ожидать заселения всех уровней  $Xe\text{II}$ , лежащих ниже пунктирных линий на рис.5. Действительно, наблюдалось свечение группы линий  $Xe\text{II}$ , для которых исходными являлись уровни  $6p^54P_3, 4D_1; 7s^24P_1, 6d^4D_3, 4F_3$ . Эти линии обнаруживали время затухания, совпадающее со временем распада метастабильных атомов гелия  $2^1S$  и  $2^3S$  и ксенона  $6^3P_0$  и  $6^3P_2$  (рис.6). На том же рисунке приведено для сравнения изменение со временем яркости линии  $Xe\text{I}$  467,1 нм. Ее время затухания составляет несколько микросекунд. Эти экспериментальные данные служат подтверждением того, что свечение линий ксенона возникает в результате реакции (7).

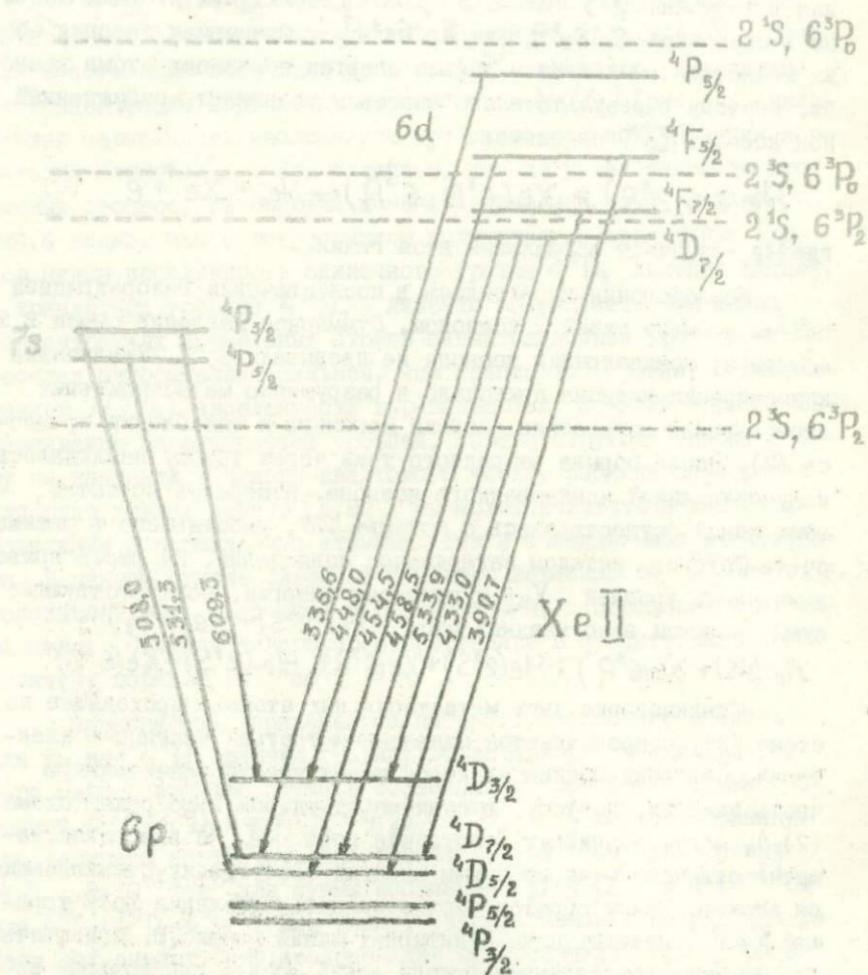


Рис.5 Схема уровней Xe II и расположение метастабильных уровней He I,  $2^1S$ ,  $2^3S + Xe I$ ,  $6^3P_1, 6^3P_2$  (пунктирные линии).

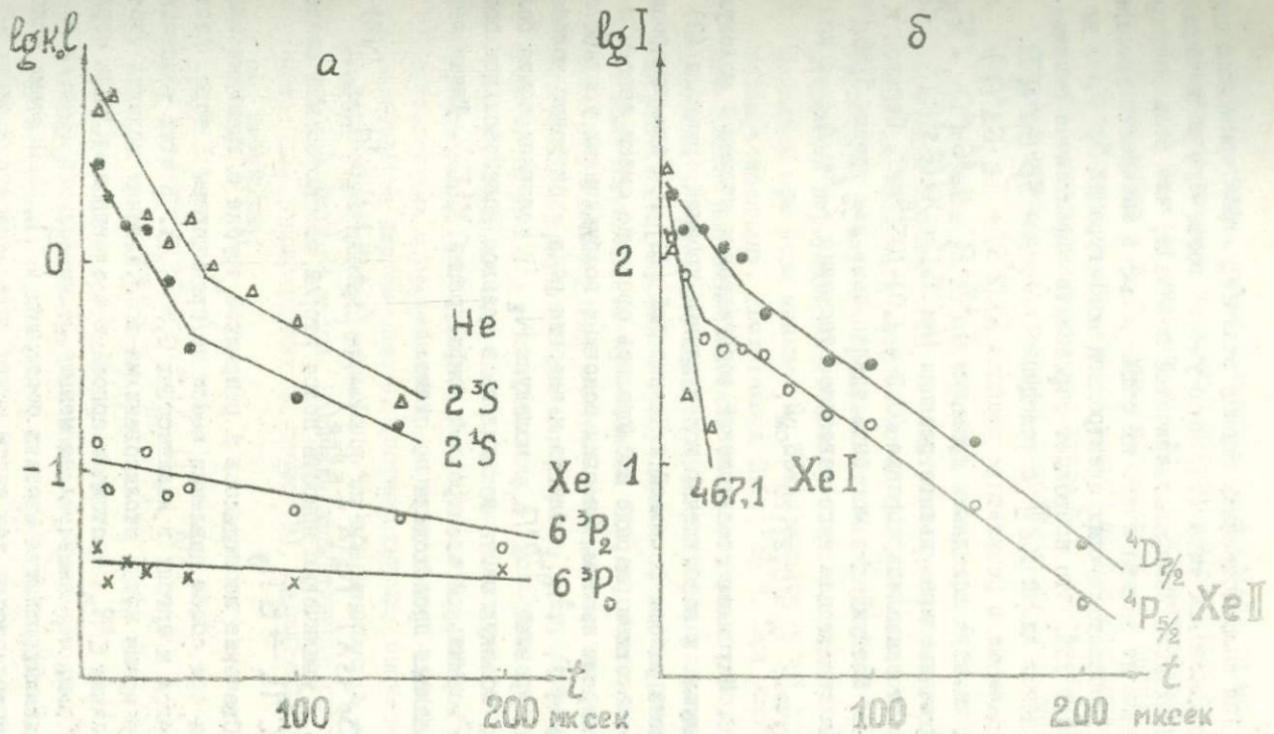
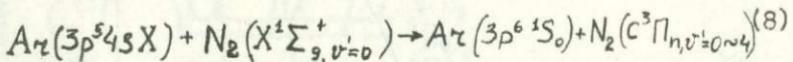


Рис.6 Кривые распада метастабильных состояний гелия и ксенона и затухания линий  $Xe\text{II}$  и  $Xe\text{I}$ .

Для количественных оценок величин, характеризующих парные столкновения типа (7), надо учесть возможную роль каскадных переходов. Измерения яркостей показали, что роль каскадных переходов не велика и что их общий вклад в заселение уровней  $Xe\text{II}$ , соответствующих электронной конфигурации  $5p^4 6p$ , не превышает 25%. Это позволяет определить эффективные сечения возбуждения линий  $Xe\text{II}$  с исходными уровнями  $5p^4 6p^4 P_1^4 D_2$ , возбуждаемыми в результате реакции  $\text{He}(2^3S) + Xe(6s^3P_2)$  и группы линий с исходными уровнями  $5p^4 7s^4 P_1$ ,  $5p^4 6d^4 D_{7/2}^4 F_{5/2}$ , возбуждаемыми в результате реакции  $\text{He}(2^1S) + Xe(6s^3P_2)$ . Сечения эти оказались порядка  $(0,2 + 2,0) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Переход к сечениям возбуждения мог быть сделан лишь для уровня  $5p^4 6d^4 F_{5/2}$ , так как только для него известно отношение  $\sum A_{ki}/A_{ki}$ ; для него получено  $Q = 0,27 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

6. Изучению столкновений возбужденных атомов с молекулами, ведущих к возбуждению молекулярных уровней (реакция (3)), посвящена работа Бочковой и Чернышевой [10]. В стационарном высокочастотном разряде наблюдалось свечение смеси аргона с молекулярным азотом. Энергия основных возбужденных уровней аргона  $3p^5 4s^1 P_1$ ,  $3P_{0,1,2}$  близка к энергии ряда электронно-колебательных уровней  $C^3\Pi_{h,v}$  молекулы  $N_2$ . В условиях опыта большинство молекул азота находилось в нулевом колебательном состоянии нормальной электронной конфигурации  $X^1\Sigma_g^+$ . Таким образом, реакция происходила по схеме:



и вела к увеличению яркости полос второй положительной системы азота  $C^3\Pi_h \rightarrow B^3\Pi_g$ .

Свечение наблюдалось в разрядной трубке с внешними электродами при общем давлении смеси не превышающем 1 тора. Азот добавлялся к аргону в количествах 0,5–2,0%. В этих условиях среднее время между столкновениями возбужденных молекул азота в состоянии  $C^3\Pi_h$  с атомами аргона и с электронами было порядка  $10^{-6}$  сек, что значительно меньше радиационного времени жизни возбужденных молекул азота в состоянии  $C^3\Pi_h$ . Поэтому условие стационарности для азота может быть записано в виде:

$$\Delta Ne + \Delta N_{\text{II}} = N_{v'}^* A_{v'}, \quad (9)$$

где  $\Delta N_e$  - число актов электронного возбуждения молекулы азота в единицу времени в единице объема,  $\Delta N_{\text{II}}$  - число актов ее возбуждения за счет реакции (8),  $N_{\nu^*}$  - концентрация возбужденных молекул азота и  $A_{\nu'}$  - суммарная вероятность спонтанных переходов с данного молекулярного уровня на все ниже лежащие. Концентрация возбужденных молекул азота  $N_{\nu^*}$  определялась по интегральной яркости молекулярных полос  $N_2$ , наблюдавшихся в свечении.

Методом зондов измерялись концентрация электронов в газоразрядной плазме  $N_e$  и электронная температура  $T_e$ . За счет изменения мощности разряда можно было менять концентрацию электронов  $N_e$  в широких пределах от  $8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация возбужденных атомов аргона в состояниях  $3p^5 4s^1 P_1, 3P_J$  менялась при этом меньше, но представляла собой относительно большую величину, достигающую  $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Эти экспериментальные данные позволили оценить роль электронных возбуждений  $\Delta N_e$ , входящих в уравнение баланса (9). Для молекулярных уровней  $N_2$ , энергетически близких к возбужденным уровням аргона ( $\Delta E$  мало), их доля оказалась не превышающей 20% от общего числа возбуждений. Это значение надо считать завышенным, так как расчет производился в предположении максвеллова распределения электронов по скоростям, в то время как в условиях опыта следовало ожидать снижения количества быстрых электронов по отношению к равновесному [12]. Опыты показали, что в смеси  $Ar + N_2$  в соответствии с проведенными оценками яркости полос второй положительной системы азота, соответствующих значениям  $\nu' = 0, 1, 2, 3, 4$ , значительно усиливались по сравнению с их яркостями при свечении чистого азота. Величина эффективного сечения ударов 2-го рода, происходящих по схеме (8), определялась на основании равенства:

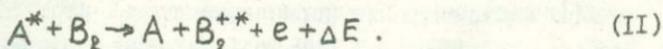
$$\frac{\Delta N_{\nu'}^* A_{\nu'}}{N_0 \bar{v}} = \sum_i Q_{\nu' i}^{\text{II}} N_i, \quad (10)$$

где  $N_0$  - концентрация нормальных атомов азота,  $N_i$  - концентрация атомов аргона в  $i$ -ом возбужденном состоянии,  $\bar{v}$  - среднее значение относительной скорости сталкивающихся частиц.

Измерения зависимости концентраций  $N_{v'}^*$  и  $N_i$  от концентрации электронов  $N_e$  показали, что молекулярный уровень  $C^3\Pi_{u,v=4}$  заселяется преимущественно за счет столкновений с атомами аргона в состоянии  $4s^1P_1$ , а уровень  $C^3\Pi_{u=0}$  — за счет столкновений с атомами аргона в состояниях  $4s^3P_1$  и  $3P_2$ . Записывая условия (IO) для различных значений  $N_e$ , можно получить систему уравнений, решение которой позволяет раздельно получить значения эффективных сечений  $Q_v^i$  для  $v'$  от 0 до 4. Они лежат в пределах от  $0,1 \cdot 10^{-16}$  до  $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  в зависимости от значений  $v'$  и  $i$ .

Интересно отметить, что возбуждение молекулярных уровней азота при столкновениях с возбужденными атомами аргона происходит при разностях энергий, достигающих значений  $\Delta E = 0,3 - 0,5$  эв. При этом, если энергия возбуждения атома аргона больше энергии возбуждения  $N_2$ , соударение должно сопровождаться увеличением кинетической энергии разлетающихся частиц и увеличением энергии вращения молекулы. Последнее должно вести к усилению вращательной структуры полос. Этот эффект действительно наблюдался для полос  $N_2$  с  $v' = 0,1, 2$ . В верхней части рисунка 7 приведены записи распределения яркостей в полосах азота при свечении чистого азота, в нижней — при свечении смеси  $A_r + N_2$  (содержание азота ~ 2%). Как видно, для полос  $N_2$  ( $\lambda = 405,9$  и  $399,8$  нм) наблюдается значительное усиление ротационной структуры. Для молекулярного уровня  $v' = 4$ , который лежит на  $0,15$  эв выше уровня аргона  $4s^1P_1$ , имеет место ослабление вращательной структуры полосы. Таким образом, весь полученный экспериментальный материал подтверждает большую роль реакции типа (8) в свечении смеси молекулярных газов с одноатомными инертными газами.

В тех случаях, когда энергия возбуждения инертного газа превышает энергию ионизации молекулы, в результате столкновения возникает положительный молекулярный ион и свободный электрон (реакция Пеннигга). Эта реакция может сопровождаться одновременным возбуждением молекулы, т.е. протекать по схеме:



Процесс такого рода наблюдался при свечении в высокочастотном разряде смеси азота с гелием. Он вел к усилению первой отрицательной системы полос  $N_2^+$ . Возбуждение молекулярных

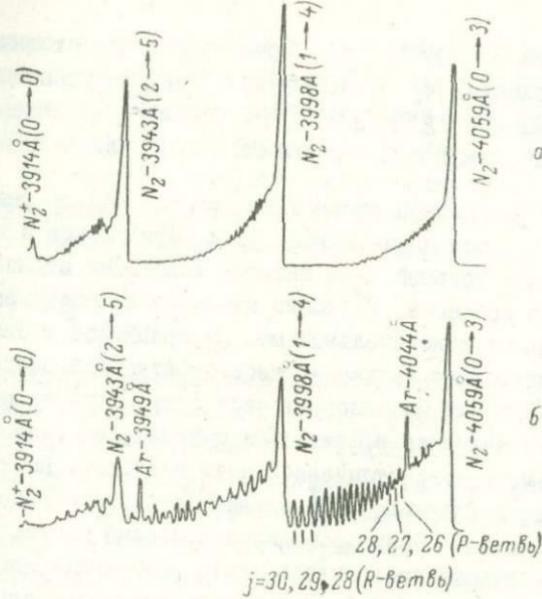


Рис.7 Вращательная структура 2-ой положительной системы полос  $N_2$  : а) чистый азот; б) смесь азота с аргоном.

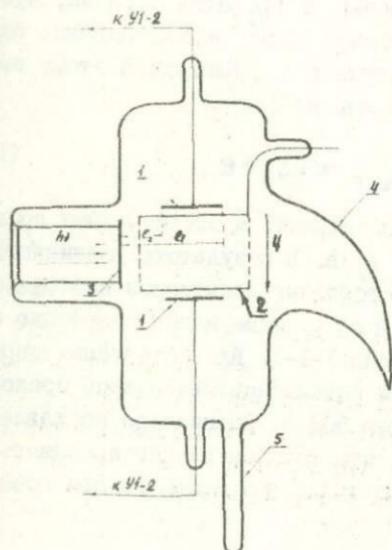
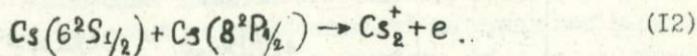


Рис.8 Сосуд для наблюдения ассоциативной ионизации в парах цезия: 1 - коллектор электронного тока, 2 - сетчатый электрод, 3 - окно для освещения паров цезия, 4 - световая ловушка, 5 - отросток с цезием.

уровней  $N_2 + B^2 \Sigma_{u,v}^+$ , происходило при столкновении нейтральной молекулы  $N_2^+$  в состоянии  $X^1 \Sigma_{g,v'=0}$  с атомами гелия в состояниях  $2^3S$ ,  $2^3S$ ,  $2^4P$ ,  $2^3P$ . Эффективные сечения таких столкновений лежат в интервале от  $1 \cdot 10^{-17}$  до  $8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

7. Наконец рассмотрим процесс (4), в результате которого возможно появление в газе (или паре) ионов и при сообщении энергии, меньшей чем энергия ионизации атомов. В результате такого процесса, носящего название ассоциативной ионизации, возникает положительный молекулярный ион и свободный электрон. Ассоциативная ионизация неоднократно наблюдалась раньше в парамах щелочных металлов, в частности, в парах цезия [11, 12]. Однако значения эффективных сечений, получаемые различными авторами, сильно отличались друг от друга. Поэтому в работе Ключарева и Рязанова [13] сделана попытка определить сечение более надежно. Опыт проводился с парами цезия, в которых возбуждение атомов проводилось чисто оптическим способом. Сосуд (рис.8), содержащий пары цезия, освещался светом от гелиевой лампы. С помощью фильтра выделялась линия гелия 388,8 нм, которая совпадает по длине волн с линией цезия  $6^2S_{1/2} - 8^2P_{1/2}$ . Таким образом, в сосуде атомы цезия переходили в возбужденное состояние  $8^2P_{1/2}$ . Энергия уровня  $8^2P_{1/2}$  равна 3,13 эВ, что на 0,74 эВ ниже потенциала ионизации атома цезия. Однако, она выше потенциала ионизации молекулы  $Cs_2$ . Благодаря этому оказывается возможным процесс, идущий по схеме:



В сосуд были введены электроды, между которыми прикладывалась разность потенциалов в 2 в. В результате возникновения молекулярных ионов цезия и свободных электронов наблюдался ток на коллектор, сила которого измерялась с помощью электрометрического усилителя типа У-1-2. Для подавления термо- и фотоэлектронов с поверхности катода использовалось продольное магнитное поле напряженностью 500 э. Специально поставленные контрольные опыты показали, что фототок не мог превышать нескольких процентов от общего тока, возникавшего при освещении паров цезия.

Мощность светового потока от гелиевой лампы измерялась калиброванным приемником излучения. В результате измерений было найдено, что имеет место линейная зависимость между током на коллектор и мощностью возбуждающего излучения. Это позволяет считать, что число электронов, возникающих в единице объема в единицу времени, равно числу поглощенных фотонов  $\Delta n$ . Тогда искомое сечение  $\bar{Q}$  определяется равенством:

$$\bar{Q} = \alpha \frac{A_i}{N_0 \Delta n \bar{v}} , \quad (13)$$

где  $A$  - суммарное значение вероятности спонтанных переходов с уровня цезия  $8^2P_{1/2}$  на все нижележащие уровни,  $N_0$  - концентрация нормальных атомов цезия,  $\bar{v}$  - средняя скорость их теплового движения,  $\alpha$  - числовой коэффициент. Расчеты дали значение  $\bar{Q} = (3,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ . Погрешность, составляющая около 30%, в основном определяется погрешностью при оценке концентрации нормальных атомов цезия  $N_0$  и погрешностью калибровки приемника излучения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О.П.Бочкива и С.Э.Фриш. Спектроскопия газоразрядной плазмы, стр.319, Изд. "Наука", 1970.
2. Сенсибилизированная флуоресценция смеси паров металлов. Рига, сб. I, 1968; сб. II, 1969.
3. И.П.Богданова и В.Д.Марусин. Оптика и спектр., 26, 154, 1969; 31, 339, 1971.
4. Э.К.Краулинг. Оптика и спектр., 17, 464, 1964.
5. О.П.Бочкива. Оптика и спектр., 28, 173, 1970.
6. О.П.Бочкива и Ю.А.Толмачев. Оптика и спектр., 25, 342, 1968; О.П.Бочкива. Оптика и спектр., 25, 815, 1968.
7. О.П.Бочкива и Е.А.Багрянцева. Оптика и спектр., 28, 431, 1970.
8. И.В.Подмошенский и Е.Н.Павловская. Оптика и спектр., 23, 873, 1967.
9. О.П.Бочкива и Ю.А.Толмачев. Оптика и спектр., в печати.
- IO. О.П.Бочкива и Н.В.Чернышева. Оптика и спектр., 31, 677, 1971.
- II. Н.А.Воробьева, Ю.М.Каган и В.М.Миленин. ЖТФ, 34, 2079, 1964.
12. F.L.Mohler, C.Boeckner. J. Res. Nat. Bur. Standards, 51, 1930; I.Lee, B.H.Menan. J. Chem. Phys., 42, 2893, 1970; J.Ono, I.Kayaue, T.Tanaka. J. Chem. Phys., 52, 5969, 1970.
13. А.Н.Ключарев и Н.С.Рязанов. Оптика и спектр., 31, 347, 1971.  
А.Н.Ключарев, Н.С.Рязанов и С.Э.Фриш. Доклады на X Международной конференции по ионизации газов. Оксфорд, 1971.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ  
И ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

1. Теория уширения спектральных линий изучает влияние межмолекулярных (межатомных) столкновений на процессы взаимодействия вещества с падающим на него излучением: поглощение, вынужденное испускание, комбинационное рассеяние электромагнитных волн. Основой теории является информация, полученная из измерений контура спектральных линий. Эта информация позволяет судить о динамике столкновений и межмолекулярных силах, выявить зависимость взаимодействия от внутренних координат молекул (атомов): вращательных, колебательных, электронных.

Доклад посвящен изучению формы линий веществ, находящихся в газовой фазе, и состоит из двух частей. В первой части рассматривается форма линии вблизи резонансной частоты, формулируется задача в рамках ударной теории, отмечаются основные направления исследований, особое внимание уделено различной записи уравнения для функции корреляции. Во второй части разбирается теория формы далеких крыльев спектральных линий, а также возможность изучения межмолекулярных взаимодействий на основе измерений формы крыльев полос поглощения.

Форма линии вблизи резонансной частоты

2. Рассмотрим газ, как систему  $N$  электрических диполей  $M_A$  ( $A=1,2,\dots,N$ ) , взаимодействующих с падающим полем  $(E=E_\omega \exp[i(\omega t + \vec{R}\vec{r})])$  , включая в гамильтониан задачи возмущения за счет взаимодействия молекул. Тогда мнимая часть диэлектрической восприимчивости ( $\chi'$ ) в линейном приближении

$$\vec{P}_\omega = (\chi' + i\chi'') \vec{E}_\omega; \quad |\vec{E}_\omega| \rightarrow 0 \quad (1)$$

будет определять поглощенную энергию

$$I(\omega) = \frac{2\pi\omega}{\hbar c} \chi'' \sim \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{-i\omega\tau} \Phi(\tau) d\tau. \quad (2)$$

В этом случае для функции корреляции в наиболее общем виде можно записать:

$$\Phi(\tau) = \text{Tr}_N \left\{ S_N M_c(0) \sum_{d=1}^N M_d(\tau) \exp[i\vec{R}(\vec{r}_d(\tau) - \vec{r}_c(0))] \right\}. \quad (3)$$

Существенно, что штур в (3) берется в  $N$  молекулярном пространстве с матрицей плотности  $S_N$ .

В большинстве современных теорий пренебрегается корреляциями дипольных моментов различных молекул ( $c \neq d$ ), учитывается лишь бинарные взаимодействия, что справедливо, когда средняя длина свободного пробега ( $\bar{l}$ ) много больше эффективного диаметра столкновений ( $R_a$ ):

$$\bar{l} \gg R_a. \quad (4)$$

Экспонента в (3) учитывает влияние столкновений на трансляционные степени свободы. Значительный класс задач позволяет не учитывать этот фактор уширения, что, как видно из (3), справедливо в случае

$$\bar{l} \ll c/\omega. \quad (5)$$

Будем считать, что для матричных элементов оператора дипольного момента  $M(\tau)$  справедливо следующее соотношение:

$$M_{\alpha\beta}(\tau) = M_{\alpha\beta}(0) F_{\alpha\beta}(\tau), \quad (6)$$

где  $F_{\alpha\beta}(\tau)$  — некоторая скалярная функция; ее также будем называть функцией корреляции, так как именно она определяет временную зависимость  $\Phi(\tau)$ .

Предполагая столкновения случайными и независимыми, то есть полагая время столкновения ( $\tau_c$ ) много меньше времени между столкновениями ( $\tau_o$ )

$$\tau_c \ll \tau_o, \quad (7)$$

для  $F(\tau)$  легко получить уравнение

$$\frac{d}{d\tau} F(\tau) = (i\omega_{\alpha\beta}\tau - \gamma + i\delta) F(\tau) \quad (8)$$

с решением

$$F(\tau) = \exp\left\{-[\gamma + i(\omega_{\alpha\beta} + \delta)]\tau\right\}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (2), получаем контур Ван-Флека-Вейскопфа

$$I_{\alpha\beta}(\omega) \sim \frac{\gamma}{(\omega - \omega_{\alpha\beta} - \delta)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma}{(\omega + \omega_{\alpha\beta} + \delta)^2 + \gamma^2}, \quad (10)$$

который переходит в дисперсионный (оптическая область), когда можно пренебречь вторым нерезонансным членом. В (10) сдвиг линии ( $\delta$ ) и полуширина ( $\gamma$ ) прямо пропорциональны концентрации частиц.

Описанный метод получения выражения (10) охватывает три эффекта межмолекулярных столкновений, влияющих на время жизни молекулярных состояний: а) сдвиг фазы колебаний; б) амплитудная модуляция; в) переориентация молекулы.

Перечисленные эффекты лежат в основе всех современных квантово-механических ударных теорий, в развитие которых внесли вклад Андерсон [1], впервые применивший технику матрицы рассеяния, Баранже [2], Колб и Грим [3], Собельман [4], давшие полностью квантово-механическое описание процессов уширения и оценившие границы применимости теории. Гордон [5] показал необходимость учета в оптической области спектра механизма уширения, связанного с переориентацией молекулы.

3. Дальнейшее усовершенствование теории связано с выходом за рамки указанных выше допущений.

Первое из них касается интенсивностей полей, индуцирующих переходы в молекуле. Ограничение сверху напряженностей рассматриваемых полей необходимо для того, чтобы при исследовании формы линии отвлечься от эффектов насыщения и работать в рамках однофотонного поглощения.

Следующие два приближения касаются бинарности взаимодействий и влияния межмолекулярных столкновений на поступательное движение молекулы. Как видно из условий (4) и (5), допущения ограничивают область применимости теории оп-

диапазоном давлений и температур:

$$\lambda(\text{мкм}) \gg 6 \cdot 10^{-2} \frac{T}{300P} \gg 2 \cdot 10^{-5},$$

$$\bar{r}(1\text{атм}, 300^\circ\text{K}) \approx 6 \cdot 10^6 \text{ см}; \quad R_a \approx 2 \cdot 10^7 \text{ см}.$$

Из приведенных оценок видно, что в области высоких температур и при давлениях ниже (порядка) 0,1 атм необходимо учитывать эффект Допплера и корреляции между этим эффектом и влиянием столкновений на внутренние степени свободы. К настоящему времени этим вопросам посвящена обширная литература [6], однако, как правило, результаты работ являются частными случаями более общей теории Раутмана и Собельмана [7].

Область низких давлений представляет значительный интерес, поскольку до сих пор нет однозначной интерпретации полученных в экспериментах нелинейных зависимостей ширин и сдвигов линий от давления [8] и абсолютных значений ширин линий [9]. Здесь речь идет не только о корректности численного расчета ширин линий, но и об учете новых эффектов, приводящих в общем случае к изменению формы линии (10). Эти вопросы затронуты в работах [10-13], в которых рассматривается многочастичная теория уширения давлением с использованием функций Грина и диаграммной техники [14]. С ними связаны также работы Казанцева [15], Вдовина и Галицкого [16]. В работе Алексеева, Виноградова, Собельмана [17] введен макроскопический подход к рассмотрению уширения линий. Все эти теории в области давлений и температур, определяемых условиями (4), (5), дают результаты, подобные теории Андерсона [1].

В области высоких давлений состояние теории формы линии трудно признать удовлетворительным. Большие математические трудности, связанные с расчетом диаграмм многочастичных взаимодействий, не позволяют провести количественные расчеты.

В связи с теориями многочастичных взаимодействий необходимо назвать теорию Росса [18], в которой рассматриваются высокие давления и даются сериальные формулы, учитывающие иерархию членов от различных порядков взаимодействий, вносящих вклад как в уширение линии, так и в другие коллективные эффек-

ты. При исследовании формы линий использовались также методы статистической механики [19].

Особый интерес представляет допущение, связанное с постулированием соотношения (6) для матричных элементов дипольного момента, поскольку, как будет видно из дальнейшего, (6) может не иметь места и в области справедливости (4), (5), а следовательно, связанные с этим эффекты могут проявляться во всем диапазоне давлений и температур.

4. Первый эффект, связанный с соотношением (6), имеет место в далекой инфракрасной области. В работе [20] показано, что в том случае, когда частота столкновений  $\theta = 1/\tau_0$ , сравнивая с частотами колебаний ( $\omega_{d\beta}$ ), взаимодействие молекул приводит к следующему уравнению для функции корреляции:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} F(\tau) \\ F^*(\tau) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\omega_{d\beta} + i\delta - \gamma & \theta \\ \theta & -i\omega_{d\beta} - i\delta - \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F(\tau) \\ F^*(\tau) \end{pmatrix},$$

Подставляя решения этого уравнения в (2), получаем следующее выражение для формы линии:

$$I_{d\beta}(\omega) \sim \frac{2(\gamma - \theta)\omega^2 + 2(\gamma + \theta)[(\omega_{d\beta} + \delta)^2 + \gamma^2 - \theta^2]}{[\omega^2 - (\omega_{d\beta} + \delta)^2 - \gamma^2 + \theta^2]^2 + 4\omega^2\gamma^2}; \quad (II)$$

$$\omega_{d\beta} \approx \theta = 1/\tau_0 \approx 0 \sqrt{\frac{T}{300}} \cdot 1 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1};$$

$$1/\tau_0 (1 \text{ атм}, 300^\circ \text{K}) \approx 10^{10} \text{ сек}^{-1} \quad (I2)$$

Как следует из (I2), для спектральных линий с  $\omega_{d\beta} < 1 \text{ см}^{-1}$  при обычных давлениях и для линии с  $\omega_{d\beta} > 1 \text{ см}^{-1}$  при повышенных давлениях форма линии значительно отличается от формы Ван-Флека-Вейскопфа (IO).

В случае

$$1/\tau_0 \ll \omega_{d\beta} \quad (I3)$$

распределение (II) переходит в (I0).

В противоположном случае

$$1/\tau_0 \gg \omega_{\alpha\beta} \quad (14)$$

из (II) следует Дебаевское распределение интенсивности

$$I_{\alpha\beta}(\omega) \sim \frac{2(\gamma-\theta)}{\omega^2 + (\gamma-\theta)^2}$$

с шириной, меньшей на величину ширины линии, даваемой дисперсионным выражением.

Именно рассмотренным выше эффектом были интерпретированы аномалии в инверсионном спектре аммиака около  $0,8 \text{ см}^{-1}$  [21], где выявлены нелинейная зависимость сдвига центра линии и уменьшение полуширины с увеличением давления. Подобные результаты были получены также Бурштейном, Никитиным [22], которые, исследуя линии  $\lambda$ -удвоения и используя аппарат марковских процессов, показали, что при пониженных давлениях контур, аналогичный (II), распадается на дисперсионный и дебаевский контуры, а при повышенных давлениях дает дебаевское распределение с уменьшенной шириной. Заметим, что в [22] рассматривался только механизм уширения, связанный с переориентацией молекулы.

Второй эффект обусловлен перекрыванием спектральных линий. Задача об учете перекрытия была поставлена в работах Баранжера [2], Колба и Грина [3], Вайнштейна и Собельмана [23]. К настоящему времени имеется ряд работ, посвященных этому вопросу (например, [24, 25]).

В общем случае выражение для матричных элементов необходимо записать в виде

$$M_{\alpha\beta}(\tau) = \sum_{\alpha'\beta'} M_{\alpha'\beta'}(0) F_{\alpha'\beta'}^{(\alpha\beta)}(\tau), \quad (15)$$

из которого следует (5), когда в (15) учитываются только диагональные члены. В учете недиагональных элементов функции корреляции и стоит эффект перекрытия линий.

Согласно Алексееву и Собельману [25], в рамках допущений, перечисленных выше, для функции, дающей спектральное распределение функции корреляции

$$F_{\alpha' \beta'}^{(\alpha \beta)}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} F_{\alpha' \beta'}^{(\alpha \beta)}(t) dt , \quad (16)$$

можно получить систему линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{\alpha'' \beta''} G_{\alpha' \beta'; \alpha'' \beta''}(\omega, \omega_{\alpha \beta}) F_{\alpha'' \beta''}^{(\alpha \beta)}(\omega) = \delta_{\alpha' \alpha} \delta_{\beta' \beta} , \quad (17)$$

где вид  $G_{\alpha' \beta'; \alpha'' \beta''}(\omega, \omega_{\alpha \beta})$  определяется матрицей рассеяния. Решение системы уравнений (17) не связано с принципиальными трудностями. В случае перекрывания двух спектральных линий и в определенных предположениях относительно структуры матрицы рассеяния распределение интенсивности имеет вид:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{(S_1 \gamma_1 + S_2 \gamma_2) |(\omega - \omega_1) M_1 - (\omega - \omega_2) M_2|^2}{[(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)]^2 + [\gamma_1(\omega - \omega_1) + \gamma_2(\omega - \omega_2)]^2} . \quad (18)$$

Когда линии не перекрываются ( $\gamma_{1,2} \ll |\omega_1 - \omega_2|/2$ ), (18) разбивается на два слагаемых, и каждая из линий описывается дисперсионным контуром (оптическая область). В случае сильного перекрывания ( $\gamma_{1,2} \gg |\omega_1 - \omega_2|/2$ ,  $[\gamma_0(1_{\text{атм}}, 300^\circ K)]^2 \gg |\omega_1 - \omega_2|/2$ )

обе компоненты проявляются в спектре как одна линия с дисперсионным контуром, в котором интегральная интенсивность является сложной функцией дипольных моментов и констант затухания:

$$S = \frac{(S_1 \gamma_1 + S_2 \gamma_2) |\gamma_2 M_1 + \gamma_1 M_2|^2}{2 \gamma_1 \gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_2)} .$$

Полуширина линии обратно пропорциональна концентрации частиц:

$$\gamma = \frac{\gamma_2 \gamma_2 (\omega_1 - \omega_2)^2}{\gamma_1 + \gamma_2} \sim \frac{1}{N} . \quad (19)$$

5. Перечисленные выше ситуации, при которых несправедливо соотношение (5), необходимо дополнить случаем уширения спектральных линий, образованных переходами между состояниями, в которых велико взаимодействие внутримолекулярных движений.

В работе [26] было показано, что соотношение (5) выполняется лишь в том случае, когда волновая функция колебательно-вращательного состояния представляется в виде произведения колебательной и вращательной функций. Действительно, не учитывая переориентацию молекулы, (5) можно переписать в виде

$$\langle vjm | M(\tau) v'j'm' \rangle = \sum_{n=+, -, z} A_n^{(jj')} M_n^{(vv')}(\tau),$$

$$\alpha: vjm; \beta: v'j'm';$$

где

$$M_{\pm}^{(vv')}(\tau) = (M_x^{(vv')} \pm i M_y^{(vv')}) F_{\pm}^{(vv')}(\tau)$$

— матричные элементы дипольного момента по нормальным колебательным координатам;  $A_n^{(jj')}$  — матричные элементы направляющих косинусов.

Для справедливости (5) необходимо показать, что функции, связанные с компонентами  $M_+(\tau)$  и  $M_-(\tau)$  равны. (В плоских молекулах  $Z$ -компоненты дипольного момента равна нулю. Для молекул, имеющих оси симметрии третьего и выше порядков, в силу вырождения колебаний  $M_{\pm} = M e^{\pm i \varphi}$ ).

Согласно работе [26], для реальной и мнимой частей  $F_{\pm}(\tau)$  можно получить следующие выражения:

$$\operatorname{Re} F_+ = \frac{(M_x^{vv'})^2 \operatorname{Re} M_x + (M_y^{vv'})^2 \operatorname{Re} M_y - (\operatorname{Im} M_x - \operatorname{Im} M_y) M_x M_y}{(M_x^{vv'})^2 + (M_y^{vv'})^2},$$

$$\operatorname{Re} F_- = \frac{(M_x^{vv'})^2 \operatorname{Re} M_x + (M_y^{vv'})^2 \operatorname{Re} M_y - (\operatorname{Im} M_x - \operatorname{Im} M_y) M_x M_y}{(M_x^{vv'})^2 + (M_y^{vv'})^2}.$$

Подобные выражения имеют место для мнимых частей (необходимо поменять местами  $\text{Re}$  и  $\text{Im}$ , а также изменить знаки перед перекрестными членами).

Как следует из полученных выражений, используемое в ударных теориях соотношение (5) справедливо лишь в том случае, когда отсутствуют корреляции между нормальными колебаниями молекулы; в этом случае  $M_x^{vv}$  и  $M_y^{vv}$  не могут быть отличны от нуля одновременно и следовательно  $F_+ = F_-$ .

Как известно, корреляции между нормальными колебаниями могут иметь место при взаимодействии колебательных и вращательного движений молекулы. В одном частном случае этот факт был учтен при расчете формы спектральных линий [27]. Считалось, что величина колебательно-вращательного взаимодействия такова, что при расчете волновых функций состояний можно воспользоваться теорией возмущений, причем достаточно хорошим приближением является учет поправок первого порядка малости (см. ниже (20)) для верхнего энергетического уровня. Для матричных элементов дипольного момента по волновым функциям нулевого приближения считалось справедливым соотношение (5).

Проведенное рассмотрение показало, что контур линии отличен от дисперсионного

$$I_{\alpha\beta}(\omega) = I_{\alpha\beta}^{(0)}(\omega) + P_{\alpha\beta}(\omega),$$

где

$$I_{\alpha\beta}^{(1)} = S_{\alpha\beta} \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta\omega^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2} + P_{\alpha\beta}(\omega) + R_{\alpha\beta}(\omega);$$

$$P_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{\beta' \neq \beta} R_{\alpha\beta'\beta} \left[ \frac{\gamma_{\beta'\beta}}{\gamma_{\alpha\beta}} \frac{\Delta\omega^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2}{\Delta\omega^2 + \gamma_{\beta'\beta}^2} - 1 \right] \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta\omega^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2};$$

$$R_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{\beta' \neq \beta} I_{\alpha\beta'\beta} \frac{\Delta\omega (\gamma_{\alpha\beta}^2 - \gamma_{\beta'\beta}^2)}{(\Delta\omega^2 + \gamma_{\beta'\beta}^2)(\Delta\omega^2 + \gamma_{\alpha\beta}^2)}.$$

Имеется сдвиг центра линии и асимметрия контура, а также весьма сложная зависимость распределения от смещенной частоты ( $\Delta\omega = \omega - \omega_{ab}$ ). Величина полученных поправок зависит: 1) от количества членов суммы в выражениях для  $P_{\beta\beta}$  и  $R_{\beta\beta}$  и их знаков; 2) от времени жизни энергетических состояний, дающих заметный вклад в коэффициенты разложения волновой функции ( $\tau_{\beta\beta'} = 1/\gamma_{\beta\beta'}$ , переход  $\beta \rightarrow \beta'$ )

$$|\beta\rangle = |\beta\rangle^{(o)} + \sum_{\beta' \neq \beta} \frac{\langle \beta | V | \beta' \rangle}{E_\beta - E_{\beta'}} |\beta'\rangle^{(o)}, \quad (20)$$

а также их относительных величин ( $\gamma_{\beta\beta}/\gamma_{2\beta}$ ); 3) от величины параметров

$$\begin{aligned} Re_{\beta'\beta} &= Re \left\{ \frac{\langle \beta | V | \beta' \rangle}{E_\beta - E_{\beta'}} \langle \beta | M | \zeta \rangle^{(o)} \langle \beta' | M | \beta \rangle^{(o)} \right\}, \\ Im_{\beta'\beta} &= Im \left\{ \frac{\langle \beta | V | \beta' \rangle}{E_\beta - E_{\beta'}} \langle \beta | M | \zeta \rangle^{(o)} \langle \beta' | M | \beta \rangle^{(o)} \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Первый из них определяет поправки к значению интегральной интенсивности линии за счет взаимодействия колебаний и вращения молекулы

$$S^{(1)} = \sum_{\beta'} Re_{\beta'\beta}.$$

Расчету величин  $Re_{\beta'\beta}$  посвящено много работ.

На рис. 1, 2 изображен ход поправки от учета первого приближения в разложении волновой функции, на рис. 3 дан ход нелоренцовских членов  $R_{\beta\beta}(\omega)$ ,  $P_{\beta\beta}(\omega)$ . (В сумме (20) учитывался лишь один член,  $\frac{Re_{\beta'\beta}}{\gamma_{\beta\beta}} = \frac{Im_{\beta'\beta}}{\gamma_{\beta\beta}} = 1$ ,  $m = \frac{\gamma_{\beta'\beta}}{\gamma_{2\beta}}$ ;  $\frac{S^{(1)}}{\gamma_{\beta\beta}} = 1$ ).

Наиболее важен следующий вывод: колебательно-вращательное взаимодействие может влиять на спектральное распределение интенсивности даже в том случае, когда поправки от этого взаимодействия к интегральной интенсивности пренебрежимо малы. Эта ситуация реализуется, когда для каждого члена суммы в  $P_{\beta\beta}$  и  $R_{\beta\beta}$

$$Re_{\beta'\beta} \ll Im_{\beta'\beta} \quad \left( \int_{-\infty}^{\infty} R_{\beta\beta}(\omega) d\omega = 0 \right)$$

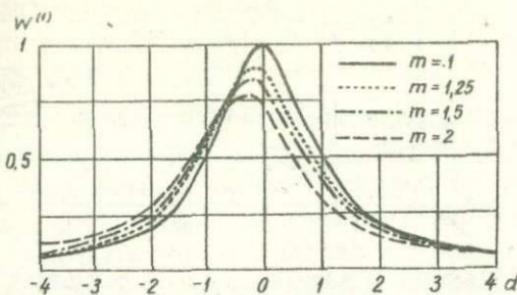


Рис.1 Частотная зависимость  $I_{\omega\beta}^{(t)}$  при  $m \geq 1$   
 $(W^{(t)} = \frac{I_{\omega\beta}^{(t)}}{1 \text{ см}^{-1} \text{ ат.}^{-1}}; \frac{\omega - \omega_0}{\gamma} = d)$

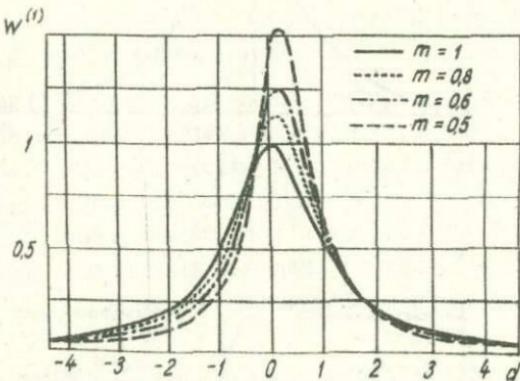


Рис.2 Частотная зависимость  $I_{\omega\beta}^{(t)}$  при  $m \leq 1$   
 $(W^{(t)} = \frac{I_{\omega\beta}^{(t)}}{1 \text{ см}^{-1} \text{ ат.}^{-1}}; \frac{\omega - \omega_0}{\gamma} = d)$

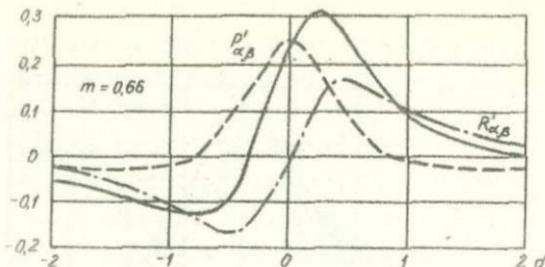
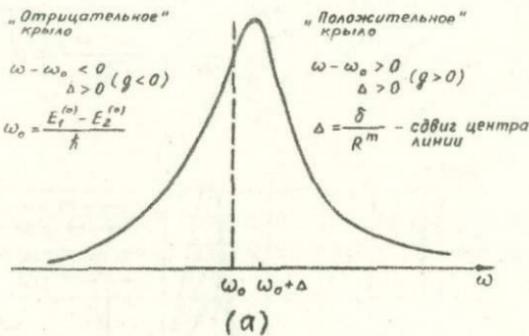


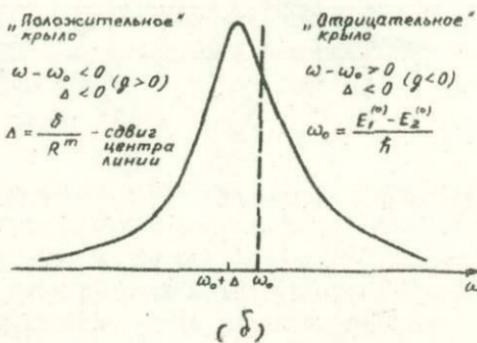
Рис. 3

Частотная зависимость нелоренцовских поправок

$$\frac{R_{\alpha\beta}}{1 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}} \text{ и } \frac{R'_{\alpha\beta}}{1 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}}; \left( \frac{\omega - \omega_0}{\gamma} = d \right)$$



(a)



(\delta)

Рис. 4

Классификация крыльев линии при различных направлениях сдвига центра вследствие столкновений.

Следовательно, если интересоваться влиянием колебательно-вращательного взаимодействия на спектральное распределение интенсивности линии, то обязательным является также расчет мнимых частей выражения (21).

В силу постановки задачи рассмотренные влияния носят характер поправки к дисперсионному контуру. Можно ожидать, что при наличии резонансных уровней, в которых велики рассматриваемые факторы, контур линии уже в нулевом приближении будет значительно отличаться от дисперсионного. При этом, как видно из (20), переходы между этими уровнями не обязательно должны образовывать перекрывающиеся спектральные линии.

#### Форма далеких крыльев спектральных линий

6. Теоретическое рассмотрение формы далеких крыльев спектральных линий открывает новые возможности в изучении межмолекулярных взаимодействий, поскольку в крыльях линий особенности межмолекулярного взаимодействия проявляются не только в изменении величин параметров контура, но и в нарушении частотной зависимости коэффициента поглощения.

Исследования формирования контура линии вдали от центра позволяют решить ряд важных практических задач, связанных с оценкой ослабления излучения в областях спектра, расположенных между интенсивными полосами поглощения; например, исследовать радиационный режим планетарных атмосфер (как показали полеты советских автоматических станций, тепловой баланс Венеры главным образом определяется крыльями полос углекислого газа).

Обычно для анализа распределения интенсивности в крыльях линий используется статистическая теория. Считается, что поглощающая молекула находится во внешнем поле, достаточно медленно меняющемся со временем. Сдвиг частоты

$$\omega - \omega_{ab} = \frac{c_n}{R^m} \quad (22)$$

спределяется ближайшей молекулой, вероятность расположения которой на расстоянии  $R \div R + dR$  дается формулой

$$W(R) dR = \frac{4\pi}{3} R^2 N e^{-\frac{4\pi}{3} NR^3} dR \quad (23)$$

Подстановка (22) в (23) приводит к статистическому контуру

$$I(\omega) \sim \frac{4\pi N}{m} \frac{C_n^{3/m}}{(\omega - \omega_{ab})^{3/m}} \quad (24)$$

Выражение (24) не отражает многих закономерностей в распределении интенсивности линии при больших смещенных частотах ( $\Delta\omega = \omega - \omega_{ab}$ ). Так, экспериментальные исследования показали, что вид распределения для различных поглощающих компонент разный и зависит от спектральной области и от типа взаимодействующих молекул [28]. В спектрах молекул CO и CO<sub>2</sub> был обнаружен экспоненциальный спад интенсивности [29], [30]. Полученные данные говорят о сложных механизмах формирования контура как крыльев полос поглощения, так и крыльев отдельных линий их составляющих. Отсутствие теоретической интерпретации задерживает дальнейшее развитие подобных исследований.

7. В наших работах [31] при рассмотрении формы линии вдали от центра метод функции корреляции не используется. В качестве исходного берется интегральное представление коэффициента поглощения, полученное в известной работе Андерсона [1], которое можно преобразовать к виду:

$$I_{a_1 b_1} = \frac{r}{T} \sum_{\substack{a_1 b_1 \\ a_2 b_2 \\ b_2 b_1}} S_{a_2} |M_{a_1 a_2; b_1 b_2}|^2 \left| I_{a_1 a_2; b_1 b_2}^{(a_2 a_2; b_2 b_2)} \right|^2, \quad (25)$$

где

$$I_{a_1 a_2; b_1 b_2}^{(a_2 a_2; b_2 b_2)} = \frac{R_a}{V} \int_{-\eta_1}^{\eta_2} e^{-it\varphi(x)} dx;$$

$$t = \Delta\omega \frac{R_a}{v} \gg 1; \eta_1 = \frac{vt_a}{R_a}; \eta_2 = \frac{(T-t_a)v}{R_a}; \gamma = \frac{2\pi\omega}{\pi c}. \quad (26)$$

Вид функции  $\Psi(x)$  определяется моделью взаимодействия (см. ниже (29), (33));  $\Delta\omega = \omega - \omega_{a_1 b_1}$  — смещенная частота;  $T$  — длительность столкновения, латинские и греческие буквы отмечают невырожденные и вырожденные состояния поглощающей (индекс 1) и возмущающей (индекс 2) молекул;  $R = \sqrt{R_a^2 + v^2(t-t_a)^2}$  — расстояние между сталкивающимися молекулами.

Далекие крылья линий соответствуют большим значениям смещенной частоты, в свою очередь  $t \sim \Delta\omega$ . Следовательно, задача о форме линии вдали от центра сводится к оценке интеграла (26), в котором  $t$  — большой параметр. Последнее обстоятельство позволяет применить соответствующие асимптотические методы [32]. Выражение (26) определяется значениями подынтегральной функции в окрестностях точек перевала, которые находятся из уравнения:

$$\varphi'_x(x) = 0. \quad (27)$$

За исключением допущения о преенебрежимо малом влиянии столкновений на амплитудные сдвиги, при данной постановке задачи отсутствуют дополнительные упрощающие предположения относительно вида подынтегральной функции, и усреднение переносится по параметрам столкновений на последний этап вычислений. Последнее позволяет работать с относительно простой функцией в (26) (можно в аналитическом виде решить уравнение (27)), но вносит трудности при оценке интегралов по параметрам столкновений.

8. Остановимся на задаче о форме крыльев линий, уширенных посторонним газом [31].

Учитывая дальние Ван-дер-Ваальсовы силы, возмущение за счет взаимодействия можно записать в виде:

$$H_e(t) = \frac{V_n(o)}{R^n(t)}. \quad (28)$$

Подынтегральная функция в (26) сводится к следующей:

$$\varphi(x) = x - \int_0^x \frac{g dy}{(1+x^2)^{m/2}} ; \quad m \geq 6 . \quad (29)$$

Соответствующее уравнение для точек перевала имеет вид:

$$1 - \frac{g}{(1+x^2)^{m/2}} = 0 , \quad g = \frac{\delta_m}{\Delta \omega R_a^m} , \quad (29a)$$

где  $\delta_m$  — некоторый параметр, характеризующий величину и направление сдвига центра линии при столкновении молекул.

Задача имеет два решения, соответствующие случаям:

- а)  $g > 0$  ("положительное" крыло — сдвиг центра линии и смещенная частота одного знака) и б)  $g < 0$  ("отрицательное" крыло — сдвиг центра линии и смещенная частота разных знаков).

Пример классификации крыльев линий дан на рис. 4. Оценка интегралов по  $x$  проводилась методами стационарной фазы (а) и методом перевала (б).

Как показано в [31, 33] контур датских крыльев линий дает следующими выражениями:

(а) "положительное" крыло

$$I_{a_t b_t}(\omega) = 2 \gamma \frac{4\pi N}{m} \sum_{\alpha_t \beta_t} |M_{a_t \alpha_t; b_t \beta_t}|^2 \frac{|\delta_{a_t \alpha_t; b_t \beta_t}|^{3/m}}{|\Delta \omega|^{3/m}} ; \quad (30)$$

(б) "отрицательное" крыло

$$I_{a_t b_t}(\omega) = 2 \gamma \frac{4\pi N}{m} \sum_{\alpha_t \beta_t} |M_{a_t \alpha_t; b_t \beta_t}|^2 \frac{|\delta_{a_t \alpha_t; b_t \beta_t}|^{3/m}}{|\Delta \omega|^{3/m}} \\ * \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{C_o}{C_s} \exp \left\{ -3 \left[ |\Delta \omega|^{\frac{m-1}{m}} \frac{C_o}{u} |\delta_{a_t \alpha_t; b_t \beta_t}|^{1/m} \right]^{2/3} \right\} . \quad (31)$$

Область применимости полученных выражений определяется условиями:

$$\left| \delta_{\alpha_1 \omega_1; \beta_1 \beta_1}^{\alpha} \right| \left| \frac{\omega_{\alpha_1 \beta_1}^2 \hbar}{v_n(0) u} \right|^{\frac{m}{n+1}} > |\Delta \omega| > \frac{u^{\frac{m}{m-1}}}{\left| \delta_{\alpha_1 \omega_1; \beta_1 \beta_1}^{\alpha} \right|^{\frac{1}{m-1}}}; \quad (32)$$

$$10 \text{ см}^{-1} \leq \frac{|\Delta \omega|}{2\pi c} < 10^4 \text{ см}^{-1} \quad \text{при} \quad \frac{\omega_{\alpha_1 \beta_1}}{2\pi c} \geq 100 \text{ см}^{-1}. \quad (32a)$$

В (30), (31)  $C_0$  и  $C_2$  - постоянные, связанные с потенциалом взаимодействия [31];  $u$  - наиболее вероятная скорость.

Из (30), (31) следует, что вдали от центра контур линии резко асимметричен: распределение интенсивности линии в "положительном" крыле совпадает со статистическим контуром, в "отрицательном" крыле имеет следующую структуру: (статистическое распределение)  $\times \exp(-const \cdot |\Delta \omega|^{2(m-1)/3m})$ .

Параметры, входящие в выражения (30) и (31), при наличии информации об энергетических уровнях и мультипольных моментах взаимодействующих молекул могут быть рассчитаны без привлечения дополнительных экспериментальных данных.

9. Теоретически исследуя форму крыльев отдельной линии, необходимо помнить, что измеримой величиной является спектральное распределение интенсивности в крыльях полос, образованных наложением крыльев отдельных линий, составляющих полосу.

Возможны две крайних ситуации в формировании контура крыльев полос поглощения:

а) в данной колебательно-вращательной полосе все вращательные линии имеют сдвиги центров вследствие столкновений одного знака. В этом случае в противоположных крыльях полосы имеет место резкая асимметрия в ходе спектрального коэффициента (рис.5а). Подобная ситуация должна иметь место для молекул, не обладающих чисто вращательными спектрами (например,  $\text{CO}_2$ );

б) вращательные линии данной колебательной полосы могут иметь сдвиги центров разных знаков. В этом случае более высо-

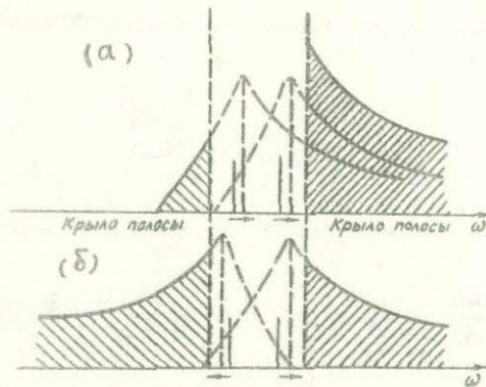


Рис.5

Качественная картина спада интенсивности в крыльях полосы при различных направлениях сдвигов центров линий, составляющих полосу (на примере двух линий).

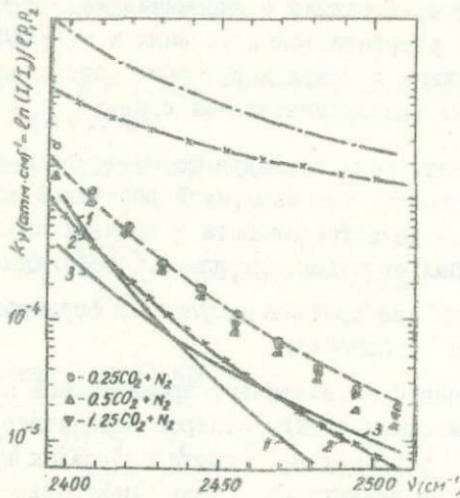


Рис.6

Поглощение за кантом высокочастотного крыла полосы 4,3 мкм  $\text{CO}_2$ .

кие "положительные" крылья перекрывают "отрицательные" и эффект асимметрии в крыльях полосы проявляется слабо (рис.5б). Видимо поэтому в крыльях полос паров воды не были обнаружены такие же значительные аномалии в ходе с пектрального коэффициента, как в случае молекулы  $\text{CO}_2$ .

Экспериментальная проверка полученных результатов возможна двумя способами: непосредственной проверкой частотной зависимости коэффициента поглощения и исследованием влияния на вид спектра изменения температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) газа.

Для коэффициента поглощения, отнесенного к интегральной интенсивности ( $f(\Delta\omega)$ ), согласно (30), (31), (10), имеем:

"положительное" крыло

$$f(\Delta\omega) \sim \frac{P}{T} (\omega - \omega_0)^{-(1+3/m)} ;$$

"отрицательное" крыло

$$f(\Delta\omega) \sim \frac{P}{T} (\omega - \omega_0)^{-(1+3/m)} e^{-(\omega - \omega_0)^{\frac{2(m-1)}{3m}}} T^{-1/3} \times \text{const} ;$$

"дисперсионный" контур

$$f(\Delta\omega) \sim \frac{P}{\sqrt{T}} (\omega - \omega_0)^{-2}$$

На основе полученных выражений был проведен расчет поглощения за кантом высокочастотного крыла полосы 4,3 мкм  $\text{CO}_2$  (смесь  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ ) [34]. На рис.6 по оси абсцисс отложена частота в  $\text{см}^{-1}$ , по оси ординат — в логарифмическом масштабе коэффициент поглощения. Данные эксперимента [30] изображены кружками и треугольниками; пунктирная кривая — согласно [30] данные расчета по дисперсионному контуру, в который введен множитель:

$$\exp\left\{-c|\Delta\omega - \nu_{min}|^d\right\} \quad \text{где } c=d=0,46; \nu_{min}/2\pi c = 5 \text{ см}^{-1}$$

(значения параметров определены по данным эксперимента); две верхних штрихпунктирных кривых — расчеты по статистическому и дисперсионному контурам; сплошные кривые "1", "2", "3" — данные расчета по (31), соответствующие параметрам  $\frac{\delta}{2\pi c}$  ( $\text{см}^{-1}$ ):  $10^{59}$ ,  $10^{61}$ ,  $10^{63}$ .

Сравнение данных расчета с результатами эксперимента указывает на то, что выражение (31) качественно отражает зависимость коэффициента поглощения от смещенной частоты, однако дает приблизительно в два раза заниженные значения по всему спектральному интервалу (кривая "2"). Наиболее вероятной представляется следующая причина количественных расхождений. Выражения (30) и (31) получены в предположении малости парциального давления поглощающего газа по сравнению с общим давлением (одна поглощающая молекула в окружении постороннего газа). Условия эксперимента [30] слабо удовлетворяют этому требованию. Измерения проводились при парциальных давлениях углекислого газа ( $P_{CO_2}$ ): 0,25; 0,5 и 1,25 атм, для каждого  $P_{CO_2}$  давление азота менялось от 0,25 атм до общего давления 5 атм. В то же время эксперименты по самошиирению [30] показали, что коэффициент поглощения возрастает по всему спектральному интервалу в среднем в 2-3 раза по сравнению с уширением посторонним газом. Отметим также, что в [30] приведены данные, усредненные по всем реализованным отношениям парциального и общего давлений.

10. Остановимся на форме крыльев линии в случае самошиирения. Решение этой задачи в общем виде сопряжено с большими трудностями, поскольку в силу резонансного взаимодействия молекул приходится решать секулярные уравнения при расчете сдвигов энергетических уровней. В работе [35] задача о самошиирении решена в рамках сформулированной выше постановки в приближении взаимодействия двухуровневых систем. Задача состояла в оценке интегралов подобных (26) с подынтегральной функцией вида:

$$\varphi(x) = x - \int_0^x \left[ \frac{g_m}{(1+x^2)^{m/2}} + \frac{g_{2m}}{(1+x^2)^{2m/2}} \right] dy , \quad (33)$$

где

$$g_m = \frac{\delta_m}{\Delta \omega R_a^m} .$$

В дальнейшем принималось  $m = 3$ , что соответствует дипольному поглощению.

Для контура крыльев линии были получены следующие выражения:

а) высокочастотное крыло (низкочастотное крыло при  $|\Delta\omega| < \Delta\omega_0$ ):

$$I_{a_1 b_1}(\omega) = \gamma \frac{4\pi^2 N}{3 \cdot 2^{\frac{2}{3}}} (\rho_{a_1} + \rho_{b_1}) \frac{|\mathcal{M}_{a_1 b_1}|^2}{|\Delta\omega|^{\frac{2}{3}+1}} \times \\ \times \left\{ \frac{\left| \delta_3 + \sqrt{\delta_3^2 + 4\Delta\omega\delta_6} \right|^{\frac{2}{3}+2}}{\left| \delta_3(\delta_3 + \sqrt{\delta_3^2 + 4\Delta\omega\delta_6}) + 4\Delta\omega\delta_6 \right|} \left[ A_2 + \frac{\int_{R_a}^{\infty} R_a [e^{2+\varphi^{(1)}(y_1)} + e^{2+\varphi^{(2)}(y_2)}] dR_a}{\left[ R_a^2 - \left| \frac{\delta_3 + \sqrt{\delta_3^2 + 4\Delta\omega\delta_6}}{2\Delta\omega} \right|^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{1}{2}}} \right] + \right. \\ \left. + A_1 \frac{\left| \delta_3 - \sqrt{\delta_3^2 + 4\Delta\omega\delta_6} \right|^{\frac{2}{3}+2}}{\left| \delta_3(\delta_3 - \sqrt{\delta_3^2 + 4\Delta\omega\delta_6}) + 4\Delta\omega\delta_6 \right|} \right\}, \quad (34)$$

где

$$R_l = \left| \frac{\delta_3 + (-1)^l \sqrt{\delta_3^2 + 4\Delta\omega\delta_6}}{2\Delta\omega} \right|^{\frac{1}{3}}; \quad (35a)$$

$$A_l = \begin{cases} R_l - R & \text{если } R < R_l \\ 0 & \text{если } R \geq R_l \end{cases}; \quad (35b)$$

для низкого крыла ( $\Delta\omega < 0$ ) необходимо заменить  $\Delta\omega$  на  $(-\Delta\omega)$  при условии

$$|\Delta\omega| < \Delta\omega_0; \quad (36)$$

б) низкочастотное крыло (при  $|\Delta\omega| > \Delta\omega_o$ ):

$$I_{a_1 b_1}(\omega) = \gamma \frac{4\pi^2 N}{3} (\delta_{a_1} + \delta_{b_1}) \left| M_{a_1 b_1} \right|^2 \left| \frac{\delta_3}{\Delta\omega} \right|^{\frac{3}{6}+1} \frac{1}{\left[ 1 - \frac{\delta_3^2}{4|\Delta\omega|\delta_6} \right]^{\frac{1}{2}}} \times \\ \times \int_0^\infty \frac{r e^{2\tau r F} (e^{2\tau r \Phi} + e^{-2\tau r \Phi})}{[1 - 2r^2 \cos \theta^{(K)} + r^4]^{\frac{1}{4}}} dr. \quad (37)$$

В (34) и (37) функции  $F, \Phi, f$  определяются реальной частью  $\varphi(x)$ , взятой в точках перевала, использованных для оценки интегралов типа (26);  $\tau, r, t$  связаны с  $\delta_3, \delta_6$  и  $\Delta\omega$  (см. работу [35]);

$$\Delta\omega_o = \frac{\delta_3^2}{4\delta_6} \approx \frac{\omega_{a_1 b_1}}{2}. \quad (38)$$

При значениях молекулярных параметров ( $\delta_3$  и  $\delta_6$ ) таких, что  $R \ll R_\ell$ , из общего выражения (34) следует "квазистатистический" контур линии, определяемый первым и третьим членами в (34). При выполнении условия  $R \ll R_\ell$  в предельных случаях  $\frac{\delta_3^2}{4\Delta\omega\delta_6} \ll (>> 1)$  из (34) следует статистический контур линии.

Резкая асимметрия контура линии в крыльях, полученная для случая уширения посторонним газом, не сохраняется при выполнении условий (35а) и (36).

II. Параметры столкновений, наиболее эффективные в формировании контура крыльев линии, зависят от значений смещенной частоты и при определенных значениях молекулярных параметров могут быть сравнимы с расстояниями, на которых достаточно велики силы межмолекулярного отталкивания.

Для выяснения новых качественных особенностей, которые могут быть внесены эффектами отталкивания для анализа формы линии в случае самоуширения, был использован потенциал Леннарда-Джонса.

В этом случае подынтегральная функция в (26) имеет вид (33),  $m=2n$  ( $m = 6$  – диполь–дипольное взаимодействие,  $m = 8$  – диполь–квадрупольное взаимодействие).

Решения уравнения для точек перевала и соответственно вид контура в крыльях весьма чувствительны к знакам  $\delta_m$  и  $\delta_{2m}$ . Резкая асимметрия в крыльях линии (контур, близкий к статистическому – в одном крыле, экспоненциальный в противоположном крыле) может сохраняться только при условии совпадения знаков параметров  $\delta_m$  и  $\delta_{2m}$ . (Сдвиги центра линии за счет сил отталкивания и притяжения направлены в одну сторону). В противном случае реализуются различные ситуации, подобные рассмотренным для случая самоуширения (выражения аналогичны (34)–(38)).

12. Анализ формирования контура далеких крыльев спектральных линий приводит к весьма сложной зависимости коэффициента поглощения (излучения) в крыльях спектральных полос. Могут иметь место как статистическое, так и экспоненциальные распределения, а также распределения промежуточных типов.

В отличие от центра линии, форма ее крыльев зависит от молекулярных параметров, межмолекулярного потенциала, а в случае самоуширения – также и от области спектра, в которую попадает центр линии.

Указанные особенности в формировании контура крыльев полос поглощения (излучения) открывают новые возможности в спектроскопических исследованиях.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. P.W.Anderson. Phys. rev., 76, 647, 1949.
- C.I.Tsao, B.Curnutte. JQSRT, 2, 41, 1962
2. M.Baranger. Phys. Rev., 111, 481, 494;  
112, 855, 1958.
3. A.Colb, H.Griem. Phys.Rev., 111, 514, 1958;  
H.Griem, A.Colb, K.Shen. Phys.Rev. 116, 4, 1959.
4. И.И.Собельман. "Введение в теорию атомных спектров",  
Физматгиз, М., 1963.
5. R.G.Gordon. J. Chem. Phys., 44, 3083;  
45, 1649, 1966.
6. M.Cattani. Lett. Nuovo cim., 4, 346, 1970;  
M.Mizushima. JQSRT, 2, 505, 1967;  
J.I.Gerstein, H.M.Foley. JOSA, 58, 933, 1968.
7. С.Г.Раутиан, И.И.Собельман. УФН, 90, 209, 1966.
8. H.G.Kuhn, J.M.Vaughan. Proc. Roy.Soc., A277, 297, 1964;  
H.G.Kuhn,. Acta Phys. Polonica., 26, 315, 1964;  
H.G.Kuhn, E.L.Lewis. Proc. Roy.Soc., A299, 423, 1967;  
J.M.Vaughan. Phys. Rev., 166, 13, 1968.
9. I.Tomiser. Acta Phys. Austriaca, 8, 198, 1953;  
8, 276; 9, 18; 8, 323, 1954;  
A.C.Lauriston, H.L.Welsh. Can. J. Phys., 29, 217, 1951;  
H.Moser, H.Schultz. Ann. Physik, 4, 243, 1959.
10. G.P.Reck, H.Takebe, C.A.Mead. Phys.Rev.,132, A683, 1965.
  
- II. R.G.Breene. Phys. Lett., A32, 466, 1970.
12. B.Bezzerides. JQSRT, 2, 353; Phys.Rev., 159, 3, 1967.
  
13. H.Zaidi. Phys. Rev., 123, 123, 1968.
14. В.Л.Бонч-Бруевич, С.В.Тяблков. "Метод функций Грина в статистической механике", Физматгиз, М., 1961;  
Р.Маттук. "Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел", "Мир", М., 1969.

15. А.Н.Казанцев. ЖЭТФ, 51, I75I, 1966.
16. Ю.А.Вдовин, В.М.Галицкий. ЖЭТФ, 52, I345, 1967.
17. В.А.Алексеев, А.В.Виноградов, И.И.Собельман. УФН, 102, 43, 1970.
18. D.W.Ross. Ann. Phys., 35, 458, 1966.
19. U.Fano. Phys.Rev., 131, 259, 1963.
20. A.Ben-Reuven. Israel J. of Chem., 2, 291, 1969.
  
21. B.Bleaney, J.H.N.Loubser. Proc. Phys.Soc., (London) A62, 483, 1950.
22. А.И.Бурштейн, Е.Е.Никитин. ЖЭТФ, 55, I393, 1968.
23. Г.А.Вайнштейн, И.И.Собельман. "Оптика и спектроскопия", 2, 440, 1959.
24. I.L.Gerstein, H.Foley. Phys. Rev., 182, 24, 1969.
25. В.А.Алексеев, И.И.Собельман. "О некоторых специфических особенностях уширения перекрывающихся спектральных линий", препринт № 58, ФИАН, М., 1968.
26. В.В.Фомин. Изв. ВУЗов, "Физика", в.1, I35, 1969.
27. В.В.Фомин. Изв. ВУЗов, "Физика", в.3, 43, 1969.
28. D.E.Burch, D.A.Grivnak. JQSRT, 6, 229, 1966.
29. W.S.Benedict. AFCRC-TR-56-275, 1956; W.S.Benedict, R.Herman, G.E.Moore, S.Silverman. Astroph. Journ., 152, 35, 1962.
30. B.N.Winters, S.Silverman, W.S.Benedict. JQSRT, 4, 527, 1964.
31. С.Д.Творогов, В.В.Фомин. "Оптика и спектроскопия", 30, 413, 1971.
32. Э.Г.Консон. "Асимптотические разложения", "Мир", М., 1966;  
М.А.Евграфов. "Асимптотические оценки и целые функции", Физматгиз, М., 1962.

33. С.Д.Творогов, В.В.Фомин. "Оптика и спектроскопия", 31, 1026, 1971.
34. В.В.Фомин, "Оптика и спектроскопия", 34, 243, 1973.
35. С.И.Лизенгевич, В.В.Фомин. "Оптика и спектроскопия", 34, 484, 1973.

## РЕЗОНАНСНЫЕ ЭФФЕКТЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Введение. Десять лет назад появился новый оптический инструмент, названный лазером. В последующие годы лазерная техника развивалась необычайно быстрыми темпами. В настоящее время в руках экспериментаторов имеются лазеры разного действия и назначения, спектрального состава излучения и мощности. Все это оказалось стимулирующее влияние на развитие спектроскопии и привело к открытиям фундаментального значения. К их числу относится, в частности, явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). В задачу настоящего сообщения входит изложение материала о резонансном вынужденном комбинационном рассеянии (РВКР), т.е. о том случае процесса ВКР, когда частота падающего излучения совпадает с одной из частот, характерной для системы рассеивающих молекул. Позже возможные схемы этого процесса будут конкретизированы. Представляется, однако, целесообразным вначале в очень краткой форме очертить пути и логику развития исследований по резонансному комбинационному рассеянию, а также определить место и значение этого явления в современных науке и технике.

Что касается резонансного спонтанного комбинационного рассеяния (РСКР), то, как хорошо известно, начало этому направлению положено работами П.П.Шорыгина более трех десятков лет назад. Впоследствие им и его сотрудниками были выполнены разносторонние экспериментальные и теоретические исследования в этой области, имевшие своей целью выяснение природы и особенностей явления и его связи с электронным поглощением и люминесценцией. Резонансный эффект нашел практические применения и превратился в мощное, во многих случаях незаменимое средство изучения структуры сложных органических соединений [1].

В "долазерный" период развития спектроскопии СКР доступными в резонансных условиях эксперимента были в основном жидкие растворы поглащающих веществ, как правило, чрезвычайно низкой концентрации. Они несли информацию об индивидуальных и слабо взаимодействующих молекулах. Ограничения накладывались геометрией световых пучков, свойственной газоразрядам. Другой помехой являлся неблагоприятный спектральный

лучения этих источников. Создание лазеров радикальным образом изменило ситуацию.

Вполне закономерным прежде всего оказалось распространение экспериментов на круг кристаллических тел. Этим самым открылась возможность изучения коллективных процессов возбуждения — экситонных состояний в кристаллах через их влияние на интенсивность линий в спектрах РСКР [2-5], локальных колебаний, "активированных" центрами окраски разного типа ("примесное рассеяние") [6-16], поверхностных колебаний, с которых снимается запрет на границе "кристалл-воздух" благодаря скачкообразному изменению силового поля [17] и ряда других интересных явлений [18,19]. Следует заметить, что большинство приведенных выше работ основано на методе получения спектров в отражении, который был впервые применен Г.С.Ландсбергом и Ф.С.Барышанской при изучении водородной связи в мелкодисперсных веществах [20].

Трудно переоценить перспективы, открываемые резонансной лазерной спектроскопией СКР газов и паров, которая, хотя и сделала пока только первые шаги, но уже привела к результатам принципиального значения. В известных из литературы трех работах этого направления исследовались простейшие молекулы, такие как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  и  $\text{Se}_2$ , отличающиеся, как известно, дискретным поглощением. Возбуждение велось внутри линий поглощения либо в области континуума на границе диссоциации, либо, наконец, в непосредственной близости к спектру поглощения с длинноволновой стороны. При этом обнаружен один из двух типов вторичного свечения — резонансные СКР или люминесценция в зависимости от частоты возбуждающего света и давления газа. Меняя последнее, удавалось постепенно переводить одно свечение в другое [21-23]. Таким образом, был "наведен мост" между двумя принципиально разными явлениями взаимодействия света с веществом. Поскольку названные выше молекулы очень просты, результаты, вообще говоря, поддаются строгой теоретической обработке. В последнее время резонансное СКР в газах привлекло внимание в связи с проблемой изучения физики и состава атмосферы с помощью радаров, использующих комбинационное рассеяние [24-26]. Аналогично газам ведут себя, по-видимому, и системы Шольского, характеризуемые квазилинейчатым поглощением и испусканием, что было продемонстрировано в работе [27].

До сих пор речь шла о колебательных спектрах СКР. Однако рассеяние может совершаться и на электронных уровнях свободных атомов и ионов. Интенсивное развитие это направление получило после применения лазеров в исследованиях чистых и активированных ионных и полупроводниковых кристаллов [28]. Оказалось возможным также наблюдать электронное рассеяние возбужденными атомами по резонансному механизму. Для этого понадобилось создать достаточную заселенность исходного (возбужденного) уровня. Наличие в обиходе мощных импульсных лазеров позволило решить такую задачу. Первые результаты этих исследований относятся к парам щелочных металлов [29–33]. Заселение исходных уровней производилось с помощью комбинационных лазеров с подходящими рабочими веществами. Самые же спектры получались при возбуждении излучением рубинового лазера с модуляцией добротности. Обнаружены вынужденные процессы такого рода.

Таким образом, большие успехи и потенциальные возможности молекулярной спектроскопии РСКР совершенно бесспорны. Столь же очевидно и значение этого направления в изучении электронных состояний. При таком положении вещей может показаться курьезом, что первые попытки получения колебательных спектров РВКР относятся лишь к последнему времени. Это тем более странно, что в литературе неоднократно высказывались соображения об использовании резонансного эффекта для снижения порога генерации ВКР.

Причина такой ситуации, вероятно, заключается в заведомой сложности явления. Поскольку обычные молекулярные системы характеризуются достаточно широкими полосами поглощения, то реализация острого резонанса при мощном импульсном возбуждении в первый момент времени встречает трудности из-за больших потерь. В дальнейшем под воздействием поля световой волны исчезает исходное состояние. Но тогда помехой может стать, например, поглощение в триплетном канале системы. К этому последнему вопросу мы вернемся позже.

С теоретической точки зрения проблема была рассмотрена довольно обстоятельно в известных публикациях Апанасевича и Ордабаевым [34] и Шлатоненко [35]. И те и другой сошлись на том, что при остром резонансе условия, при которых возможно усиление излучения на частоте колебательного перехода, стано-

вятся очень жесткими и, по-видимому, выполняются лишь в редких случаях, по крайней мере для частот скелетных колебаний в молекулах органических соединений. Выводы теории в общем нашли подтверждение в экспериментальных исследованиях, которые у нас велись в течение ряда лет [36].

Однако при работе с красителями, застеклованными и закристаллизованными при весьма малых концентрациях и при низкой температуре, нам все же удалось получить в резонансных условиях дискретные спектры [37-40, 36]. Позже авторы других публикаций сообщили об аналогичных наблюдениях в жидких растворах красителей [41, 42]. К сожалению, о последних исследованиях можно судить только по весьма лаконичным тезисам. Поэтому нет возможности дать полный обзор проблемы и в докладе будут изложены только собственные результаты автора и его сотрудников, относящиеся прямо к теме и к косвенному вопросу - к процессу РСКР в тех же веществах.

Условия эксперимента. Исследовались спектры криптоциана (DKJ) и 1,1-диэтил-2,2-дикарбонянинодида (DDJ), застеклованных в глицерине и спирте и закристаллизованных в разных матрицах (ацетоне, тетрагидрофуране и диметилформамиде) при концентрациях  $\sim 10^{-4}$  -  $10^{-6}$  м/л. Растворы замораживались до 77°К. Излучение рубинового лазера, работающего в режиме гигантских импульсов ( $W = 20$  Мвт,  $\tau = 30$  нсек), фокусировалось на образцы. Наблюдение велось сбоку. Спектрограф с обратной дисперсией  $12 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ . Кроме того исследовались спектры ИК поглощения и РСКР тех же и родственных веществ. В последних опытах возбуждение производилось лазером на смеси Ne + Ne, сами же спектры регистрировались на приборе "Кодерг".

Описание и интерпретация основных результатов. При форсированном режиме возбуждения для одного из твердых стеклообразных растворов DKJ был обнаружен необычайно богатый спектр, содержащий сплошную и дискретную части. Это показано на рис. I. Видно множество линий разной интенсивности и диффузности и широкая полоса, в которой просматривается тонкая структура.

Изменение концентрации красителя в пределах полутора порядков привело к систематическому спектральному смещению широкой полосы. Одновременно усиливались одни, ослаблялись или

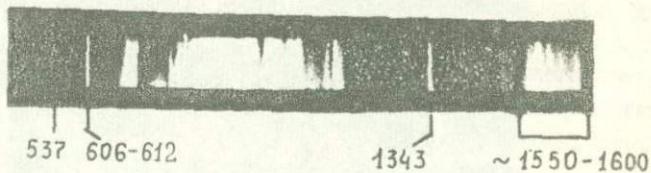


Рис.1 Спектр DKJ, застеклованного в глицерине.  $C=10^{-4}$  м/л.  
Числами показаны частоты некоторых линий ВКР (в  $\text{см}^{-1}$ ).

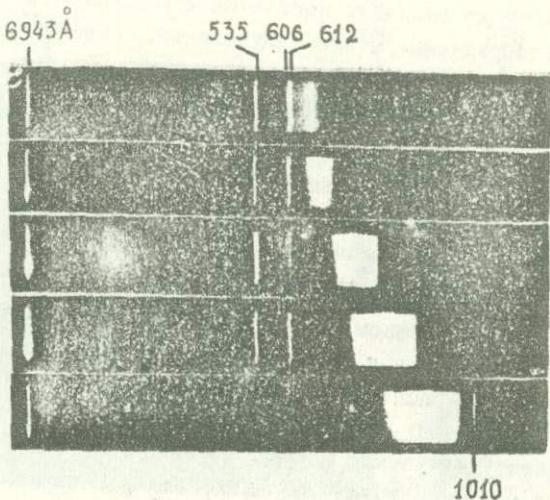


Рис.2 Зависимость спектра DKJ, застеклованного в глицерине, от концентрации вещества.  $C = 0,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$  м/л.  
Числами показаны частоты линий ВКР (в  $\text{см}^{-1}$ ).

вовсе исчезали другие линии, что показано на рис.2. Оказалось, что аналогичное поведение типично и для спектров закристаллизованных матриц как DKJ, так и DDJ (рис.3). По-видимому, нечувствительна к положению широкой полосы группа диффузных линий с большими частотами (рис.1). Этот факт будет прокомментирован позже.

Общий характер широкой полосы и знак ее концентрационного смещения, установленные в множестве экспериментов, не оставляют места для сомнения в принадлежности полосы к спектру генерации красителя. Что же касается дискретных линий, то для их классификации пришлось поставить ряд специальных экспериментов.

Путем вариации температуры рубинового стержня смещалась в известных пределах частота излучения лазера. Было показано, что на ту же величину смещается и большинство спектральных линий, возбуждаемых этими излучениями. Следовательно, линии должны быть отнесены к спектру рассеяния. Картина явления хорошо видна на типичном участке спектра (рис.4).

Встал вопрос, не принадлежит ли дискретная часть спектра растворителю — глицерину? Чтобы проверить это предположение, дополнительно изучались растворы криптоцианина в этиловом спирте. В результате были получены вполне идентичные спектры, чем и доказывается необоснованность сделанного предположения.

Таким образом, из проведенных экспериментов, казалось бы, следовал вывод о том, что мы имеем дело с резонансным комбинационным рассеянием на молекулах красителя. Поскольку многие из обнаруженных линий весьма интенсивны и узки (особенно в случае кристаллических матриц) и они появляются в спектре при определенных пороговых условиях, это рассеяние отнесено к вынужденному.

На данном этапе исследований возникла необходимость в уточнении механизма рассеяния. Действительно, в опытах с DKJ и DDJ возбуждающая линия приходится на коротковолновой склон их полос поглощения. Это всегда благоприятствует генерации красителей, но крайне затрудняет получение даже спектров РСКР, не говоря уже о спектрах РВКР. Имеется в виду обычная схема переходов, реализации которой, как отмечалось ранее, мешают в условиях резонанса очень большие потери.

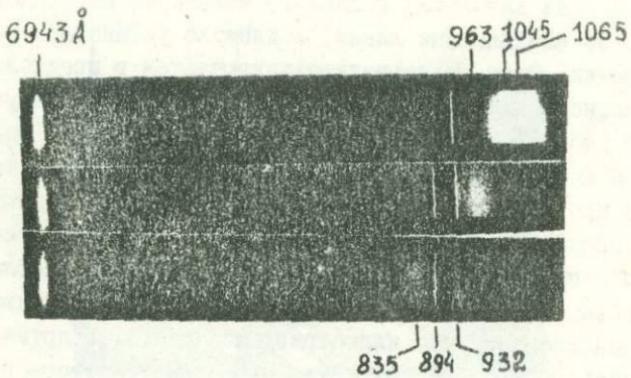


Рис.3 Зависимость спектра ДДТ, закристаллизованного в тетрагидрофуране, от концентрации вещества. Числами показаны частоты линий ВКР (в  $\text{см}^{-1}$ ).

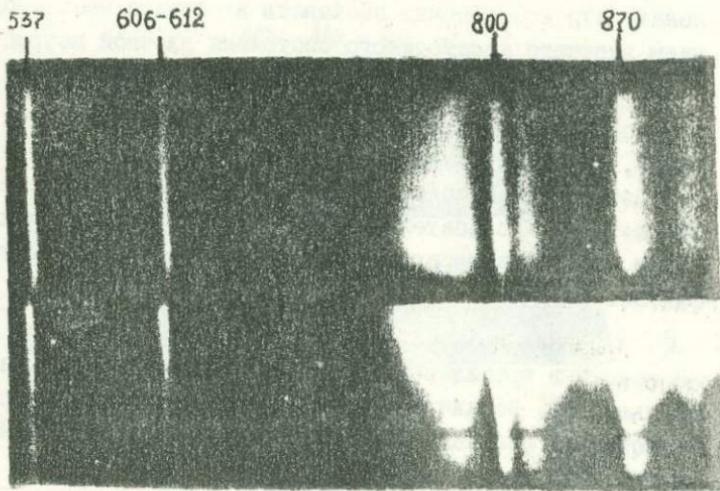


Рис.4 Зависимость участка спектра ДДТ, застеклованного в глицерине, от частоты возбуждающей линии. Видно смещение линий ВКР. Числами показаны их частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ).

Для выяснения истинного механизма переходов, ответственных за наблюдаемые линии, подлежало установить роль полосы генерации. Одна альтернатива заключается в предположении широкополосного усиления линий, подобного наблюдавшемуся в ряде работ [43-45]. Об этом явлении можно судить по рис.5, относящемуся к ряду жидких растворов. С целью проверки такого объяснения проводились опыты двоякого рода. В одних опытах в застеклованный образец вводилась третья компонента - сероуглерод, чья линия ВКР с частотой  $656 \text{ см}^{-1}$  попадала в область полосы генерации. При этом никакого усиления рассматриваемой линии не зафиксировано, что иллюстрируется рис.6. В других опытах изучались совместные закристаллизованные растворы двух красителей. Ождалось, что полоса генерации одного из них будет способствовать выявлению дискретной части спектра, принадлежащего другому. На опыте ожидания не подтвердились. Поэтому роль полосы генерации не оказалось возможным свести к широкополосному усилению, что естественно поставить в связь с неоднородным уширением верхнего электронного состояния жесткой матрицы.

Пытаясь решить поднятую проблему, мы обратились к схеме переходов "сверху вниз" (рис.7). В этом случае, как хорошо видно, резонанс возникает, если стоксы спектральные линии находятся вблизи полосы люминесценции, само же рассеяние совершается на колебательных уровнях возбужденных молекул. Тем самым удается интерпретировать всю совокупность установленных фактов.

Прямые признаки предложенной схемы переходов можно было бы искать в квазилинейчатых спектрах поглощения (спектрах Шпольского). Но для красителей полиметинового класса они неизвестны, а получение их встречает трудности. Полезную информацию могут также содержать колебательные спектры, относящиеся к нормальному состоянию молекул.

В связи с этим и были изучены спектры ИК поглощения. Не вдаваясь в подробности отметим только, что, как выяснилось, последние содержат ряд линий и полос, аналоги которых наблюдены и в РВКР [36]. Однако их частоты в большинстве случаев не совпадают в точности. В ИК спектрах они, вообще говоря, несколько больше. Это не вызывает удивления и сопоставимо с характером потенциальных кривых каждого из электронных состояний.

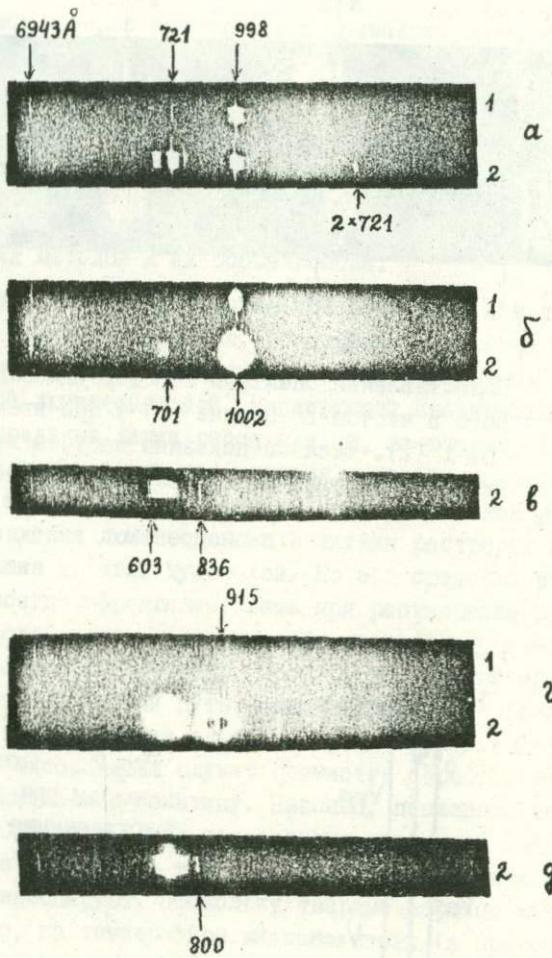


Рис.5 Спектры ВКР *m*-ксилола (а), хлорбензола (б), тиофена (в), нитрометана (г) и 1,4-диэтилбензола (д).  
1 - при возбуждении линией рубина, 2 - при одновременном возбуждении линией рубина и мощным континуумом. Числами показаны частоты линий (в  $\text{см}^{-1}$ ).

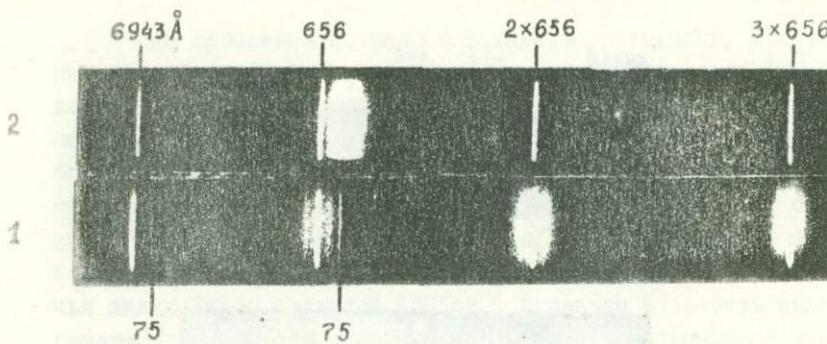


Рис.6 Сопоставление спектров ВКР сероуглерода, застеклованного в чистом глицерине (1) и при введении в матрицу DKJ (2). Числами показаны частоты линий (в  $\text{см}^{-1}$ ). Видно отсутствие широкополосного усиления.

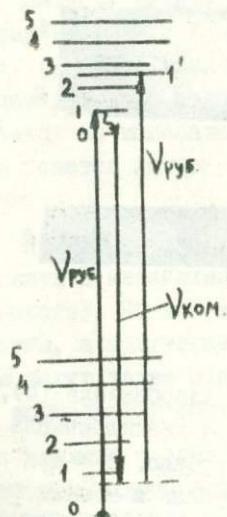


Рис.7 Схема, поясняющая переходы при рассеянии света возбужденными молекулами.

Еще больший интерес представляет сравнение спектров РВКР и РСКР. Поскольку последний в литературе не был описан, мы предприняли попытку его получить. Это удалось сделать как для жидкого раствора DKJ в нитробензоле [46], так и по методу Овсянкина для вещества, адсорбированного на  $AgBr$  фотографической эмульсии, а также запрессованного в виде кристаллов в матрице из  $KBr$  [47]. Представляется уместным сначала дать краткое описание этих методов и их особенностей.

Эксперименты в области резонансной спектроскопии трудны по крайней мере в двух отношениях. Во-первых, — и самое главное — возбуждение спектров СКР внутри полосы поглощения сопровождается сильной люминесценцией, маскирующей значительно более слабые спектральные линии рассеяния, и, во-вторых, (что специфично уже для лазерного возбуждения) — вещество в результате нагревания мощным сфокусированным световым пучком разлагается. Для подавления люминесценции в жидких растворах можно применять небольшие добавки тушителей. Но это средство не универсально и не всегда эффективно. Лишь при растворении DKJ в чистом нитробензоле, который сам по себе является тушителем, в работе [46] получен спектр РСКР, правда, в узком интервале колебательных частот. Другой путь заключается в использовании явления тушения люминесценции вещества на адсорбентах [48]. В методе Овсянкина адсорбентом служит бромистое серебро, введенное вместе с красителем в желатину. Наконец, последнюю возможность изучения РСКР дает метод прессования красителя в  $KBr$ , потому что многие из веществ этого класса в кристаллическом состоянии не люминесцируют. Поскольку твердые образцы можно охлаждать, например, до температуры жидкого азота (а при исследовании фотографических эмульсий это является к тому же необходимым условием), то одновременно решается и вторая задача — устраняется разложение вещества.

Чтобы судить о результатах исследования спектров РСКР, достаточно привести характерный участок спектра РСКР криптоцианина, полученный в разных условиях (рис.8). Для сравнения на том же рисунке показаны те же участки спектра РВКР и инфракрасного спектра поглощения. Видны две интересные особенности: смещения спектральных полос и перераспределение интенсивностей между компонентами с частотами около  $605-625 \text{ см}^{-1}$ . Это показано пунктирными линиями на рис.8. Оба отмеченных факта легко

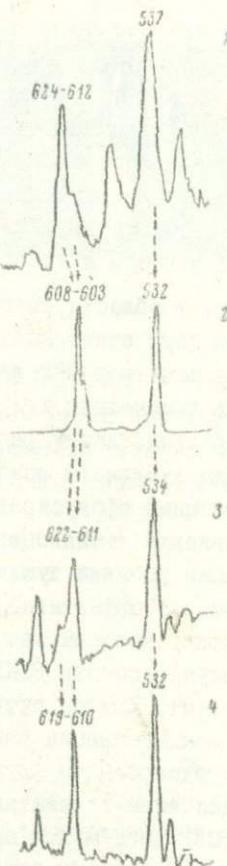


Рис. 8

Участки спектров криптоцианина.

1 - ИК поглощение, краситель в таблетке КВг ( $c \approx 10^{-5}$  М/г); 2 - РВКР, краситель, застеклованный в глицерине при  $77^0\text{K}$ ; 3 - РСКР, краситель в таблетке КВ при  $77^0\text{K}$  ( $c = 10^{-5}$  М/г); 4 - РСКР, краситель, адсорбированный в фотоэмulsionи на  $\text{AgBr}$  при  $77^0\text{K}$  ( $c \approx 5 \cdot 10^{-6}$  М/г). В спектре 2 линии для удобства показаны более широкими, чем на микротрограмме.

интерпретировать, принимая во внимание, что при электронном возбуждении колебательные частоты, как правило, уменьшаются в силу свойств соответствующих потенциальных кривых и по другим причинам, а распределение интенсивностей может измениться из-за радикальной перестройки ядерной конфигурации [49]. Таким образом, характер полученных спектров РСКР является исчерпывающим и притом прямым доказательством правильности сделанного выше отнесения вынужденного аналога процесса к рассеянию на колебательных уровнях молекул именно в возбуждённом электронном состоянии.

На первый взгляд может показаться, что рассеянию по схеме "сверху вниз" на возбужденных молекулах противоречит недостаточная заселенность верхнего электронного состояния. Такой вопрос возникает, если принять во внимание только чисто локальный спектральный характер просветления растворов красителей ("прожигание дырки"). Это опасение, однако, в ранней степени относится и к рассеянию на невозбужденных молекулах, потому что само по себе явление "прожигания дырки" сопоставимо с наличием в системе центров свечения разного типа, на одном из которых реализуется острый резонанс и начинает развиваться генерация. Таким образом, процессам РВКР, протекающим по разным схемам, т.е. отвечающим колебательным переходам в верхнем или нижнем электронном состояниях, нужно просто приписать низкую эффективную концентрацию молекул и ни один из процессов не имеет в этом смысле никаких преимуществ перед другим. Заметим также, что явление просветления красителей изучено пока недостаточно и нет никакой уверенности в том, что "прожигание дырки" не сопровождается общим ослаблением всей полосы в целом.

Ранее на рис. I была показана группа высокочастотных линий спектра, которые, по-видимому, не коррелируют с положением полосы генерации. Мы склонны их приписать к колебательным переходам в нижнем триплетном состоянии молекул. Действительно, исследование растворов криптоцианина, проведенное Рубиновым и соавторами [50], показало наличие косвенных признаков большой заселенности этого состояния, достигающей при возбуждении системы гигантским импульсом почти 45% от общего числа молекул. В очень интересных работах Бонч-Бруевича, Разумовой и Рубановой для ряда полиметиновых красителей в результате

прямых измерений получены сходные величины и установлено спектральное положение полос триплет-триплетного поглощений [51, 52]. В частности, для DKJ максимум последней оказался примерно у  $8000 \text{ \AA}$ , т.е. на таком расстоянии от возбуждающей линии, что становится вполне реальным квазирезонансное ВКР. В других случаях аналогичные полосы расположены гораздо ближе. Странно, правда, что в DKJ возбуждается сразу довольно большая группа линий, а не одна-две, как обычно. Вызывает удивление и то, что линии сравнительно диффузны. Поэтому нельзя исключить и принадлежность рассматриваемых линий к спонтанному процессу.

Так как дискретным спектрам соответствует резонансный процесс рассеяния, то при их интерпретации обязательно нужно считаться с влиянием резонансных условий на свойства тензора рассеяния. Это влияние заключается в снятии запрета, накладываемого на магнитно-дипольную составляющую рассматриваемого тензора в области прозрачности вещества. В итоге вместо шести компонент тензора могут стать активными все девять, что неизбежно влечет за собой изменение правил отбора для интенсивности спектральных линий. С другой стороны, за счет магнитно-дипольной составляющей может резко возрасти степень деполяризации линий. Аналогичная ситуация (но по другой физической причине) возникает при исследовании электронного комбинационного рассеяния вне области резонанса. Если наблюденные нами спектры действительно относятся к возбужденным молекулам, то могут также возникнуть дополнительные трудности, связанные с весьма вероятным взаимодействием по Яну-Теллеру.

Выводы. Результаты систематического экспериментального изучения мощного вторичного излучения, испускаемого в резонансных условиях возбуждения жесткими матрицами полиметиновых красителей, совместимы с его отнесением к эффекту резонансного вынужденного комбинационного рассеяния света. До сих пор, однако, отсутствовали прямые доказательства того, что этот процесс протекает по нетривиальной схеме квантовых переходов, когда промежуточное (виртуальное) состояние расположено ниже начального и конечного. Предположение, которое было ранее сделано на этот счет, основывалось на косвенных спектральных признаках. В настоящей работе это недоставшее звено в цепи доказательств восполнено результатами исследования резонансных

спектров спонтанного комбинационного рассеяния одного из красителей. Тем самым дано исчерпывающее обоснование нового спектроскопического метода изучения колебательных переходов в молекулах, находящихся в возбужденных электронных состояниях. Высказано и частично аргументировано также предположение, что некоторые линии в спектрах РВКР обязаны колебательным переходам в молекулах в нижнем триплетном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.П.Шоргин. Успехи химии, 40, 694, 1971.
2. Л.Н.Овандер. ФТТ, 4, 1471, 1962.
3. A.K.Ganguli, J.L.Birman. Phys.Rev., 162, 805, 1967.
4. E.Burstein, D.L.Mills, A.Pinczuk, S.Ushioda. Phys.Rev.Lett. 22, 348, 1969.
5. E.Mulazzi. Phys. Rev.Lett. 25, 228, 1970.
6. J.M.Worlock, S.P.S. Porto. Phys.Rev.Lett., 15, 697, 1965.
7. C.Henry. Phys.Rev., 152, 699, 1966.
8. Nguyen Xuan Xinch. J.Phys. 28, Suppl. 2, 103, 1967.
9. G.Benedek, G.F.Nardelli. Phys.Rev. 154, 872, 1967.
10. R.T.Harley, J.B.Page, C.T.Walker. Phys.Rev.Lett. 23, 922, 1969.
- II. Mincono Teng, C.Dugautier. C.r. 21 B, 1109, 1969.
12. S.Radhakrishna, H.K.Sehgal. Phys.Lett. 29 A, 286, 1969.
13. I.R.Mair, C.E.Hathaway. Phys.Lett. 30 A, 253, 1969.
14. W.Holzer, W.F.Murphy, H.J.Bernstein. Chem.Phys.Lett. 1, 641, 1970.
15. S.C.Jain, H.K.Sehgal. Phys.Lett. 31 A, 209, 1970.
16. W.Moeller, R.Kaiser, H.Bilz. Phys.Lett. 32 A, 171, 1970.
17. A.Pinczuk, E.Burstein. Phys.Rev.Lett., 21, 1073, 1968.
18. R.C.C.Leite, T.C.Damen, J.F.Scott. Light Scattering Spectra of Solids. Ed.G.B.Wright, Springer, N.Y. 1969, p.359.
19. Elementary Excitations in Solids. Ed. by A.A.Maradudin a. G.F.Nardelli. Plenum Press, N.Y.-Lond. 1969.

20. Г.С.Ландсберг, Ф.С.Барышанская. Изв. АН СССР, сер.физ., 10, 509, 1946.
21. W.Holzer, W.F.Murphy, H.J.Bernstein. J.Chem. Phys. 52, 399, 1970.
22. W.Kiefer, H.W.Schrötter. J.Chem. Phys. 52, 1612, 1970.
23. I.R.Beattie, G.A.Ozin, R.O.Perry. J.Chem. Soc. /A/, 2071, 1970.
24. H.Inaba, T.Kobayasi. Nature, 224, 170, 1969.
25. T.Hirschfeld, S.Klainer. Opt.Spectra, 4, No.7, 63, 1970.
26. H.Inaba, T.Kobayasi. Тр. УІ интернациональной конференции по квантовой электронике. Киото, Япония, 1970, стр.224.
27. А.В.Борткевич, Я.С.Бобович. Опт. и спектр., 29, 895, 1970.
28. Я.С.Бобович. УФН, 97, 37, 1969.
29. P.P.Sorokin, N.S.Shiren, J.R.Lancard, E.C.Hammond, T.G.Kazyaka. Appl.Phys. Lett. 10, 44, 1967.
30. M.Rokni, S.Yatsiv. Phys.Lett. 24 A, 277 1967.
31. М.Е.Мовсесян, Н.Н.Бадалян, В.А.Ирадян. Письма в ЖЭТФ, 6, 63I, 1967.
32. Н.Н.Бадалян, В.А.Ирадян, М.Е.Мовсесян. Письма в ЖЭТФ, 8, 518, 1968.
33. S.Yatsiv, M.Rokni, S.Barak. IEEE J.Quant. Elestr. 4, 900, 1968.
34. П.А.Апанасевич, Д.Н.Ордабаев. Ж.прикл.спектр., 4, 134, 1966.
35. В.Т.Платоненко. Нелинейная оптика. Тр. 2-го Всесоюзного симпозиума по нелинейной оптике. Новосибирск, "Наука", СО, 1968, стр.25I.
36. Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. УФН, 103, 3, 1971.
37. Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Опт. и спектр., 26, 1060, 1969.

38. Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Письма в ЖЭТФ, II, 85, 1970.
39. Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Опт. и спектр., 28, 474, 1970.
40. А.В.Борткевич, Я.С.Бобович, Н.М.Беляевская. Опт. и спектр., 28, 688, 1970.
41. K.Lenz, A.J.Weigman, M.Pfeiffer, A.Lau, W.Werncke, P.Gadow. Int. Tagung "Laser u. ihre Anwendung". Deutsche Akad. d. Wiss. zu Berlin, Inst. f.Opt. u. Spektroskopie. Тезисы докладов, 1970, стр.62.
42. И.К.Квитоишвили, М.В.Мелищук, Е.А.Тихонов, М.Т.Шлак. У Всесоюзная конференция по нелинейной оптике. Кипинев, ноябрь 1970 г. Тезисы докладов, стр.89.
43. M.Bass, T.F.Deutsch. Appl. Phys.Lett. 11, 89, 1967.
44. Я.С.Бобович, А.В.Борткевич. Опт. и спектр., 24, 456, 1968; Ж.прикл.спектр., II, 820, 1969.
45. Л.Д.Деркачева, А.И.Соколовская. Опт. и спектр., 25, 447, 1968.
46. М.Я.Центнер, Я.С.Бобович, Н.М.Беляевская. Опт. и спектр., 33, 181, 1972.
47. М.Я.Центнер, Я.С.Бобович, Н.М.Беляевская. Опт. и спектр., 34, 82, 1973.
48. G.Karagounis, R.Issa. Nature, 195, 1196, 1962.
49. C.K.Ingold. J.chim.-phys. et phys.-chim. biolog. 53, 472, 1956.
50. А.Н.Рубинов, В.А.Мостовников, М.М.Лойко. Ж.прикл.спектр., 12, 634, 1970.
51. А.М.Бонч-Бруевич, Т.К.Разумова, Г.М.Рубанова. Опт. и спектр., 34, 305, 1973.
52. А.М.Бонч-Бруевич, Т.К.Разумова, Г.М.Рубанова. Тезисы доклада на XVII Всесоюзном съезде по спектроскопии, Минск, июль 1971.

## ЯВЛЕНИЕ ВКР И ЕГО АНОМАЛИИ

Со времени открытия вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) прошло всего 9 лет, однако исследованию этого явления уже посвящены сотни работ. Закономерности явления ВКР довольно своеобразны, поэтому интерес к нему вполне оправдан. Быть с тем, в этом явлении имеются интересные "аномалии", т.е. часто явление протекает не так, как ожидалось. В некоторых случаях оказалось, что аномалии связаны с недостаточно чистой и определенной постановкой эксперимента. Поэтому в настоящее время к экспериментам по ВКР предъявляются довольно жесткие требования в смысле определенности и однозначности условий опыта.

а) Прежде всего необходимо работать с одной аксиальной и с одной поперечной модой возбуждающего излучения. Первое условие контролируется при помощи интерферометра с достаточно большим разрешением, так как расстояние между модами составляет около  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Второе условие может считаться удовлетворенным лишь по совокупности признаков (ширина возбуждающей линии  $0,005 - 0,008 \text{ см}^{-1}$ , распределение по сечению пучка и по углам гауссово, импульс возбуждающего излучения одиничный и во времени также имеет гауссов профиль).

б) Кроме этого должны отсутствовать искажающие факторы — генерация за счет отражения от торцов кюветы и искра при фокусировании возбуждающего излучения. Для сопоставления с теорией желательно работать в параллельном пучке.

в) Наконец, должно быть исключено влияние существующих явлений, в первую очередь, самофокусировки и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна.

Удовлетворить всем этим требованиям можно лишь за счет сужения числа возможных объектов исследования и потерь интенсивности возбуждающего света.

Однако даже при этом остаются некоторые "аномалии" в протекании ВКР, которым в основном и будет посвящена эта работа.

Зависимость интенсивности ВКР от интенсивности возбуждающего излучения и длины кюветы. Элементарные соображения о природе явления ВКР приводят к выводу о том, что в определенном интервале значений интенсивности возбуждающего излучения

$I_s$  и длины кюветы  $l$  должна существовать экспоненциальная зависимость интенсивности ВКР  $I_s$  от указанных параметров. Более полно переход от спонтанного комбинационного рассеяния (КР) к вынужденному и затем к насыщению учитывается в теоретических работах [1,2].

Экспериментальные данные качественно согласуются с результатами этих работ. Различие наблюдается в жидкостях с низким порогом самофокусировки, в которых после достижения порога самофокусировки происходит резкое возрастание интенсивности ВКР.

При более строгом количественном изучении энергетических характеристик ВКР необходимо прежде всего учитывать форму импульсов возбуждающего излучения. Дело в том, что в теоретических работах, посвященных ВКР, оперируют с интенсивностями, тогда как на опыте измеряются обычно энергии, что значительно проще. Необходимо также учитывать реальные геометрические условия опыта.

Специальные исследования, проведенные Зубовым и соавторами [3], показали, что указанные факторы могут быть учтены путем некоторого изменения параметров, входящих в теоретические формулы для энергетической зависимости ВКР. Кроме того, можно так поставить эксперимент, что в результате измерений непосредственно получаются величины, входящие в теоретические расчеты. Работ такого типа еще немного, но они показали характерное отличие экспериментального хода зависимости интенсивности ВКР от теоретически ожидаемого.

В качестве примера на рис. I показаны данные, полученные в работе [4] для жидкого азота. Можно отметить наличие четырех участков на графике зависимости энергии первой стоксовой компоненты комбинационного рассеяния от энергии возбуждающего излучения:

I. Участок СКР, на котором энергия первой стоксовой компоненты линейно зависит от энергии возбуждающего излучения;

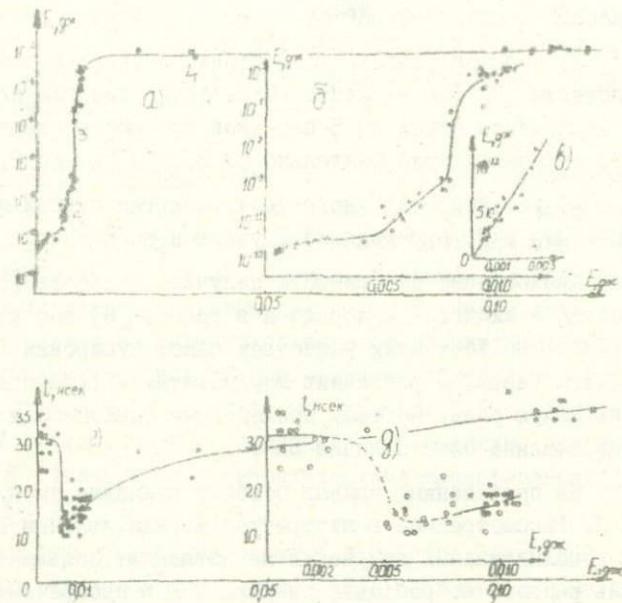


Рис.1 а) Зависимость энергии первой стоковой компоненты ВКР от энергии возбуждающего излучения для жидкого азота. б) Та же зависимость для начального участка в растянутом масштабе. в) Та же зависимость для линейного начального участка. г) Зависимость длительности импульса излучения первой стоковой компоненты ВКР от энергии возбуждающего излучения для жидкого азота. д) Та же зависимость для начального участка в растянутом масштабе.

2) участок экспоненциальной зависимости энергии первой стоксовой компоненты ВКР от энергии возбуждающего излучения;

3) участок резкого возрастания энергии первой стоксовой компоненты ВКР (имеет место возрастание энергии первой стоксовой компоненты почти на 5 порядков при росте энергии возбуждающего излучения приблизительно от  $8,0 \cdot 10^{-3}$  дж до  $8,2 \cdot 10^{-3}$  дж);

4) участок медленного роста энергии первой стоксовой компоненты ВКР, переходящий в участок насыщения.

Аналогичные зависимости получены в работе [5] для жидкого азота и жидкого кислорода и в работе [6] для кристалла кальцита. Во всех этих веществах самофокусировка (связанная с эффектом Керра) и рассеяние Мандельштама-Бриллюэна играют очень малую роль. Поэтому приведенные зависимости характеризуют несомненно само явление ВКР.

На приведенных кривых особого внимания заслуживает участок 3. Рассмотренные в литературе модели явления ВКР (1,2,7,8) без дополнительных допущений не объясняют появления участка столь резкого возрастания энергии ВКР в прозрачных средах. Можно было бы попытаться объяснить наличие этого участка явлением самофокусировки. Однако обычная самофокусировка была обнаружена в жидким азоте в работе [9] при энергиях, приблизительно в 30 раз более высоких, чем интересующие нас. При энергиях, соответствующих рабочей области в обсуждаемых экспериментах, не было обнаружено ни явления самофокусировки, ни явления рассеяния Мандельштама-Бриллюэна [5,10].

С другой стороны, кажущееся на первый взгляд вероятным предположение о развитии на этом участке процессов генерации также не подходит. Генерация могла бы возникнуть, например, из-за релеевского рассеяния в среде [5]. Однако интенсивность генерации первой стоксовой компоненты по направлению возбуждающего луча ("вперед") и в обратном направлении ("назад") должна быть одинаковой, что в экспериментах не наблюдается.

Одной из возможных причин появления участка резкого появления интенсивности ВКР могла бы явиться самофокусировка особого типа. Как указывалось выше, обычно рассматриваемая самофокусировка за счет ориентационного эффекта Керра не мо-

жет здесь играть заметной роли, так как ее порог в данных веществах слишком высок. Однако для своеобразной самофокусировки ВКР порог оказывается нужной величины. Подробнее эти вопросы рассмотрены в работе [II].

Временная зависимость ВКР. В работе [4] параллельно с энергетическими характеристиками изучалась длительность импульсов излучения первой стоксовой компоненты ВКР. Полученные результаты представлены на рис. I (нижние кривые). На участке 1 длительность импульсов КР равна длительности импульса возбуждающего излучения и не зависит от энергии возбуждающего излучения. На участке 2 происходит сокращение длительности импульсов ВКР приблизительно в 3 раза. На участках 3 и 4 наблюдается плавный рост длительности с тенденцией к насыщению. Вид полученной кривой согласуется с теоретическими представлениями, развитыми в работе [12].

В цитированной работе, а также в работах Федяниной и соавторов [13] и Шведовой и соавторов [14] изучалась форма импульсов различных компонент ВКР и возбуждающего излучения, прошедшего через рассеивающую среду. Обнаружена деформация импульса возбуждающего излучения, обусловленная перекачкой энергии из этого импульса в импульсы ВКР. Типичные кривые представлены на рис. 2. Наиболее характерна двугорбая форма импульса, причем высота первого максимума больше второго. Это интересное явление объясняется в [13] за счет конечного времени установления ВКР, причем по соотношению высоты горбов и расстоянию между ними найдено время установления в жидким азоте.

Асимметрия излучения ВКР "вперед" и "назад". Уже в первых экспериментах, связанных с изучением свойств ВКР [15], была обнаружена асимметрия интенсивности рассеяния. Интенсивность первой стоксовой компоненты ВКР в бензоле в направлении возбуждающего излучения ("вперед") оказалась значительно больше интенсивности ее в противоположном направлении ("назад"). Этот результат подтвержден другими авторами [16, 17], однако количественно их данные сильно различались.

Систематические исследования, выполненные в работах Соколовской и соавторов [9, 18, 19], показали, что асимметрия интенсивности рассеяния "вперед" и "назад" представляет собой

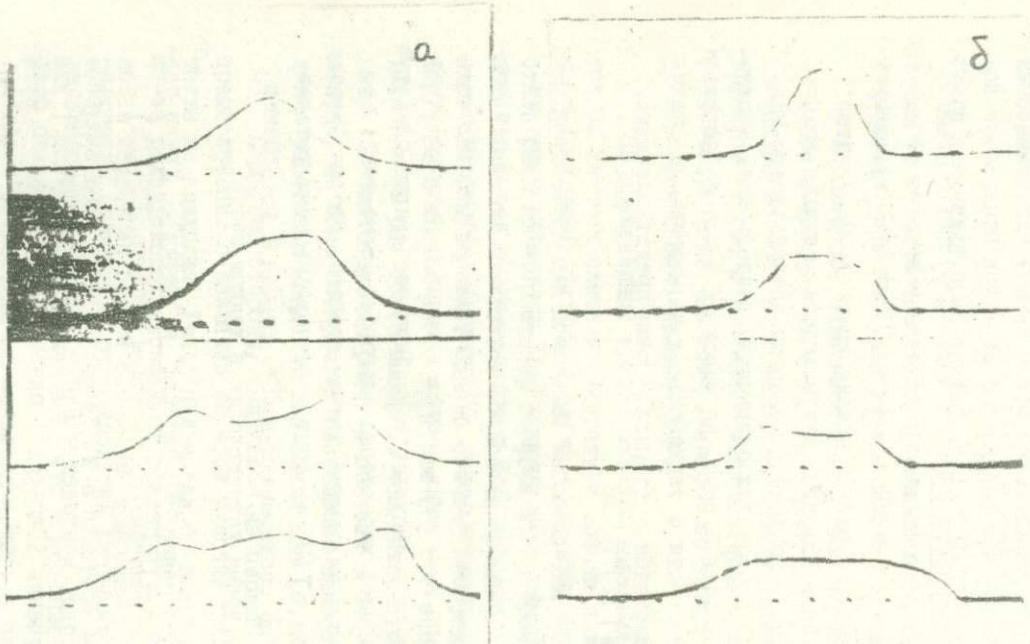


Рис.2

Изменение формы импульса излучения в зависимости от энергии возбуждающего излучения на входе: а) - для возбуждающего излучения, прошедшего образец; б) - для первой стоксовой компоненты. Увеличение энергии соответствует последовательности кривых сверху вниз, метки через 10 нс.

одну из характерных особенностей ВКР и проявляется в той или иной степени в разнообразных веществах при различных условиях возбуждения ВКР. Вместе с тем выяснилось, что асимметрия не исчерпывается различием полной интенсивности в указанных направлениях. Распределение интенсивности по сечению пучка в направлениях "вперед" и "назад" также резко отличается. В качестве примера на рис.3 показано распределение интенсивности по сечению пучка первой стоксовой компоненты ВКР в жидком азоте (толщина слоя азота 100 мм). Как можно видеть, в направлении "вперед" распределение существенно более равномерное, чем в направлении "назад". Имеются различия и в других характеристиках ВКР (ширина линии, угловое распределение излучения, длительность и форма импульсов). Все это показывает, что условия формирования излучения ВКР "вперед" и "назад" существенно различны и обусловлены существенно разными процессами [9,20].

Наблюдаемая асимметрия ВКР в направлениях "вперед" и "назад" с точки зрения существующих теоретических представлений [7,8,21] представляет собой "аномалию". Действительно, теория явления КР приводит к выводу о полной симметрии рассеяния "вперед" и "назад", которая должна сохраняться и в явлении ВКР, если условия возбуждения стационарны [21]. Считая, что длина кюветы составляет 10 см, получаем, что время прохождения импульса возбуждающего излучения через кювету равно 0,3 наносекунды. Длительность импульса составляет обычно 15-30 наносекунд. При этих условиях возбуждение ВКР проходит в почти стационарных условиях.

Такие побочные явления, как генерация на неоднородностях в среде и самофокусировка, не могут объяснить наблюдаемую асимметрию ВКР.

Указанная аномалия ВКР является прямым следствием когерентных процессов в ВКР, которые будут обсуждаться ниже.

Ширина линий ВКР. Важным параметром излучения спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР) и ВКР является спектральная ширина линий излучения. В спектрах СКР ширины линий довольно хорошо изучены, тогда как данные по ширинам линий ВКР до последнего времени были крайне ограничены [22,23].

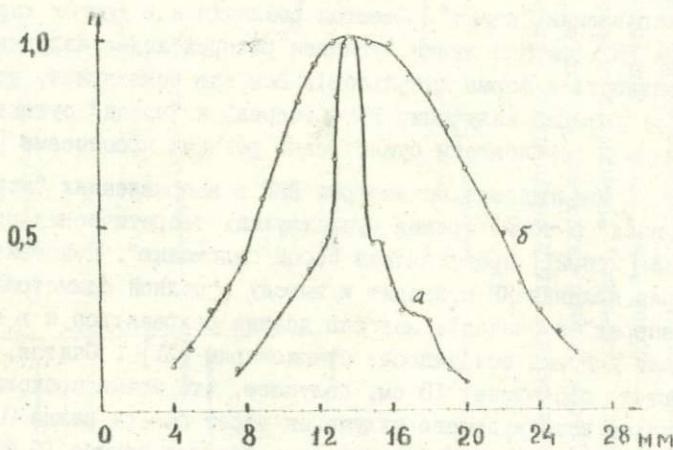
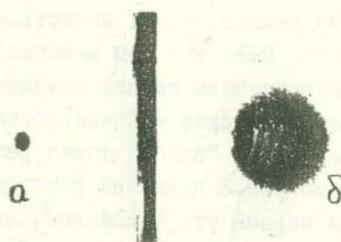


Рис.3 Распределение интенсивности по сечению пучка первой стоксовой компоненты ВКР при толщине слоя азота 10 см: а) в направлении назад, б) - в направлении вперед.

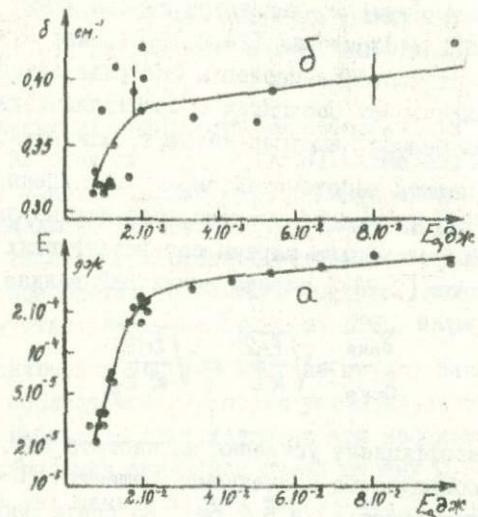


Рис.4 Зависимость энергии (кривая а) и ширины линии (кривая б) первой стоксовой компоненты ВКР в порошке стильбена от энергии возбуждающего излучения.

Систематические исследования ширины линий ВКР были выполнены в нашей лаборатории [24, 25, 6]. Были измерены ширины линий первой стоксовой компоненты ВКР ряда веществ в жидком и монокристаллическом состоянии и кристаллических порошков. Исследовались бензол, ацетон, кальцит, стильбен, нитрат калия.

Уже в первой работе этой серии, выполненной Чирковым и соавторами [24], было обнаружено, что ширина линий ВКР примерно в 10-20 раз меньше ширины соответствующих линий СКР. Согласно теории [2, 8], ширина линий ВКР должна уменьшаться согласно формуле

$$\frac{\delta_{\text{ВКР}}}{\delta_{\text{СКР}}} = \sqrt{\frac{E_B}{Kl}} = \sqrt{\frac{E_B}{K'E_S}} .$$

Здесь  $K$  – коэффициент усиления на частоте ВКР,  $l$  – длина образца. Для большинства исследуемых веществ  $Kl \sim 20-40$ , т.е. линии ВКР должны сужаться в 5-7 раз. На опыте наблюдается значительно большее сужение линий.

В работе Зубова и соавторов [25] была исследована зависимость ширины линий ВКР от энергии возбуждающего излучения. На рис.4 показана полученная зависимость для порошка стильбена. Здесь верхний рисунок относится к ширине линии  $\delta$   $\Delta\nu = 1593 \text{ см}^{-1}$ , нижний – к энергии первой стоксовой компоненты ВКР  $E_S$ .

Следует разграничить две области изменения  $\delta$ . В первой области – области насыщения для  $E_S$  наблюдается небольшое плавное увеличение  $\delta$ . Измерения, выполненные в более широком диапазоне при увеличении  $E_B$  до 0,6 дж, обнаруживают ту же закономерность. Такого поведения  $\delta$  можно было ожидать, так как для центральной части спектральной линии насыщение наступает раньше, а удаленные от центра участки линии начинают вступать более активно в процесс ВКР при росте энергии возбуждающего излучения.

Во второй области – области экспоненциального роста энергии первой стоксовой компоненты – согласно приведенной выше формуле, можно было ожидать сужения линии с ростом  $E_B$ . То обстоятельство, что в данной работе исследовался порошок стильбена, а не прозрачное вещество, не существенно, так как при выводе указанной формулы используется лишь экспоненциальное воз-

растание энергии ВКР. Как можно видеть (рис.5), ход экспериментальной и теоретической зависимостей различен, причем наблюдаемая ширина линий ВКР меньше вычисленной величины приблизительно в 10 раз.

В последующей работе тех же авторов была исследована ширина линий ВКР бензола ( $\Delta\nu = 992\text{см}$ ). Измерению ширины линий ВКР подобных веществ сильно мешает вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ). Вследствие ВРМБ между кюветой с исследуемой жидкостью и рубином устанавливается обратная связь, и линия ВКР приобретает сложную структуру, компоненты которой возбуждаются отдельными компонентами ВРМБ.

Для исключения влияния ВРМБ на ширину линий ВКР в бензоле кювета с исследуемой жидкостью устанавливалась на расстоянии 10 м от рубина. В этих условиях при небольшой энергии возбуждающего излучения линия ВКР имела ширину  $0,08\text{--}0,10 \text{ см}^{-1}$ , т.е. в 20-25 раз меньше ширины той же линии в СКР. При увеличении энергии возбуждающего излучения линия приобретала сложную структуру и уширялась до  $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ .

В упомянутых выше работах возбуждение ВКР осуществлялось излучением ОКГ с одной аксиальной модой, но селекция поперечных мод не проводилась. В работе [6] ВКР возбуждалось одномодовым лазером. Исследовался кристалл кальцита (линия  $1086\text{см}^{-1}$ ). Ход зависимости ширины линии ВКР от энергии возбуждающего излучения оказался такой же, как и в предыдущих работах. Ширина линии ВКР кальцита при небольших энергиях возбуждающего излучения составляет  $\sim 0,02 \text{ см}^{-1}$ , т.е. в 50 раз меньше ширины линии СКР.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные показывают, что ни ширина линий ВКР, ни зависимость ее от энергии возбуждающего излучения не согласуются с предсказаниями существующей теории. Это расхождение, по-видимому, не связано с явлением самофокусировки, так как наблюдается в некоторых веществах, где самофокусировки нет. Такие побочные явления, как генерация из-за рассеяния света на неоднородностях среды или отражения на торцах образца, также не могут объяснить указанное расхождение, которое наблюдалось и при устранении этих эффектов.

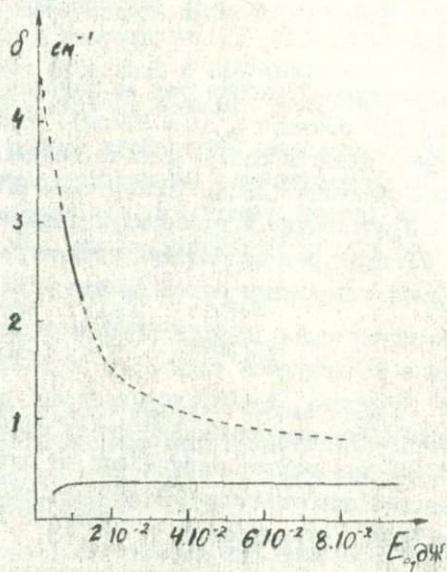


Рис.5 Зависимость ширины линии первой стоксовой компоненты ВКР в стильбене от энергии возбуждающего излучения: сверху - теоретическая зависимость, снизу - экспериментальная. Сплошной участок на теоретической кривой найден по экспериментальным данным для коэффициента усиления, полученным из кривой рис. 4а.

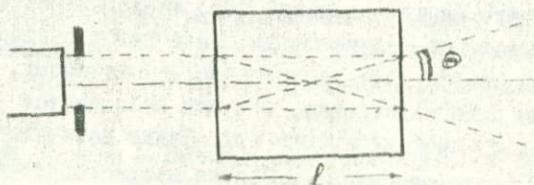


Рис.6 Геометрические условия возбуждения ВКР.

Следует заметить, что обнаруженное в наших работах расхождение эксперимента и теории не ограничивается шириной линий ВКР. Аналогичное расхождение имеет место по отношению к угловому распределению излучения ВКР, которое для первой стоксовой компоненты оказалось значительно более узким, чем ожидалось по теории явления. В соответствии с предположениями, высказанными в нашей работе [2], обе эти аномалии, названные "эффектами повторения", тесно связаны и могут быть объяснены на общей основе. Более того, "аномальное" сужение линий ВКР, по-существу, было предсказано в указанной работе. Мы вернемся к обсуждению этих вопросов в конце статьи.

Угловое распределение ВКР. При исследовании углового распределения излучения ВКР обычно основное внимание привлекают кольца излучения на антистоксовых и высших стоксовых частотах, которым посвящено большое число работ. По поводу углового распределения излучения ВКР, распространяющегося вблизи оси возбуждающего светового пучка, в литературе имеются лишь беглые замечания.

Систематическое изучение углового распределения первой стоксовой компоненты ВКР, выполненное в работах Арбатской и соавторов [26, 27], показало, что это распределение характеризуется резко выраженной направленностью вперед. Эта направленность проявляется столь резко, что угловое распределение первой стоксовой компоненты ВКР приближенно "повторяет" распределение возбуждающего излучения.

Для объяснения преимущественного направления первой стоксовой компоненты ВКР вдоль оси возбуждающего излучения обычно выдвигаются соображения о различной длине светового пути  $\ell$  вдоль луча лазера и в сторону от него. Поскольку интенсивность линий ВКР экспоненциально зависит от  $\ell$ , то этот фактор, конечно, нужно учитывать. Однако простое геометрическое рассмотрение приводит к выводу, что этим путем не могут быть объяснены данные эксперимента.

Наиболее просто поддается анализу случай, когда через кювету с исследуемым веществом проходит параллельный пучок возбуждающего излучения (рис.6). В пучке, вступающем в кювету, имеются только фотоны с частотой лазера  $\omega$ , которые возбужда-

ют вначале обычное комбинационное рассеяние. Этот процесс является единственным реальным источником первичных фотонов на стоксовой частоте  $\omega^1$ . Угловое распределение этих фотонов в интересующем нас интервале углов (вблизи оси) может считаться почти равномерным.

Будем следовать далее обычной схеме усиления. Каждый стоксов фотон индуцирует фотоны того же направления, что и рассматриваемый. Но тогда при одинаковых геометрических условиях, что выполняется вблизи оси, усиление должно быть одинаково по всем направлениям. Сечение пучка возбуждающего излучения вдоль оси кюветы в рассматриваемом случае имеет вид прямоугольника. Длина светового пути под небольшими углами  $\Theta$  к оси, очевидно, больше, чем по оси кюветы. Соответственно, и интенсивность ВКР под небольшими углами  $\Theta$  к оси, например, по диагонали сечения пучка, должна быть не меньше, чем вдоль оси.

Экспериментальные данные резко противоречат этому выводу. В качестве примера на рис.7 пунктиром показан круг, в котором должно было бы распределяться равномерное излучение ВКР по приведенному расчету и экспериментально полученное распределение. Эти опыты были выполнены с бензолом в кювете длиной  $l = 10$  см. Режим работы ОКГ подбирался так, чтобы распределение возбуждающего излучения по сечению пучка было почти равномерным [27].

Угловое распределение ВКР, вообще говоря, зависит от молового состава возбуждающего излучения, а также от побочных эффектов, например, самофокусировки. Однако специальные опыты показали, что эффект повторения, о котором говорилось выше, отчетливо проявляется при одномодовом режиме ОКГ (рис.8). Поскольку эффект повторения наблюдается в условиях, когда самофокусировка не имеет места, то за счет самофокусировки также не может быть объяснен этот эффект.

Следует иметь в виду, что спектральное и угловое распределения ВКР "повторяют" соответствующие распределения возбуждающего излучения лишь с некоторым приближением. Это представляется вполне естественным, если учесть, что всегда имеются процессы, приводящие к уширению указанных распределений. Интерес эффектов повторения состоит как раз в том, что в них происходит сужение распределений. Следует заметить, что исследо-

Рис.7

Спектр ВКР в бензоле при равномерном распределении возбуждающего излучения по сечению пучка.

B

/St

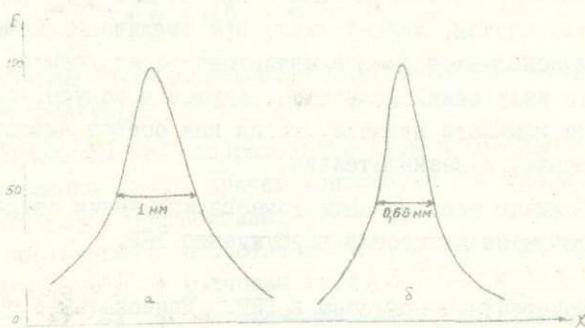


Рис.8

Угловое распределение при возбуждении ВКР в бензоле одномодовым ОКГ: а) Первая стоксова компонента ВКР; б) Излучение рубина, прошедшее через кювету.

вания ВКР очень часто проводятся в условиях насыщения или в области, переходной от экспоненциального роста интенсивности ВКР к насыщению. В этих областях должно происходить не "подчеркивание" неоднородностей распределения (как в области экспоненциального роста интенсивности), а наоборот, сглаживание этих неоднородностей. Поэтому измеряемые величины ширины спектральной линии и углового распределения ВКР, вероятно, завышены. В наиболее чистом виде эффекты повторения должны наблюдаться при небольших превышениях порога ВКР.

Эффект повторения в угловом распределении ВКР наблюдался не только на первой, но также на второй и третьей стоксовых компонентах [2]. На антистоксовых компонентах в ряде веществ также было обнаружено излучение, распространяющееся вдоль оси возбуждающего излучения [28]. При этом в ряде жидкостей (циклогексан, ацетон, жидкий азот) при увеличении мощности накачки вначале появляется осевое антистоксово излучение, а затем конусы этого излучения. Излучение, идущее в конусы, быстро растет с ростом мощности накачки, тогда как осевое антистоксово излучение меняется незначительно.

Наличие осевого антистоксова излучения свидетельствует о разнообразии процессов возбуждения ВКР.

Когерентные процессы в ВКР. Рациональное объяснение ряда "аномалий" ВКР может быть получено, если принять во внимание когерентные процессы при рассеянии света. В обычном рассмотрении процессов рассеяния фазы падающего и рассеянного фотонов не существенны и могут не учитываться. Такой подход оказывается недостаточным при исследовании четырехфотонных процессов, в которых на молекулу падают два фотона и рассеиваются два новых фотона. Подобными процессами объясняется возникновение колец излучения антистоксовых и высших стоксовых компонент ВКР. Четырехфотонное рассеяние в ВКР подчиняется определенным фазовым соотношениям, а его интенсивность имеет тот же порядок величины, как и обычное - двухфотонное ВКР. Поэтому естественно рассматривать такое рассеяние не как процесс четвертого порядка, а как когерентный процесс второго порядка. При этом вопрос о физических причинах этой когерентности нами не обсуждается. В целом данная проблема еще недостаточно изучена и требует специальных исследований.

Рассмотрим два процесса А и В с амплитудами соответственно  $a$  и  $b$ . Если эти процессы независимы, то полная вероятность перехода С = А + В равна сумме вероятностей указанных двух переходов – процессы являются некогерентными

$$W_{\text{некор}} = aa^* + bb^* = W_A + W_B . \quad (1)$$

При когерентных процессах, аналогично оптическим, должны суммироваться амплитуды. Поэтому амплитуда С сложного когерентного процесса равна

$$c = a + b , \quad (2)$$

а для вероятности когерентного процесса имеем

$$W_{\text{кор}} = aa^* + bb^* + ab^* + ba^* = W_{\text{некор}} + \Delta W . \quad (3)$$

Рассматриваемый процесс является действительно когерентным только при  $\Delta W \neq 0$ .

Мы применим эти соображения к двум процессам комбинационного рассеяния света, причем используем обозначения и результаты работы [2]. Предположим, что в процессе А молекула переходит из состояния  $i$  в состояние  $K$ , причем поглощается фотон с частотой  $\omega_a$  и волновым вектором  $K_a$  и испускается фотон с частотой  $\omega'_a$  и волновым вектором  $K'_a$ . В процессе В начальное и конечное состояния молекулы те же, что в процессе А, а частоты и волновые векторы поглощающего и испускаемого фотонов соответственно  $\omega_b$ ,  $K_b$  и  $\omega'_b$ ,  $K'_b$ . Амплитуда процесса А равна

$$a = \frac{2\pi f K_i(t) \sqrt{\omega_a \omega'_a} \sqrt{n_a(n'_a + \frac{\omega'_a}{2\pi c})^3}}{|\omega'_a + \omega_y - \omega_a + i(q_i - q_K)|} |S_{Ki}^{(a)}| e^{i(K_a - K'_a)t} e^{i(P_a + \gamma_a)} , \quad (4)$$

где

$$f_{Ki}(t) = e^{-q_{xt}t} e^{-q_{yt}t} e^{i(\omega'_a - \omega_y - \omega_a)t} , \quad (5)$$

$$S_{Ki}^{(a)} = \sum_l \frac{(e_a P_{li})(e'_a P_{rl})}{\omega'_l - \omega_a + i(q_i - q_l)} + \frac{(e'_a P_{li})(e_a P_{rl})}{\omega'_l + \omega'_a + i(q_i - q_l)} . \quad (6)$$

В этих формулах  $q_i$ ,  $q_k$  - ширины соответствующих уровней,  $\omega_y$  - частота колебательного перехода,  $e_a$  и  $e'_a$  - векторы поляризации поглощаемого и испускаемого фотонов,  $P_{ii}$ ,  $P_{kl}$  - матричные элементы дипольного момента,  $\hbar\omega_e^0$  - энергия промежуточного электронного состояния,  $n_a$  и  $n_b$  - числа падающих и рассеянных фотонов, постоянные фазовые множители  $e^{i\varphi_a}$ ,  $e^{i\varphi_b}$  учитывают соответственно мнимые члены знаменателей в (6) и (4). Для амплитуды процесса В имеем аналогичное выражение.

Обозначим  $\rho(\omega_0 - \omega)$ ,  $\rho(\Omega_0 - \Omega)$  распределения амплитуд падающего излучения по частотам и углам (под  $\Omega$ , подразумевается вся совокупность угловых переменных). При помощи (4) и аналогичного выражения для процесса В находим  $a b^* + b a^*$ . Это выражение будет содержать осциллирующий множитель  $\cos(\Delta\omega t + \Delta K r + \Delta\Phi + \Delta\psi)$ . В случае стоксовых процессов  $q_i = 0$ ;

$q_k = q$  и при больших  $q \cdot t$  первым членом в (5) можно пренебречь. Для вычисления величины  $\Delta W$  нужно проинтегрировать полученное выражение по частотам и углам возбуждающих линий. После несложных вычислений находим:

$$\Delta W = \alpha \sqrt{n_a n_b} F(\omega'_a, \omega'_b, t) \Phi(\Omega'_a, \Omega'_b, r) \cos(\Delta\varphi + \Delta\psi); \quad (7)$$

$$F(\omega'_a, \omega'_b, t) = \int \frac{\rho(\omega_{ba} - \omega_a) \rho(\omega_{bb} - \omega_b)}{|\Delta\omega_a - iq| |\Delta\omega_b - iq|} \cos(\Delta\omega t) d\omega_a d\omega_b; \quad (8)$$

$$\Phi(\Omega'_a, \Omega'_b, r) = \int \gamma(K, r) \cos(\Delta K \cdot r) d\Omega_a d\Omega_b; \quad (9)$$

$$\alpha = 8\pi^{-2} \sqrt{\omega_a \omega_b \omega'_a \omega'_b} \sqrt{n'_a + \frac{\omega'^2_a}{(2\pi c)^2}} \sqrt{n'_b + \frac{\omega'^2_b}{(2\pi c)^2}};$$

$$\gamma(K, r) = |S_{ki}^{(\alpha)}| |S_{ki}^{(b)}| \rho(\Omega_{ba} - \Omega_a) \rho(\Omega_{bb} - \Omega_b);$$

$$\Delta\omega_a = \omega'_a + \omega_y - \omega_a; \quad \Delta\omega_b = \omega'_b + \omega_y - \omega_b.$$

Интегралы (8), (9) представляют собой, вообще говоря, быстро убывающие функции соответственно времени и пространственных координат. Если, например,  $\rho(\omega_{ba} - \omega_a)$  имеет вид дисперсионной или гауссовой функции, то соответственно  $F \sim e^{-\delta t}$

или  $F \sim e^{-\frac{t^2}{\rho^2}}$ . Эти интегралы при больших значениях  $t$  и  $\rho$  не обращаются в нуль лишь при выполнении условий когерентности:

$$\Delta\omega = \omega_a - \omega'_a - \omega_b + \omega'_b = 0; \quad (IO)$$

$$\Delta K = K_a - K'_a - K_b + K'_b = 0. \quad (II)$$

Условие (II) представляет собой в несколько измененной форме известное условие фазового синхронизма.

Выражение (?) показывает, что процесс А индуцируется не только фотонами, участвующими в этом процессе, но и фотонами, участвующими в процессе В, и наоборот. Мы можем рассматривать это выражение как вероятность "четырехфотонного" процесса КР, поскольку фотоны связаны условиями (IO) и (II). Как следует из приведенного рассмотрения, вероятность такого процесса отлична от нуля только при выполнении условий когерентности.

Рассмотрим теперь тот частный случай, когда оба падающих фотона одинаковы, т.е. являются, например, фотонами возбуждающего излучения. Для когерентного процесса указанного типа условие  $\Delta\omega = 0$  приводит к выводу, что при  $\omega_a - \omega_b = \delta\omega$  также  $\omega'_a - \omega'_b = \delta\omega$ . Но это означает, что ширина линии ВКР при когерентном рассеянии совпадает с шириной возбуждающей линии, т.е. имеет место "эффект повторения" по ширине линии. Из условия фазового синхронизма аналогично получаем, что если  $K_a - K_b = \delta K$ , то  $K'_a - K'_b = \delta K$ . Это означает, что угловая расходимость рассеянного излучения не выходит за пределы расходимости возбуждающего излучения, т.е. имеет место "эффект повторения" по углам. Все это излучение направлено только "вперед", что объясняет экспериментально наблюдаемую асимметрию индикаторы ВКР.

Рассмотренное когерентное (четырехфотонное) КР добавляется к обычному некогерентному (двухфотонному) КР. В случае ВКР это приводит к преимущественному развитию процессов, удовлетворяющих условиям когерентности.

Если условия когерентности не могут быть выполнены (например, во внешнем резонаторе), то развиваются процессы уси-

ления некогерентного ВКР. Переход к области насыщения также приводит к возрастанию роли некогерентного ВКР, что проявляется в уширении спектральной линии и углового распределения ВКР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Зубов, М.М.Сущинский, И.К.Шувалов. Журн.прикл.спектр., 3, 336, 1965.
2. М.М.Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изв. "Наука", 1969.
3. В.А.Зубов, А.В.Крайский, М.М.Сущинский, М.И.Федянина, И.К.Шувалов. ЖЭТФ, 59, 1466, 1970.
4. Е.К.Казакова, А.В.Крайский, В.А.Зубов, М.М.Сущинский, И.К.Шувалов. КОФ, № 7, 1970, стр.42.
5. J.B.Grun, A.K.Mc Quillem, B.P.Stoicheff. Phys.Rev., 180, 61, 1969.
6. Г.В.Перегудов, В.А.Чирков, М.М.Сущинский. ХУП Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докладов. Лазерная спектроскопия. Минск, 1971, стр.49.
7. Н.Бломберген. Нелинейная оптика. Изд-во "Мир", Москва, 1966.
8. В.Н.Луговой. Введение в теорию вынужденного комбинационного рассеяния. Изд-во "Наука", Москва, 1968.
9. А.Д.Кудрявцева, А.И.Соколовская, М.М.Сущинский. ЖЭТФ, 59, 1556, 1970.
10. А.З.Грасюк, В.Ф.Бычков, Н.Г.Зубарев, В.Н.Мишин, В.Г.Смирнов. Письма ЖЭТФ, 8, 474, 1968.
- II. А.И.Соколовская, А.Д.Кудрявцева, М.М.Сущинский, В.кн. "Нелинейные процессы в оптике", в.2, Новосибирск, 1972, стр.262.
12. В.А.Зубов, А.В.Крайский, К.А.Прохоров, М.М.Сущинский, И.К.Шувалов. ЖЭТФ, 55, 443, 1968.
13. М.И.Федянина, А.В.Крайский, В.А.Зубов. ЖЭТФ, 60, 527, 1971.
14. Н.Д.Шведова, А.П.Герасин, Л.М.Свердлов. Оптика и спектроскопия, 29, 531, 1970.
15. T.D.Maker, R.W.Terhune. Phys. Rev., 132, A801, 1965.

16. B.P.Stoicheff. Phys. Rev. Lett., 7, 186, 1963.
17. J.R.Shen, J.Shoham. Phys. Rev., 163, 224, 1967.
18. А.И.Соколовская, А.Д.Кудрявцева, М.М.Сущинский. Труды 2-го Всесоюзного симпозиума по нелинейной оптике, Новосибирск, 1968, стр.277.
19. А.И.Соколовская, А.Д.Кудрявцева, Т.П.Жбанова, М.М.Сущинский. ЖЭТФ, 53, 8, 1967.
20. А.Д.Кудрявцева, А.И.Соколовская, М.М.Сущинский. КСФ, № 2, 32, 1971.
21. В.И.Беспалов, А.М.Кубарев, Г.А.Пасманик. Известия Высших учебных заведений. Радиофизика, 13, 1433, 1970.
22. E.Garmire. An investigation of stimulated Raman emission. Massachusetts Institute of Technology, 1965.
23. G.Bret. Annal. Radioelectr., 22, 236, 1967.
24. В.А.Чирков, В.С.Горелик, Г.В.Перегудов, М.М.Сущинский. Письма в ЖЭТФ, 10, 416, 1969.
25. В.А.Зубов, П.П.Кирчева, М.М.Сущинский. КСФ, № 1, 45, 1971.
26. А.Н.Арбатская, М.М.Сущинский. Препринт ФИАН, № 13, 1969.
27. А.Н.Арбатская, К.А.Прохоров, М.М.Сущинский. ЖЭТФ, 62, 872, 1972.
28. К.А.Прохоров, М.М.Сущинский. КСФ, № 5, 48, 1970.

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПОМОЩЬЮ ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследование спектроскопических параметров активных сред по их спектрам вынужденного излучения в ряде случаев открывает принципиально новые возможности. Пороговый характер генерации и нелинейность процессов вынужденного излучения определяют главное преимущество лазерных спектроскопических методов – значительно большую, чем у спонтанных процессов чувствительность к параметрам активной среды. Особенно перспективно изучение генерационными методами спектрально неоднородных сред и, прежде всего, величины однородного и неоднородного уширения, времени продольной и кросс-релаксации. В настоящем обзоре анализируются развитые для этой цели методики и обсуждаются основные результаты, полученные в ИФ АН УССР для стекол и кристаллов, активированных ионами неодима (обзор более ранних работ см. в [1]).

Генерационные методы исследования активных сред основаны на чрезвычайно высокой чувствительности спектрального состава генерации к малейшим ( $10^{-6}$  и меньше) изменениям условий генерации – контуров кривых усиления и потерь. В разработанных нами методах исследуется отклик спектра генерации на изменение мощности накачки (метод квазистационарной генерации [2,3]), настройка дисперсионного резонатора в процессе генерации (метод сканирования [4,5]), воздействия внешнего вынужденного излучения (метод радиационного воздействия [2,6]). Рассмотрим схемы, возможности и основные особенности указанных методов.

Метод квазистационарной генерации. Метод основан на том, что для спектрально неоднородных сред каждой мощности накачки соответствует свой контур усиления, а значит и свой, в общем случае многочастотный, спектр генерации. Генерация осуществляется при тщательном устранении побочных факторов, приводящих к многочастотной генерации: пространственная неоднородность инверсной населенности, пичковый режим генерации, паразитное селектирование, центры затворного действия. Тогда од-

новременная генерация более чем на одной частоте, изменение спектра генерации с накачкой являются однозначным показателем нарушения квазиравновесного распределения возбужденных состояний.

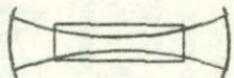
Исследования проводились в резонаторе со сферическими зеркалами. Было показано также, что возможно осуществление квазистационарной генерации на внутренних типах колебаний (ВТК) самого активного стержня, если его боковая поверхность достаточно хорошо отполирована [7,8] (рис. I). Генерация на ВТК особенно удобна при проведении измерений в широком интервале температур, так как не требуются внешние отражатели.

Отметим высокую эффективность использования в методе квазистационарной генерации дисперсионных перестраиваемых резонаторов, которые позволяют формировать желаемую пороговую форму кривой инкремента нарастания  $F(v)=\alpha(v)-\gamma(v)$  [9,10], т.е. исследовать различные участки спектров люминесценции активных сред, затруднять или облегчать многочастотную генерацию и др. Интересные возможности кроются в комбинировании в одном резонаторе активных сред с перекрывающимися спектрами люминесценции [11].

Было показано, что уже качественный вид спектра квазистационарной генерации позволяет не только обнаружить нарушение распределения возбужденных центров, но и установить его механизм. Так, в случае значительной спектральной неоднородности, которая имеет место в активированных стеклах и смешанных кристаллах, развитие спектра генерации с накачкой имеет характерный вид "вилочек" (рис. I), впервые экспериментально и теоретически исследованных в Институте физики АН УССР [2,3,12,13], основная особенность которых - дискретность уширения спектра как по частоте, так и по накачке, увеличение к.п.д. генерации с накачкой.

По измерению частотных интервалов и интенсивностей генерации в моменты увеличения числа полос в спектре можно с помощью теоретических соотношений [12,13] определить величину однородного ( $\Delta\nu_{од}$ ) и неоднородного ( $\Delta\nu_{неод}$ ) уширения, а также скорость кросс-релаксации  $\Gamma_m$ . За прошедшее время были детально исследованы особенности вилючного развития спектра в реальных системах: влияние асимметрии рабочей полосы, спонтан-

ИССЛЕДОВАНИЕ  
РЕЗОНАТОРЫ



сферический,  
близкий к концентрическому



закрытый,  
на модах полного внутреннего  
отражения

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ  
ГЕНЕРАЦИИ, РАЗБЕЖДЕНИЕ ВО ВРЕМПЛЕНИИ

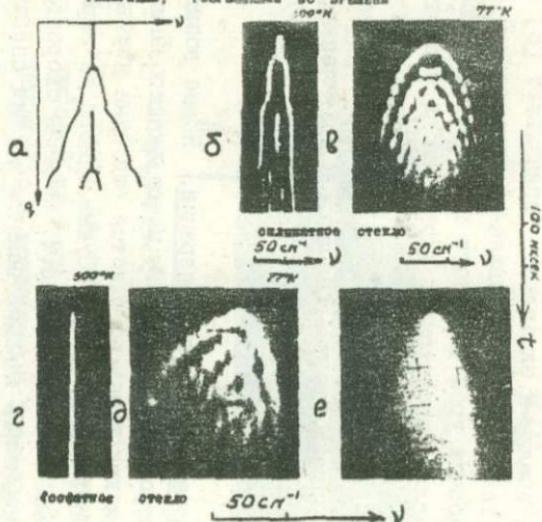


Рис. I

а - теоретически рассчитанный спектр генерации активных сред с неоднородно уширенной спектральной линией,  
б-д - плотность фотонов в резонаторе; б-д - спектры генерации неодимового стекла в сферическом резонаторе; е - то же в закрытом резонаторе.

ной люминесценции, паразитного селектирования, центров затворного действия, недостаточно медленного изменения накачки и т.д. Исследования показали, что при  $\Delta\nu_{\text{ог}} \ll \Delta\nu_{\text{нед}}$  и достаточных накачках развитие спектра генерации всегда имеет вид "вилочек". Некоторые типичные случаи показаны на рис. I.

Теоретический анализ и эксперимент показывают [8], что при многочастотной генерации, обусловленной замедленной релаксацией в системе рабочих уровней одного типа центров, уширение спектра также должно происходить дискретно по частоте (путем возникновения новых линий генерации) и накачке. При этом с изменением накачки отсутствует заметное смещение частот генерации. Измерение характеристик генерации в критических точках и в этом случае позволяет определить величину вероятности актуального релаксационного процесса.

Метод сканирования частоты генерации. Новые возможности в лазерной спектроскопии открывает метод сканирования частоты генерации, так как здесь появляется еще одна независимая переменная — скорость сканирования. Схема одного из вариантов осуществления метода показана на рис. 2. Изменяя скорость сканирования, легко исключить влияние накачки на вид спектра генерации и определять по нему величину однородного уширения и скорости кросс-релаксационных процессов [14]. Удобно этим методом изучать и штарковскую структуру отдельного центра. Типичные спектры генерации при различных скоростях сканирования для неодимового силикатного стекла показаны на рис. 2. Дискретная структура спектра определяется величиной  $\Delta\nu_{\text{ог}}$ , которая согласуется с данными, полученными методом квазистационарной генерации.

Перспективно использование метода сканирования для изучения релаксационных процессов и в средах с малым числом типов центров, особенно при немеханических способах сканирования.

Лазеры со сканированием частоты генерации открывают новые возможности в обычной спектроскопии. Жесткая связь между частотой и временем генерации в этом режиме делает возможным исследование различных частотных зависимостей без дополнительного спектрального прибора [15]. Изменение скорости сканирования позволяет легко варьировать шаг дискретности спектра ге-

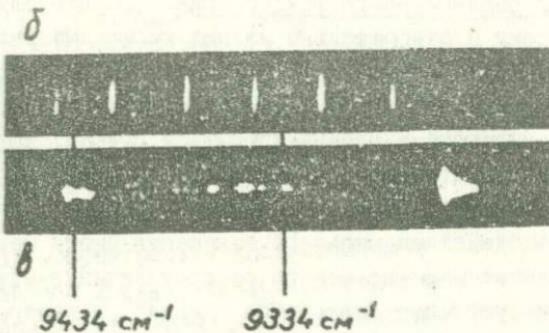
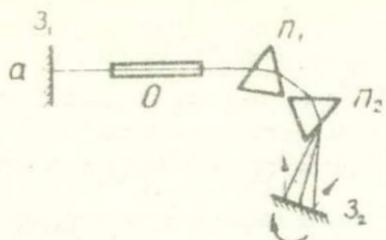


Рис.2 а - схема дисперсионного резонатора со сканированием рабочей частоты в процессе генерации.  $Z_1$  и  $Z_2$  - неподвижное и вращающееся зеркала,  $O$  - образец,  $P_1$ ,  $P_2$  - призмы; б и в - спектры генерации неодимового стекла в режиме сканирования.

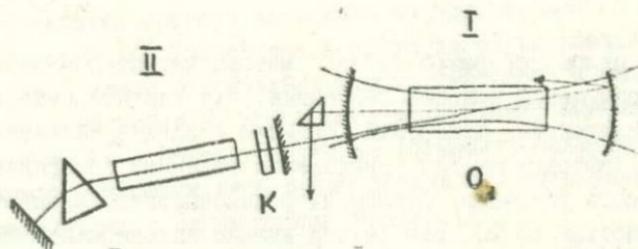


Рис.3 Оптическая схема метода радиационного воздействия. I - лазер с исследуемым образцом  $O_1$ ; II - вспомогательный лазер с дисперсионным резонатором. К - кювета с просветляющимся фильтром.

III

нерации в пределах  $10^{-2} - 10^2$  см<sup>-1</sup>. Другое достоинство описанной методики — экспрессность измерений, которые осуществляются за времена  $10^{-6} - 10^{-3}$  сек. Все это позволяет считать, что лазеры со сканированием частоты перспективны для ускорения, повышения разрешения и автоматизации спектроскопических измерений.

Метод радиационного воздействия. В ряде случаев, особенно для сред с относительно малыми временами релаксации, чрезвычайно эффективен метод радиационного воздействия на генерирующую среду. Его суть сводится к тому, что на основной лазер, генерирующий в квазинепрерывном режиме, воздействуют излучением вспомогательного лазера, чаще всего с перестраиваемой частотой, работающего в импульсном режиме (рис.3). Так как время воздействия внешнего излучения много меньше времени установления квазиравновесного распределения в активной среде, то в контуре усиления выжигается "дырка", и генерация на некоторое время прекращается.

Исследуется частота вновь возникающей генерации, которая в общем случае не совпадает с частотой генерации до воздействия внешнего лазера, необходимое время для повторного возникновения генерации и процесс возврата спектра генерации к первоначальному спектру. В согласии с теоретическим анализом этих данных также достаточно для определения величин  $\Delta\nu_{\text{ог}}$  и  $\Gamma_M$  [16].

В целом все разработанные методы характерны малой величиной возмущения условий генерации, что гарантирует от возможных нежелательных изменений свойств исследуемой системы. Они наиболее эффективны для определения величины однородного и неоднородного уширения, различных релаксационных процессов с длительностью до  $10^{-5}$  сек (метод квазистационарной генерации) и  $10^{-6}$  сек для двух других методов. Для более быстрых процессов необходимо использование коротких и сверхкоротких световых импульсов (см., например, [17]).

Перейдем к рассмотрению результатов исследования стекол и кристаллов, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ , методами лазерной спектроскопии. Изучаемые объекты целесообразно разделить на три класса:

I) практически с одним типом центров, когда

$$\Delta \nu_{\text{ог}} \gg \Delta \nu_{\text{неог}}, \quad (1)$$

2) с небольшим числом типов центров, когда

$$\Delta \nu_{\text{ог}} \approx \Delta \nu_{\text{неог}}, \quad (2)$$

3) с большим числом типов центров, когда

$$\Delta \nu_{\text{ог}} \ll \Delta \nu_{\text{неог}}. \quad (3)$$

Подчеркнем, что в квантовой электронике к одному типу центров для данного перехода относятся все центры, у которых соответствующая спектральная линия смещена менее, чем на  $\Delta \nu_{\alpha}$ , так как все они примерно одинаково участвуют в излучении фотонов. В результате (1) соответствует спектрально однородным средам, (3) – спектрально неоднородным и (2) – промежуточному случаю. Так как  $\Delta \nu_{\text{ог}}$  часто существенно зависит от температуры, то данная активная среда относится к разным классам объектов в зависимости от температуры. Типичным примером является кристалл рубина, который при комнатной температуре является спектрально однородным, а при  $T = 4^{\circ}\text{K}$  становится спектрально неоднородной средой.

Активные среды с одним типом центров. В этом случае возможна двухчастотная генерация, если в системе верхних или нижних рабочих уровней есть хотя бы один медленный релаксационный процесс<sup>I/</sup>. Именно такая ситуация часто реализуется для р.з.ионов, слабо взаимодействующих в матрице и имеющих большие энергетические зазоры в системе уровней, значительно пре- восходящие  $kT$ . Поэтому изучение возможных механизмов многочастотной генерации необходимо начать именно с двухчастотной генерации сред с одним типом центров.

Ранее были теоретически исследованы случаи двухчастотной генерации при наличии только одного "узкого релаксационного

I/ Мы используем широко распространенный термин "двуухчастотная генерация", хотя более строгим является термин "двухпереходная генерация", так как генерация даже на одном переходе может быть многочастотной вследствие пространственной неоднородности инверсной насыщенности и других побочных факторов.

"горла" [18, 19]. Нами был рассмотрен более общий случай наличия двух замедленных релаксаций, реализующийся для переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Анализ проведен при следующих, выполняющихся на опыте предположениях:

- 1) можно пренебречь сверхлюминесценцией;
- 2) релаксация между различными уровнями происходит каскадно;
- 3) между подуровнями одного электронного состояния вследствие малости зазоров всегда существует квазиравновесное распределение;
- 4) при больших энергетических зазорах между уровнями можно пренебречь обратными забросами на более высокий уровень;
- 5) можно пренебречь обеднением основного состояния.

Существенным отличием от всех предыдущих расчетов является также учет штарковской структуры термов, между которыми осуществляется генерация. В результате во всех окончательных формулах фигурируют не просто вероятности безызлучательных переходов  $W_{ij}$ , а  $\frac{W_{ij}}{K_i}$ , где  $K_i$  — доля центров, находящихся на рабочем штарковском подуровне. Обычно для состояний  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  в кристаллах  $K_i = 0,1 + 0,2$ , так что это обстоятельство является весьма существенным. Так, при данных значениях  $K$  для бесконечно медленной релаксации при генерации гигантского импульса излучает не половина возбужденных центров, что имеет место для двухуровневой схемы и принимается в большинстве исследований более сложных систем, а соответственно 90–80%. Это показывает, что исследование релаксации с нижнего рабочего уровня только по величине сброса населенности или энергии гигантского уровня является слишком грубым.

В случае  $\frac{W_{32}}{K_3} > \frac{W_{21}}{K_2}$ , который по физической ситуации эквивалентен ранее рассмотренному варианту одного "узкого горла" в системе низких уровней, двухчастотная генерация возможна только, если ниже порог генерации  $P$  на переходе с меньшей длиной волны, т.е.  $P_{42} < P_{23}^{2/3}$ . При этом выход в гене-

2/ Здесь использована общеупотребительная нумерация переходов: 1 — основное состояние, 2 и 3 — нижние рабочие уровни, 4 — верхний рабочий уровень.

рацию длинноволнового перехода 4 - 3 сопровождается уменьшением, а затем и исчезновением генерации на переходе 4 - 2. При  $\frac{W_{32}}{K_3} < \frac{W_{21}}{K_2}$  двухчастотная генерация возможна при любом соотношении между порогами генерации на отдельных линиях. Во всех случаях сохраняется к.п.д. по числу излучаемых фотонов.

Экспериментальная проверка теории проводилась на кристаллах граната  $\text{YAG: Nd}^{3+}$  и фтористого лантана  $\text{LaF}_3: \text{Nd}^{3+}$  на переходах  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  ( $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ ) и  ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $\lambda = 1,33 \text{ мкм}$ ). Генерация образцов осуществлялась в дисперсионных резонаторах, которые позволяли раздельно управлять порогами генерации на различных переходах. Для устранения пространственной неоднородности в поперечном направлении в резонатор вводилась диафрагма  $\phi \sim 0,5 \text{ мм}$ , обеспечивающая генерацию на чисто продольных модах.

Типичные развертки спектров двухчастотной генерации приведены на рис. 4. Как видно, реализуется случай двух замедленных релаксаций. С помощью теоретических соотношений было найдено, что для  $\text{LaF}_3: \text{Nd}^{3+}$   $W_{21} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$  и  $W_{32} = 10^4 \text{ сек}^{-1}$  и граната  $W_{21} \geq 10^6 \text{ сек}^{-1}$  и  $W_{32} \leq 5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ . Отметим, что замедленная релаксация оказывается, когда ее вероятность не превышает вероятности распада центра из-за всех процессов, в том числе вынужденного.

Активные среды с малым числом типов центров. Этот случай, пожалуй, наиболее сложен из-за большого числа актуальных механизмов двухчастотной генерации. Исследовался наиболее важный кристалл этого класса - вольфрамат кальция  $\text{CaWO}_4: \text{Nd}^{3+}$ , у которого на переходе  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  имеется две сильных линии A ( $\lambda = 10650 \text{ \AA}$ ) и D ( $\lambda = 10600 \text{ \AA}$ ). Для образцов с ионами  $\text{Na}^+$ , введенными для компенсации заряда, когда неоднородное уширение рабочих линий минимально, в зависимости от угла между оптической и геометрической осями образца генерировалась только линия с наименьшим порогом. Для искусственного создания двухчастотной генерации в общий резонатор со сферическими зеркалами помещались два кристалла, излучавшие различные линии в отдельных резонаторах. В случае общего резонатора в генерации выходила лишь длинноволновая линия A. Все это согласуется со

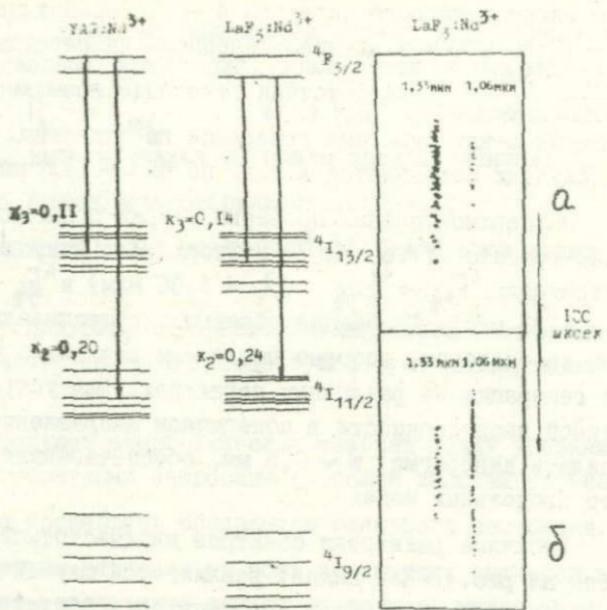


Рис.4 Схема рабочих уровней двухчастотной генерации кристаллов  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  и  $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$  и временная развертка спектров двухчастотной генерации при  $P_{I,33} < P_{I,06}$  (а) и  $P_{I,33} > P_{I,06}$  (δ).

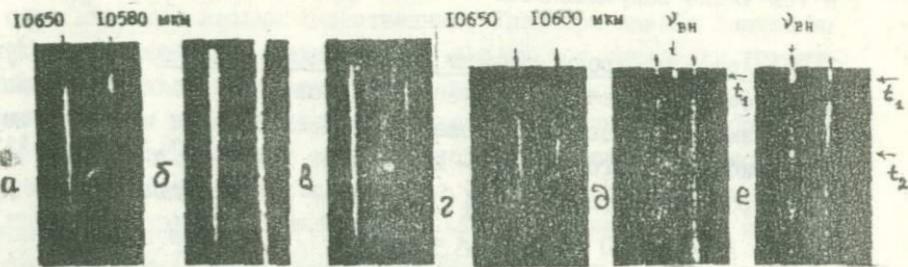


Рис.5 Временная развертка спектров двухчастотной квазистационарной генерации:  
а-в - в резонатор помещены два кристалла  $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Na}^+$ , излучавших раздельные разные линии;  
г-е - кристалла  $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Nb}^{5+}$  без воздействия внешнего излучения (г) и при его воздействии на частоте  $\nu_{\text{ВН}}$  в момент времени  $t_1$  (время отсутствия генерации 10 мксек) (д) и на длине волны  $\lambda_A$  в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  (е).

спектроскопическими представлениями о быстрой релаксации между уровнемами одного терма.

С целью выявления роли спектральной неоднородности часть кристалла, генерировавшего линию А, затянулась настолько, что генерация начиналась уже с линии Д (рис.5,а), хотя она исчезала после выхода в генерацию линии А. При дальнейшем диафрагмировании этого образца достигалась почти полная независимость генерации на обеих линиях (5,б и в), которая обеспечивалась неоднородным уширением линий люминесценции.

Еще более резко роль спектральной неоднородности в двухчастотной генерации проявилась для кристаллов  $\text{CaW}_6:\text{Nd}^{3+}, \text{Nb}^{5+}$ . Так, для некоторых образцов наблюдался аномальный (с точки зрения быстрой релаксации) случай двухчастотной генерации, начинавшейся с длинноволновой компоненты (рис.5,г). Для оценки скорости кросс-релаксационных процессов в системе различных центров был использован метод радиационного воздействия (рис. 5,д и е). Видно, что при воздействии на длине волн  $\lambda = \frac{1}{2}(\lambda_A + \lambda_D)$  (рис.5,д) генерация на обеих линиях одновременно исчезает и возникает вновь. В то же время воздействие на длине волн  $\lambda_A$  (рис.5,е) меняет порядок повторного выхода линий в генерацию. Все это говорит о преимущественной генерации линий А и Д на различных типах центров и относительно малой скорости кросс-релаксационных процессов.

Спектрально неоднородные среды. Этот класс объектов представляет наибольший практический интерес, так как к нему относятся все стекла и смешанные кристаллы. С помощью генерационных методов впервые была измерена величина  $\Delta\nu_{0g}$  различных типов стекол, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ , в том числе для самых низших из них силикатного и фосфатного в широком температурном интервале (см. таблицу).

Таблица

| Тип стекла        | $\lambda, \text{ мкм}$ | $T^{\circ}\text{К}$ | $\Delta\nu_{0g} \text{ см}^{-1}$ |
|-------------------|------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Фторбериллатное   | 1,06                   | 300                 | 20                               |
| фосфатное КГСС-56 | 1,06                   | 300                 | 20                               |
| "-                | 1,06                   | ~80                 | ~17                              |
| фосфатное ЛГС-40  | 1,06                   | 300                 | 20                               |

Таблица (окончание)

| Тип стекла             | $\lambda, \text{мкм}$ | $T, ^\circ\text{К}$ | $\Delta\nu_{\text{ог}} \text{ см}^{-1}$ |
|------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| борофосфатное ЛГС-4I   | I,06                  | 300                 | 20                                      |
| силикатное КГС-3-20    | I,06                  | 300                 | 30                                      |
| силикатное КГС-46      | I,06                  | 300                 | 30                                      |
| силикатное ЛГС-2       | I,06                  | 300                 | 30                                      |
| -"-                    | I,06                  | 400                 | ~ 42                                    |
| -"-                    | I,06                  | ~ 80                | ~ 13                                    |
| -"-                    | 0,92                  | ~ 80                | ~ 30                                    |
| германатное            | I,06                  | 300                 | 30                                      |
| алюмокальциевое КГС-64 | I,06                  | 300                 | 45                                      |

Из приведенных данных видно, что  $\Delta\nu_{\text{ог}}$  для данного перехода зависит от типа стекла, хотя и не очень сильно, а также от температуры. Разные марки одного типа стекла имеют одинаковое  $\Delta\nu_{\text{ог}}$ . Отметим, что  $\Delta\nu_{\text{ог}}$  перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  более чем в два раза превышает  $\Delta\nu_{\text{ог}}$  для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  в соответствии с большей близостью к основному состоянию.

Была получена двухчастотная генерация на полосах 0,92 мкм и I,06 мкм в силикатном стекле [20]. Вследствие значительного неоднородного уширения связь между генерацией на отдельных полосах еще более ослаблена. Методом радиационного воздействия было показано, что заданному типу центров в полосе I,06 мкм соответствует практически вся полоса 0,92 мкм. Причина этого — неодинаковое воздействие флуктуаций кристаллического поля на термы различной симметрии.

Проведенные исследования показывают, что лазерные спектроскопические методы действительно открывают новые возможности в изучении внутреннего строения спектров и различных релаксационных процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.С.Белокриницкий, А.Д.Мануильский, М.С.Соскин. Труды Всесоюзного семинара по вопросам природы уширения спектральных линий излучения конденсированных сред ОКГ. Киев, 1969, стр.103.
2. Н.С.Белокриницкий, А.Д.Мануильский, М.С.Соскин. Укр.физ. журнал, 12, 1720, 1967.
3. В.С.Машкевич, М.С.Соскин. Письма ЖЭТФ, 5, 456, 1967.
4. В.И.Кравченко, М.С.Соскин, В.В.Тарабров. Письма ЖЭТФ, 5, 355, 1967.
5. В.И.Кравченко, М.С.Соскин. Сб. "Квантовая электроника", вып.3. "Наукова думка", Киев, 1969, стр.27.
6. А.Д.Мануильский. Автореферат канд.диссертации, Киев, 1971.
7. A.D.Manuilskij, S.G.Odulov, M.S.Soskin. Phys. stat.sol., 35, K111, 1969.
8. С.Г.Одулов. Автореферат канд.диссертации, Киев, 1971.
9. В.И.Кравченко, О.Н.Погорелый, Н.С.Прокопюк, М.С.Соскин. Укр.физ.журнал, 13, 28, 1968.
10. М.С.Соскин. Автореферат докт.диссертации, Киев, 1969.
- II. A.A.Kaminskij. Opto-electron., 2, 19, 1971.
12. В.С.Машкевич. Укр.физ.журнал, 12, 1731, 1803, 1967.
13. Л.П.Годенко, В.С.Машкевич. Укр.физ.журнал, 16, 1257, 1971.
14. С.П.Анохов, В.И.Кравченко, М.С.Соскин. Укр.физ.журнал, 15, 1342, 1970.
15. С.П.Анохов, В.И.Кравченко, М.С.Соскин. Тезисы доклада на ХУП Всесоюзном съезде по спектроскопии, Минск, 1971.
16. А.Д.Мануильский, С.Г.Одулов, М.С.Соскин. Тезисы доклада на ХУП Всесоюзном съезде по спектроскопии, Минск, 1971.
17. И.Л.Фабелинский, УФН, 104, 77, 1971.
18. А.М.Прохоров, В.А.Сычугов, Г.П.Шипуло. ЖЭТФ, 56, 1807, 1969.

19. Методы расчета ОКГ, т.2, "Наука и техника", Минск, 1968.
20. Б.Я.Забокрицкий, С.В.Сидоров, М.С.Соскин. Укр.физ.журн.,  
13, 2082, 1969.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛНОЙ АВТОМАТИЗАЦИИ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПО ЕЕ  
КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРАМ

Последние два десятилетия характеризуются массовым внедрением физических методов исследования строения и свойств многоатомных молекул. Среди этих методов большую роль играют методы молекулярной, в частности, колебательной, спектроскопии.

Современные спектрохимические исследования, ставящие своей целью выявление деталей структуры многоатомных молекул, являются тесным синтезом экспериментального измерения спектра и теоретического расчета его, основанного на развитой теории колебательных спектров. Подобного типа работа требует проведения громадного объема вычислений и выполняется на электронно-вычислительных машинах.

Исторически первой задачей, возложенной на ЭВМ, являлась задача решения вековых уравнений. Вслед за тем был разработан целый ряд алгоритмов, производящих вычислительные операции, встречающиеся в обычной теории колебательных спектров многоатомных молекул. Речь идет о составлении вековых уравнений, вычислении частот и форм колебаний, смещений атомов из положений равновесия, определении значений силовых постоянных многоатомных молекул по их колебательным спектрам, вычислении интенсивности полос поглощения и т.д. [1-5]. Все эти алгоритмы реализуют возможности, заложенные в традиционной теории колебательных спектров многоатомных молекул.

В самые последние годы автоматизация подверглась еще одна важнейшая задача, а именно определение структуры молекулы по имеющемуся спектру и набору характеристических частот и обратная задача выделения характеристических частот по формально заданным спектрам и известной структуре молекул. Такая задача отличается от привычного круга задач тем, что мы в этом случае имеем дело с "черным ящиком", т.е. знаем, что какая-то структурная группа имеет вполне определенный набор колебаний, но не знаем, какая существует связь между этими колебаниями и особенностями строения данной структурной группы.

Решение задач такого типа потребовало применения специального математического аппарата, основанного на булевой алгебре [6,7]. Объединение всех возможных подходов создает предпосылки для создания сложных исследовательских программ, которые должны осуществлять, например, следующие операции: отождествление молекулы по ее колебательному спектру, построение грубой структурной формулы молекулы, уточнение этой структуры, сравнение получающихся при этом численных констант с типичными константами, характеризующими особенности электронной оболочки молекул и т.д. Разработка такой программы ведется в настоящий момент на кафедре физики ТСХА.

Поставим вопрос, из каких частей должна состоять идеализированная система, выполняющая исследовательские функции, и укажем, какие именно части этой идеализированной системы в настоящий момент уже отработаны. Перечислим основные этапы решения исследовательской задачи.

Предположим, что зарегистрирован, например, инфракрасный спектр вещества. Будем исходить из предположения, что этот спектр относится к индивидуальному веществу, т.е. смесь уже подверглась разделению. На первом этапе необходимо произвести идентификацию этого вещества. Может оказаться, что это вещество относится уже к классу изученных. В таком случае его распознавание может быть осуществлено путем формального сопоставления спектра вещества с имеющимися спектрами известных соединений. Такого типа работа требует сравнения данного спектра с большим числом стандартных спектров из каталогов. Для этой цели могут быть применены электронно-вычислительные машины, в которых закодированы специальным образом имеющиеся спектры и спектр исследуемого вещества, и производится автоматическое сопоставление спектра исследованного вещества с закодированными спектрами. Такого типа система создана, в частности, в Сибирском отделении Академии наук [8].

В результате такого сопоставления могут возникнуть две ситуации: либо исследуемое вещество окажется тождественным одному из ранее изученных и в этом случае дальнейшие исследования можно прекратить, либо это вещество относится к классу неизученных ранее соединений. В таком случае сопоставление с имеющимися спектрами не приведет к решению задачи. Однако может

оказаться, что сами эти новые соединения состоят из отдельных относительно замкнутых группировок, которые были уже ранее изучены, например, в нем может содержаться бензольное кольцо,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ -группы, винильные, кетонные группы и т.д. В таком случае спектр соответствующего вещества будет содержать ряд полос, относящихся к категории характеристических и встречающихся в других изученных уже ранее группировках. Если число таких характеристических полос будет достаточно большим, то тогда на основании корреляционных таблиц характеристических частот можно попытаться проделать соответствующий логический анализ и построить предположительную структуру данной молекулы. Общий подход к решению этой задачи описан в цитированных выше работах [6, 7]. Необходимо здесь же заметить, что точность такого логического анализа в значительной степени зависит от того, насколько много в молекулярном спектре характеристических полос. Может, разумеется, оказаться, что почти все колебания данной молекулы будут нехарактеристическими и тогда пользование корреляционными таблицами станет невозможным. Такой случай, однако, представляется все же довольно редким, по крайней мере в классе органических соединений.

Заметим также, что анализ структуры молекул на основании корреляционных таблиц и соответствующего логического построения требует не только знаний спектра и корреляционных таблиц, но и знания брутто-формулы вещества и ряда дополнительных химических соображений.

Как показывает опыт, при этом, как правило, устанавливаются не одна, а две-три структуры, логически не противоречащие набору характеристических частот данной молекулы. Для уточнения структуры целесообразно воспользоваться тем обстоятельством, что в молекуле, наряду с характеристическими частотами, возникновение которых связано с существованием относительно замкнутых группировок, будет и целый ряд частот, которые не относятся к основным колебаниям этих группировок и в этом смысле характеристическими не являются. При обычном структурно-групповом анализе такие частоты просто не используются и соответствующая информация теряется. Однако в принципе можно найти все частоты колебаний, если произвести расчет их, основываясь на предполагаемых структурах. Такого типа работа со-

тавляет третий этап решения задачи. На этом этапе предполагаемая структура молекулы рассчитывается средствами теории колебательных спектров и расчетный спектр, доведенный до построения спектральной кривой, сопоставляется с экспериментальным. Возникает некоторая обратная связь, которая позволяет использовать всю информацию, содержащуюся в экспериментальном спектре.

Проведенные расчеты и уточнения соответствующих структур дают возможность получить набор численных значений параметров (для колебательных спектров – численных значений силовых постоянных и электрооптических параметров связей и атомных групп), которые могут быть использованы для сопоставления свойств данной молекулы с типичными свойствами. Так, например, известно, что значения силовых постоянных связей довольно сильно различаются в зависимости от того, с сопряженным или несопряженным типом соединения мы имеем дело.

То же самое можно сказать о значении электрооптических параметров. Эти вопросы подробно исследованы в работах [9,10].

Такое сопоставление полученных значений параметров молекул с типичными дает возможность не только установить структурную формулу молекулы, но и отнести ее по признаку свойств химических связей и электронной оболочки к некоторым определенным типам.

Такова общая структура исследования, которая может быть, по-видимому, реализована на ЭВМ. Схема идеализированной программы, осуществляющей весь этот процесс, представлена на рисунке.

Остановимся теперь на вопросе о том, какие алгоритмы на сегодняшний день уже существуют и какую задачу еще предстоит решить для построения полной исследовательской программы.

"Первая задача, возникающая при анализе спектра, заключается в переводе спектра к удобному виду и вычислении его характеристик с исключением всех аппаратурных искажений. Комплексная программа такого вида реализована на машине "Минск-22" и описана в работе [11].

Этот комплекс программ позволяет представить спектр в виде суммы гауссовых кривых, вычислить максимумы полос погло-

шения и их абсолютные интенсивности, а также вычислить моменты спектральных полос до 8-го включительно с целью более полной характеристики контура спектральных полос поглощения. Такого типа работа может оказаться полезной, в частности, и для хранения информации о полученном спектре в атласе.

Следующим этапом решения задачи является этап построения структурной формулы молекулы по набору характеристических частот и дополнительным данным: брутто-формула, сведения химического характера и т.д. Такая задача решается средствами математической логики и вкратце сводится к следующему.

Молекула как совокупность структурных элементов и ее инфракрасный спектр представляет собой дискретный по природе объект. При формулировании задачи определения строения многоатомных молекул по их колебательным спектрам в терминах математической логики вводится в рассмотрение множество структурных элементов и частот их колебаний. Элементам этих множеств как логических переменных придается смысл элементарных высказываний. В каждом конкретном случае в экспериментальном спектре выделяются частоты, которые по предположению считаются характеристическими. Каждой из этих частот сопоставляется набор конкурирующих функциональных групп. Связь каждой частоты с группами-конкурентами записывается в виде импликаций. Свойства некоторых частот быть характеристическими для данной группы также представляются соответствующей импликацией. Информация об экспериментальном спектре и спектроструктурной корреляции используется для составления логического уравнения специального вида. Решение уравнения сводится к построению такой булевой функции, которая содержит перечисление всех равновероятных комплексов структурных элементов, присутствие которых возможно в молекуле исследуемого соединения. Программа, разработанная для машин типа М-20, находит решение уравнения и автоматически выделяет те наборы фрагментов, которые удовлетворяют также и брутто-формуле. Оказывается возможным решение задач, для которых суммарное число рассматриваемых групп и частот не превышает 45.

На основании полученной в результате решения этой задачи информации строится структурная формула молекулы (может быть несколько вариантов этой формулы) и пространственная конфигу-

Спектральный прибор

ИК спектр

Редукция спектра к  
идеальному прибору

идеальный спектр

Отождествление соединения по  
атласу известных спектров.  
1. Спектр найден. Выдача формулы  
соединения.  
2. Спектр не найден.

Конец работы

идеальный спектр

идеальный спектр

Сравнение расчетного  
и приборного спектра  
1. Спектры совпали. Вы-  
дается формула соеди-  
нения и интерпретация  
спектра.

2. Спектры резко отли-  
чаются. Команда выдачи  
следующего варианта  
структур.

3. Спектры относитель-  
но близки. Автоматиче-  
ское отнесение частот

певзаки частот

Уточнение силового  
поля соединения

Уточненная матрица II

окончательная матри-  
ца III соединения

Логический структурно-группо-  
вой анализ по характерис-  
тическим частотам.

набор структурных групп

Логический синтез структур-  
ной формулы соединения.

вариант структурной формулы

Автоматический синтез коле-  
бательного уравнения из су-  
боматриц T и U структурных  
групп по структурной форму-  
ле соединения. Автоматиче-  
ский учет симметрии соедине-  
ния.

колебательное уравнение со-  
единения (матрицы T и U)

Решение колебательного ура-  
внения. Расчет интенсивнос-  
тей полос в ИК спектрах.

расчетный спектр

Логическое сравнение сило-  
вого поля соединения с из-  
вестными типами полей. Выда-  
ча заключения о принадлеж-  
ности соединения к опреде-  
ленному классу.

Конец работы

Корреляц.  
таблицы.  
Химические  
сведения.

Брутто-фе-  
рмула сое-  
динения

Каталог  
субматриц T  
и структу-  
рных групп

Каталог ти-  
пов силовых  
полей по  
классам со-  
единений

Блок-схема программы распознавания и уточнения структуры многоатомной молекулы по ее колебательному спектру. Сплошной линией обозначены уже действующие блоки программы. Прерывистой линией обозначены части программы, находящиеся в стадии разработки.

рация молекулы. Разработка этого алгоритма еще не завершена и находится в стадии исследования.

Следующим этапом задачи является учет симметрии молекулы и выбор симметрии для последующего понижения порядков вековых уравнений. Алгоритм решения этой задачи, правда, неполный, отработан и позволяет производить частичный учет симметрии для элементов симметрии не выше второго порядка [12].

На следующем этапе программы осуществляется расчет колебательного спектра молекулы средствами существующей теории колебательных спектров. Наиболее полный комплекс программ записан в кодах машины "Минск-22". Имеются следующие программы, связанные между собой и последовательно производящие целый ряд операций.

Первая программа составляет колебательное уравнение на основании информации о геометрии молекулы и свойствах ее отдельных структурных элементов, причем используются данные, полученные на предыдущем этапе решения [13]. Максимальный порядок матриц равен 81, что соответствует 27 атомам в молекуле.

Второй программой, присоединенной к первой и решающей задачу непрерывно, последовательно, является задача решения колебательных уравнений. Это решение доводится до вычисления частот и форм нормальных колебаний молекулы в естественных и декартовых координатах. Вычисляются также абсолютные интенсивности полос поглощения и по дополнительно заданной информации о полуширинах полос строится кривая поглощения для изучаемой многоатомной молекулы. При этом автоматически производится поиск и исключение зависимых координат. В результате работы этой части программы выстраивается вычисленная кривая, которая затем сопоставляется с экспериментальной спектральной кривой или с набором параметров, характеризующим эту кривую. Алгоритм этого сопоставления представляет сложную логическую задачу и, по-видимому, на первом этапе целесообразно использовать для ее решения логические способности человека. При сопоставлении вычисленного и экспериментального спектров могут возникнуть две ситуации: а) вычисленный спектр близок к экспериментальному спектру, и тогда решение задачи заканчивается, а информация о силовых постоянных и электросптических параметрах передается на

блок сравнения их с типичными, отвечающими тому или иному типу электронной оболочки молекулы; б) спектры являются похожими настолько, что создается возможность путем изменения силовых постоянных молекул и электрооптических параметров приблизить экспериментальный спектр к вычисленному. Эта процедура соответствует решению обратной спектральной задачи для силовых постоянных и электрооптических параметров молекулы.

Задача решается по методу наименьших квадратов и позволяет одновременно варьировать до 20 параметров и сравнивать с экспериментом до 50 рассчитываемых частот [4,5].

Программа решения обратной спектральной задачи отличается той особенностью, что дает возможность на каждом шаге итераций все время поддерживать первоначальное отнесение частот, что позволяет уверенно идти к минимуму.

Таким образом, можно сказать, что на сегодняшний день существуют и отработаны алгоритмы большого числа программ, которые могут быть использованы в качестве составных частей общей программы, осуществляющей сложную исследовательскую работу.

Есть основание ожидать, что подобная программа будет создана в течение ближайших 2-3 лет.

В заключение хотелось бы отметить, что разработка специальных программ и алгоритмов, имеющих своей целью почти полностью автоматизировать спектральные исследования, представляет на сегодняшний день одну из важнейших задач. Успех разработки таких программ сулит столь значительную перспективу, что их трудно переоценить. Сошлемся на то, например, что исследование структуры молекул по их рентгенограммам с использованием ЭМ и специальных программ привело к столь значительному ускорению в соответствующих расчетах и к такому увеличению количества атомов, которое можно было подвергнуть анализу, что в результате был сделан целый ряд открытий, имеющих фундаментальное значение.

Нет сомнения в том, что внедрение аналогичных программ в практику спектрохимических исследований также приведет к резкому возрастанию их уровня, повышению точности, скорости и в конечном счете к бурному росту соответствующей информации.

Хорошую базу для этого представляют современные ЭМ, особенно машины класса "СМ-6".

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А.Грибов, В.В.Жогина. Оптика и спектр., 17, № 6, 832, 1964.
2. Л.А.Грибов, В.В.Жогина, С.Ф.Архипова. ЖПС, 5, № 3, 403, 1966.
3. В.А.Дементьев, О.И.Кондратов, Л.А.Грибов, Л.И.Кашкан. Изв. ТСХА, № 2, 203, 1970.
4. В.А.Дементьев, Л.А.Грибов. Изв. ТСХА, № 2, 220, 1971.
5. В.А.Дементьев, Л.А.Грибов. ЖПС, 14, № 5, 889, 1971.
6. L.A.Gribov, M.E.Elyashberg. J. Molec. Struct. 5, 179, 1970.
7. L.A.Gribov, M.E.Elyashberg, L.A.Moskovkina. J. Molec. Struct. 9, 357, 1971.
8. Ю.П.Дробышев, Р.С.Нигматуллин, В.И.Лобанов, И.К.Коробейничева, В.С.Бочкарев, В.А.Коптюг. Вестник АН СССР, № 8, 75, 1970.
9. Е.М.Попов, Г.А.Коган. ЖСХ, 8, 476, 1967.
10. Е.М.Попов. ЖСХ, 8, 640, 1967.
11. В.П.Круглов, Л.А.Грибов. ЖПС, 16, 855, 1972.
12. В.А.Дементьев, Л.А.Грибов. ЖПС, 16, 1046, 1972.
13. З.З.Якупов, В.А.Дементьев. ЖПС, 17, 1080, 1972.

Р.Г.Жбанков, В.П.Комар, Т.Е.Колосова, В.А.Кулаков,  
Н.В.Иванова, С.П.Фирсов, В.М.Андреанов

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОВ

Углеводы (мно-, олиго-, полисахариды) — один из наиболее распространенных классов органических соединений, входящих в состав растительных тканей и живых организмов. Развитие и совершенствование методов изучения строения полисахаридов и более простых углеводов имеет значение для физики и химии полимеров, биологии, биохимии, медицины, а также для различных отраслей промышленности. В этом направлении перспективно использование методов молекулярной спектроскопии и, в особенности, колебательной спектроскопии. Однако применение этих методов к изучению углеводов наталкивается на значительные трудности интерпретации спектров подобного рода соединений. Структура углеводов может различаться конфигурацией групп CH и OH, конформацией пиранозного кольца, групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Они могут находиться в аморфном и кристаллическом состояниях, а в одном и том же фазовом состоянии могут иметь различную степень структурной упорядоченности. Последнее особенно существенно для полимеров на основе углеводов. Достаточно надежная интерпретация спектров углеводов невозможна без разделенного установления спектральных признаков, обусловленных спецификой молекулярного строения углеводов и их упорядоченностью в аморфном и кристаллическом состояниях [1].

В данной работе приведены некоторые результаты систематических исследований в этом направлении, проводимых Институтом физики АН БССР (лаборатории физики ИК-лучей и молекулярного спектрального анализа). Спектроскопические исследования проводились, как правило, в сочетании с химическими и физико-химическими методами анализа. В зависимости от поставленной задачи привлекались данные по рентгеноскопии, двулучепреломлению, термомеханике, вязкости, результаты расчета частот нормальных колебаний фрагментов пиранозных звеньев и устойчивых конформаций этих звеньев. Помимо относительно распространенных углеводов изучено большое число специально синтезированных модельных соединений. Наибольшее внимание обращено на выявление спектроскопических признаков таких важнейших характеристик углеводов как водородная связь, конформации групп  $\text{CH}_2\text{OH}$  и пиранозных колец, конфигу-

рация групп СН и ОН, кинетика кристаллизации и влияние на фазовый переход низкомолекулярных пластификаторов.

### Водородная связь гидроксильных групп

Ранее было показано, что в кристаллических моносахаридах и подобного рода соединениях водородная связь гидроксильных групп представляет собой единое связное целое, изменение одной из частей которого оказывает влияние на остальные звенья [2-3]. Высокая лабильность водородных связей в таких соединениях может явиться причиной специфического построения водородных связей в зависимости от конформации гидроксильных групп и изменения конформации пиранозного кольца.

Конфигурация групп OH и водородная связь. Полученные экспериментальные результаты позволяют установить определенную закономерность между спектрами  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров в рассматриваемой области. Так, например, спектр  $\alpha$ -d-глюкозы отличается от спектра  $\beta$ -d-глюкозы новой полосой  $3400 \text{ см}^{-1}$  и отсутствием полосы поглощения  $3540 \text{ см}^{-1}$ ;  $\alpha$ -d-манноза отличается от спектра аномера длинноволновой полосой  $3100 \text{ см}^{-1}$  и т.д. При замещении же аксиальной гидроксильной группы у  $C_{(1)}$  наблюдается обратная зависимость. Спектр  $\alpha$ -метил-d-глюкозида характеризуется отсутствием полосы  $3400 \text{ см}^{-1}$  и новой полосой в области  $3560 \text{ см}^{-1}$ , в спектре  $\alpha$ -метил-d-галактозида нет полосы  $3100 \text{ см}^{-1}$  и имеются новые  $3480$  и  $3520 \text{ см}^{-1}$ , в спектре  $\alpha$ -метил-d-маннозида также нет полосы  $3100 \text{ см}^{-1}$ .

Характерно, что замена аксиальной гидроксильной группы у  $C_{(1)}$  в случае  $\alpha$ -d-глюкозы приводит к появлению резкой полосы в области  $3500$ - $3600 \text{ см}^{-1}$  и смещению основного максимума поглощения в длинноволновую область, а замена экваториальной группы у  $C_{(1)}$  в  $\beta$ -d-глюкозе сопровождается обратной зависимостью — исчезновением полосы в области  $3500$ - $3600 \text{ см}^{-1}$  и смещением основного максимума поглощения в коротковолновую область.

В рассматриваемом ряду моносахаридов появление полос поглощения в области  $3500$ - $3600 \text{ см}^{-1}$  наблюдалось лишь при отсутствии аксиальных гидроксильных групп, тогда как полосы поглощения ОН-групп в области  $3100$ - $3200 \text{ см}^{-1}$  имелись лишь у соединений, содержащих аксиальные гидроксильные группы.

Соединения, содержащие аксиальные гидроксильные группы, характеризуются также повышенным числом относительно резких полос поглощения в области  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Наиболее четкое разделение полос поглощения в области  $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  наблюдалось в спектре  $\alpha$ -d-глактозы, содержащей аксиальные группы OH, разделенные экваториальными (конфигурация групп OH - АЕЕА) <sup>I</sup>, и наименее четкое - в спектре  $\beta$ -d-маннозы, содержащей аксиальную гидроксильную группу в окружении экваториальных (конфигурация групп OH - ЕАЕЕ).

Как показывает сопоставление спектров  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров d-маннозы и d-глактозы, наиболее низкочастотная полоса в рассматриваемой области ( $3100\text{ см}^{-1}$ ) присутствует в спектрах соединений, содержащих две аксиальные гидроксильные группы ( $\alpha$ -d-манноза,  $\alpha$ -d-глактоза) и увеличивается по интенсивности в спектре  $\alpha$ -аномера, если она имеется в спектре  $\beta$ -аномера.

Значительные различия в спектрах кристаллических моносахаридов наблюдались и в области колебательных частот (ИК и КР) самых водородных связей -  $100\text{--}250\text{ см}^{-1}$  (табл. I). Более подробное изучение этой зависимости будет проведено после интерпретации частот в этом спектральном интервале.

Таблица I

Сравнение ИК- и КР-спектров  $\alpha$ -d-глюкозы,  $\beta$ -d-глюкозы и целлобиоза

| $\alpha$ -d-глюкоза |     | $\beta$ -d-глюкоза       |         | целлобиоза |        |
|---------------------|-----|--------------------------|---------|------------|--------|
| ИК                  | КР  | ИК                       | КР      | ИК         | КР     |
|                     |     | 396 ср.<br>(396)         |         | 375 ср     | 373 с. |
| 367 ср.             | 365 |                          |         | 366 ср.    |        |
| 341 сл.             |     |                          | 352 сл. | 345 ср.    | 350 с. |
| 315 с.              |     | 318 с.<br>(323)<br>(311) |         |            | 318    |

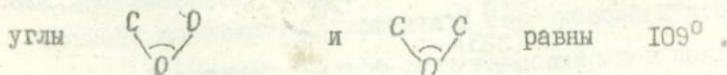
<sup>I</sup>/ А обозначает аксиальное положение, а Е - экваториальное положение группы OH, порядок записи соответствует I-ому, 2-ому, 3-ему и 4-ому атомам углерода в пиранозном кольце.

Таблица I (продолжение)

| $\alpha$ -d-глюкоза |     | $\beta$ -d-глюкоза |              | целлобиоза |     |
|---------------------|-----|--------------------|--------------|------------|-----|
| ИК                  | КР  | ИК                 | КР           | ИК         | КР  |
| 286 сл.             | 293 |                    |              | 288 с.     | 290 |
| 278                 |     | 280                |              |            |     |
| 268 ср.             |     | 270 ср.<br>(268)   |              | 260 сл.    |     |
|                     | 234 | 247 сл.<br>(230)   | 250<br>(210) | 240 сл.    |     |
|                     |     |                    |              | 220 сл.    | 224 |
|                     |     |                    |              | 208 сл.    |     |
|                     | 190 |                    | 188          |            | 185 |
| 179 ср.             |     |                    |              |            |     |
|                     |     | 168 сл.<br>(165)   |              | 167        | 167 |

Примечание: В скобках приведены частоты при температуре жидкого азота.

Спектроскопическое проявление меж- и внутримолекулярных водородных связей. Нами с помощью молекулярных моделей установлены возможные типы внутримолекулярных водородных связей моносахаридов с разными конфигурациями групп OH и рассчитаны характеристики этих связей - длины кислородных мостиков O...O и водородных связей H...O, а также значения углов  $\varphi$  между их направлениями<sup>2/</sup>. Для построения молекулярных моделей были взяты следующие общепринятые значения длин связей и величин углов между ними" C-C - 1,53 Å, C-O - 1,42, O-H - 0,97 Å;



2/ Как известно, эти величины характеризуют энергию водородных связей и смещение частоты валентных колебаний гидроксильных групп по сравнению со свободными группами OH.

Изменение конфигурации групп OH в ряду рассматриваемых моносахаридов не сопровождается резким изменением числа энергетически неравнозначных типов внутримолекулярных водородных связей, что могло бы привести к наблюдаемым на опыте сильным изменениям спектра в области валентных колебаний гидроксильных групп. Так, например, спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -d-глюкозы в рассматриваемой области существенно различны. Между тем эти соединения характеризуются одними и теми же численными значениями длин водородных связей OH...O, кислородных мостиков O...O и углов между их направлениями для возможных типов внутримолекулярных водородных связей. Следовательно, согласно [4], они должны характеризоваться одним и тем же набором частот валентных колебаний групп OH, включенных во внутримолекулярную водородную связь. Нужно допустить, что внутримолекулярные водородные связи гидроксильных групп не оказывают определяющего влияния на спектры незамещенных моносахаридов в рассматриваемой области 3100–3600 см<sup>-1</sup>.

Внутримолекулярные водородные связи и конформации пиранозных колец. При исследовании растворов циклогександюолов было установлено, что гидроксильные группы в этих циклических системах вступают во внутримолекулярные водородные связи лишь при цис-мета (AA), цис-ортого (AE) и транс-ортого (EE) расположении их кислородных атомов. Ассоциированные подобным образом гидроксили поглощают соответственно около 3550, 3885 и 3600 см<sup>-1</sup>. Аналогичные типы внутримолекулярных водородных связей возможны и в пиранозидах [5]. Было проведено исследование спектров растворов специально синтезированных бензилиденовых производных  $\alpha$ -метил-d-глюкозида и  $\alpha$ -метил-d-альтрозида, содержащих гидроксильные группы лишь у C<sub>(2)</sub>; C<sub>(3)</sub>; C<sub>(2)</sub> и C<sub>(3)</sub>. Как известно, эти соединения могут различаться конформационными свойствами пиранозных колец. В случае  $\alpha$ -d-альтрозы присутствие аксиальных гидроксильных групп увеличивает, по Рису [6], факторы нестабильности пиранозного кольца.

Как видно из рис. I, спектры растворов производных  $\alpha$ -d-глюкозида характеризуются лишь одной полосой валентных колебаний групп OH, включенных во внутримолекулярные водородные связи в положении C<sub>(2)</sub> и C<sub>(3)</sub>, соответственно при 3580 и 3610 см<sup>-1</sup>. Эти частоты могут быть отнесены к валентным колебаниям групп OH, включенными во внутримолекулярные водородные связи типа цис-ортого (AE) и транс-ортого (EE). Подобного рода внутримолекулярные водо-

родные связи возможны при преимущественной конформации СІ пиранозного кольца бензилиденовых производных  $\alpha$ -d-глюкозы. Действительно, при этих условиях в случае 2-O тозил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-глюкозида образуется внутримолекулярная водородная связь  $O(3)-H(3)\cdots O(2)$  (транс-ортого,  $\bar{\nu}_{OH} = 3610 \text{ см}^{-1}$ ), а в случае 3-O-метил-4,6-O-бензилиден-метил- $\alpha$ -глюкозида - внутримолекулярная водородная связь  $O(2)-H(2)\cdots O(1)$  (цис-ортого,  $\bar{\nu}_{OH} = 3580 \text{ см}^{-1}$ ). Очевидно, что в 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-глюкозиде (две гидроксильные группы у  $C(2)$  и  $C(3)$ ) при отсутствии различий в конформации пиранозного кольца должны реализоваться оба упомянутых типа водородных связей, что и наблюдается в эксперименте.

Образование каждой из гидроксильных групп рассматриваемых бензилиденовых производных  $\alpha$ -метил-d-глюкозида лишь одного типа внутримолекулярных водородных связей и отсутствие полос поглощения свободных OH-групп свидетельствует о наличии лишь одной конформации пиранозных колец этих соединений.

В отличие от спектров бензилиденовых производных  $\alpha$ -метил-d-глюкозида спектры растворов бензилиденовых производных  $\alpha$ -метил-d-альтрозида, содержащих одну гидроксильную группу, имеют две полосы поглощения в области частот валентных колебаний OH групп. Так, в спектре 3-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-альтрозида наблюдаются полосы при 3630 и  $3600 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре 2-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-альтрозида при 3600 и  $3550 \text{ см}^{-1}$ . В спектре 3-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-альтрозида, содержащего гидроксильные группы у  $C(2)$  и  $C(3)$ , присутствуют все названные полосы поглощения.

Полосу поглощения при  $3630 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям свободных от водородных связей гидроксильных групп, а полосы при 3600 и  $3550 \text{ см}^{-1}$  - соответственно к внутримолекулярным водородным связям типа транс-ортого (EE) и цис-мета (AA). Появление свободных гидроксильных групп в случае 3-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-альтрозида возможно при конформации полукресла CHI, а внутримолекулярных водородных связей транс-ортого (EE) - при конформации VI ( $O(2)-H(2)\cdots O(1)$ ). При наличии в структуре рассматриваемых бензилиденовых производных  $\alpha$ -метил-d-альтрозида одной гидроксильной группы у  $C(3)$  образование внутримолекулярных водородных связей возможно при конфор-

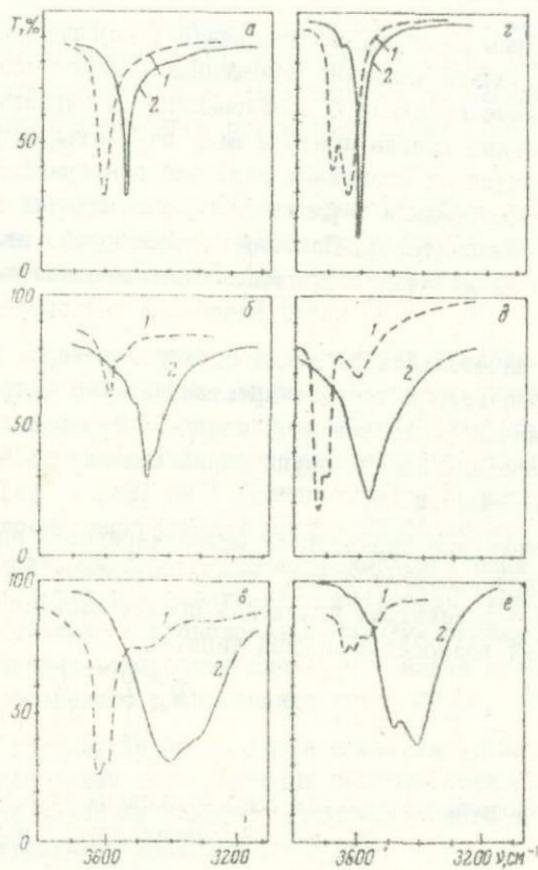


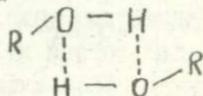
Рис. I Спектры производных  $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида и  $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозида (2 - в  $KBr$ , 1 - в растворе  $CCl_4$ ): а - 2- $O$ -метил-4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозид; б - 3- $O$ -метил-4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозид; в - 4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозид; г - 2- $O$ -метил-4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозид; д - 3- $O$ -метил-4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозид; е - 4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозид.

мации VI (транс-ортого  $O(3)H(3)\cdots O(2)$ ) или при их искаженных формах.

Таким образом, исследование типов внутримолекулярных водородных связей частично замещенных сахаров позволяет получить определенные сведения о конформациях их пиранозных колец. Однако необходимо всегда иметь в виду относительность подобных анализов вследствие возможных различий конформаций пиранозидов в твердом состоянии и в растворе и их искажений при введении объемистых заместителей. Поэтому целесообразно развитие спектроскопических методов конформационного анализа нерастворенных сахаров.

Значительное различие спектров сахаров в области частот ( $\text{OH}$ ) в растворе и твердом кристаллическом состоянии подтверждает сделанный ранее вывод об определяющем влиянии межмолекулярных водородных связей групп  $\text{OH}$  на вид спектров углеводов в области  $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ .

Изучение спектров КР моносахаридов в анализируемой области свидетельствует о том, что в интервале частот 3100 и  $3400 \text{ см}^{-1}$  в спектрах углеводов проявляются частоты валентных колебаний водородных связей типа



Частоты внутренних деформационных колебаний групп  $\text{CH}_2$  и конформации групп  $\text{CH}_2\text{OH}$

Спектры более простых соединений моно- и дисахаридов в области внутренних деформационных колебаний групп  $\text{CH}_2$  характеризуются наиболее четко выраженной с труктурой полос. В зависимости от природы соединения в данной области спектра наблюдается от 2 до 5 полос поглощения. Спектры всех соединений весьма специфичны, трудно выделить по аналогии с углеводородами достаточно узкий спектральный интервал внутренних деформационных колебаний метиленовых групп [7].

При сопоставлении спектров  $\alpha$ -d-глюкозы и  $\alpha$ -d-ксилозы,  $\beta$ -d-маннозы и  $\beta$ -d-ликсозы видно, что в случае отсутствия групп  $\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\alpha$ -d-ксилоза,  $\beta$ -d-ликсоза) спектр характеризуется меньшим числом полос поглощения. Если основное погло-

щение в рассматриваемой области в спектре  $\alpha$ -d-глюкозы и  $\beta$ -d-маннозы обусловлено наложением ряда полос поглощения соответственно при 1460, 1445, 1430, 1410  $\text{см}^{-1}$  и 1415, 1425, 1440, 1460  $\text{см}^{-1}$ , то в спектрах  $\alpha$ -d-ксилозы и  $\beta$ -d-ликсозы отчетливо наблюдаются две полосы поглощения около 1455, 1480  $\text{см}^{-1}$  и 1425, 1460  $\text{см}^{-1}$ .

Полученный экспериментальный материал требует для своего объяснения учета поворотной изомерии групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ , даже принимая во внимание возможность появления в этом спектральном интервале частот деформационных колебаний групп OH.

При резком понижении температуры следует ожидать изменения соотношения между различными типами поворотных изомеров, вследствие нарушения межмолекулярных взаимодействий. Обращает на себя внимание более заметный низкотемпературный сдвиг полос поглощения 1405, 1425 и 1480  $\text{см}^{-1}$  (целлобиоза) и полосы 1430  $\text{см}^{-1}$  (целлюлоза). По своему расположению группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  имеют наиболее благоприятные возможности к образованию межмолекулярных водородных связей. Происходящее при понижении температуры изменение взаимного пространственного расположения молекул оказывает влияние на межмолекулярные водородные связи, что может привести к изменению пространственного расположения групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

Полученные результаты согласуются с данными работ о перспективности использования температурных зависимостей ИК спектров поглощения для изучения влияния межмолекулярного силового поля на внутримолекулярные колебания.

Сопоставление спектров ИК и КР дает основание для вывода о более четком проявлении линий спектра КР в области частот деформационных колебаний групп  $\text{CH}_2$ .

Для изучения конформаций групп  $\text{CH}_2\text{OH}$  в углеводах весьма перспективно исследование частот торсионных колебаний этих групп (возможно, спектральная область 100–200  $\text{см}^{-1}$ ).

В спектрах КР изученных моносахаридов в данном спектральном участке наблюдалась специфичная для каждого соединения система линий.

Для дополнительного доказательства возможности существования поворотных изомеров группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  в сахараах и родственных

соединениях был произведен расчет потенциальной функции внутреннего вращения.

Потенциальная функция внутреннего вращения состоит из энергии ориентации связи и энергии стерического взаимодействия, в которую входит сумма полуэмпирических потенциалов взаимодействия между химическими несвязанными атомами. Для расчета использовались потенциалы взаимодействия атомов углерода, водорода и углерода с водородом Китайгородского, Хилла и потенциал, полученный так называемым комбинационным правилом Болькенштейном и Борисовой. На рис.2,3 представлены потенциальные поверхности группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  для  $\alpha$ -d-глюкозы и  $\alpha$ -d-галактозы соответственно в осях  $\varphi_1$  (вращение вокруг связи  $\text{C}_{(6)} - \text{O}_{(6)}$ ) и  $\varphi_2$  (вращение вокруг связи  $\text{C}_{(5)} - \text{C}_{(6)}$ ). Отсчет  $\varphi_2$  производится по часовой стрелке от цис-положения атомов  $\text{O}_{(6)}$  и  $\text{C}_{(4)}$ .  $\varphi_1$  отсчитывается по часовой стрелке от транс-положения атомов  $\text{H}_{(6)}$  и  $\text{C}_{(5)}$ . Необходимо принять во внимание тот факт, что возможные конформации группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  определяются не только вращением вокруг химической связи  $\text{C}_{(5)} - \text{C}_{(6)}$  ( $\varphi_2$ ), но по аналогии со спиртами и вращением вокруг химической связи  $\text{C}_{(6)} - \text{O}_{(6)}$  ( $\varphi_1$ ). Устойчивым конформациям этой группы будет соответствовать такая пара значений  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , при которой потенциальная энергия будет минимальной. Анализ результатов расчета показывает, что для молекулы  $\alpha$ -d-глюкозы наиболее вероятно могут реализоваться два положения группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  за счет вращения вокруг связи  $\text{C}_{(5)} - \text{C}_{(6)}$ , т.е., два значения угла приблизительно около  $65$  и  $170^\circ$ . Возможно и третье положение группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  при  $285^\circ$ , однако значение энергии в этом минимуме превышает два предыдущих примерно на  $3,5$  ккал/моль, поэтому вероятность этой конформации (в принятом приближении) значительно меньше. Важно отметить, что в каждом из устойчивых положений группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  по  $\varphi_2$  может находиться несколько положений группы  $\text{O}_{(6)}\text{H}_{(6)}$ . В самом деле, для каждого из значений  $\varphi_2 = 65, 170^\circ$  исследуемая группа имеет устойчивые конформации при  $\varphi_1 = 0, 115, 240^\circ$ , а для  $\varphi \approx 285^\circ$  может принимать любое значение, за исключением интервала  $\Delta\varphi = 140 - 250^\circ$ .

Из результатов расчетов следует, что для молекулы  $\alpha$ -d-галактозы возможны три устойчивых положения группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  при  $\varphi_2 = 80, 177, 300^\circ$ . Для  $\varphi_2 = 177^\circ$  группа  $\text{O}_{(6)}\text{H}_{(6)}$  может принимать три устойчивых положения при  $\varphi = 0, 115$  и  $240^\circ$ ; для

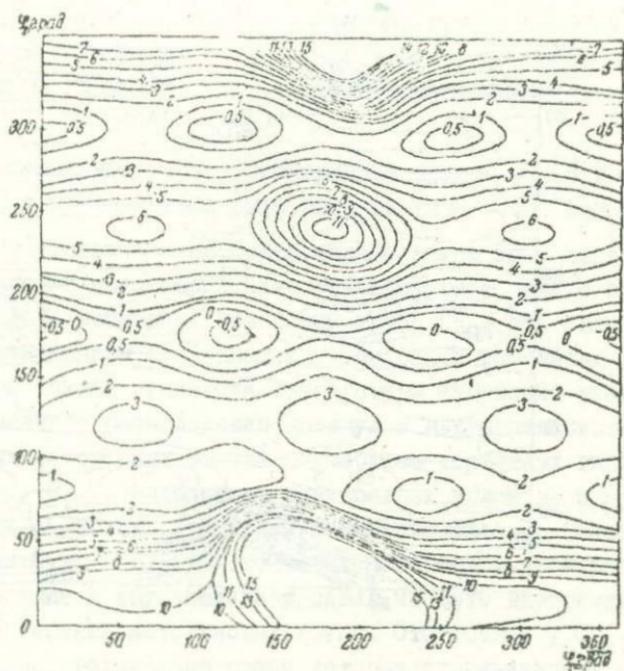


Рис.2 Зависимость потенциальной функции внутреннего вращения группы  $\text{CH}_2\text{OH}$   $\alpha$ -d-галактозы от углов вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Числа на кривых – значения энергии в ккал/моль. Валентные углы тетраэдрические.

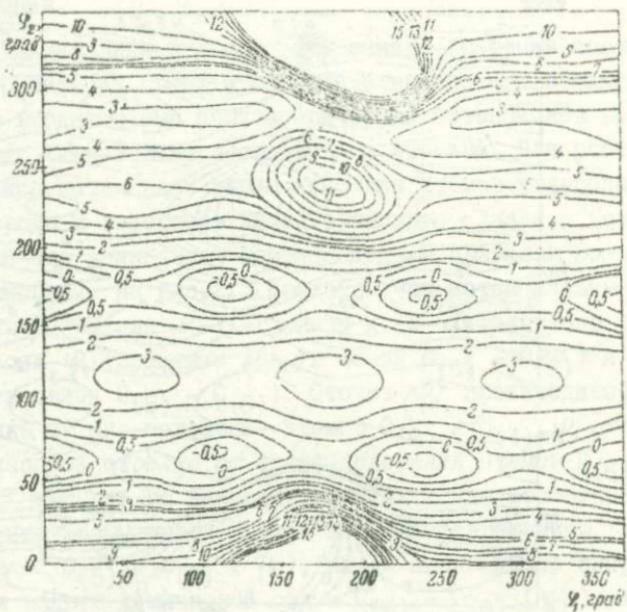


Рис.3

Зависимость потенциальной функции внутреннего вращения группы  $\text{CH}_2\text{OH}$   $\alpha$ -D-глюкозы от углов вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Числа на кривых – значения энергии в ккал/моль. Валентные углы тетраэдрические.

$\varphi_2 = 300^\circ$  группа  $O(6)H(6)$  принимает лишь два положения при  $\varphi_1 = 0, 240^\circ$ . Таким образом, конформация группы  $CH_2OH$  молекулы  $\alpha-d$ -глюкозы отличается от ее конформаций в молекуле  $\alpha-d$ -галактозы как по их количеству, так и по пространственному расположению.

Произведенный расчет конформаций группы  $CH_2OH$  хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными данными.

Ранее упоминалось о более значительном по сравнению с другими полосами поглощения низкотемпературном сдвиге полосы внутренних деформационных колебаний групп  $CH_2$ . Это явление было объяснено изменением конформации группы  $CH_2OH$  вследствие происходящего при резком понижении температуры изменения взаимного пространственного расположения молекул и нарушения системы межмолекулярных водородных связей с участием первичных гидроксильных групп  $O(6)H(6)$ . Вследствие взаимосвязи углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  при изменении угла  $\varphi_1$  должно произойти изменение угла  $\varphi_2$  (поворот вокруг связи  $C(5) - C(6)$ ) устойчивых поворотных изомеров группы  $CH_2OH$ . Последнее и обуславливает сдвиг частоты внутренних деформационных колебаний метиленовых групп. Отсутствие у  $C(6)$  гидроксильных групп, водородные связи которых стабилизируют определенные конформации, должно облегчить возможность поворотов структурных элементов вокруг связи  $C(5) - C(6)$ . Действительно, в спектре рамнозы в отличие от других углеводов наблюдаются резкие изменения спектра в области внутренних деформационных колебаний метильных групп.

Из сопоставления экспериментальных данных с результатами расчета потенциальной функции внутреннего вращения можно допустить, что наиболее интенсивную полосу в области  $1460 \text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\alpha-d$ -глюкозы и  $\alpha-d$ -галактозы следует приписать наиболее устойчивому изомеру со значением  $\varphi_2 = 170^\circ$ .

Таким образом, полученные экспериментальные данные и результаты расчета конформаций группы  $CH_2OH$  доказывают существование поворотных изомеров этих групп. Подобный фактор необходимо учитывать как при оценке специфических химических реакций углеводов и их полимеров, так и при интерпретации спектров этих соединений.

Так, например, особенности спектров природной модификации целлюлозы и гидратцеллюлозы в области внутренних деформаций

онных колебаний метиленовых групп можно объяснить различиями поворотных изомеров групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

Роль поворотных изомеров боковых привесков увеличивается в случае производных целлюлозы с введенными объемистыми заместителями. Так, например, в элементарной ячейке НЦ может в принципе реализоваться набор поворотных изомеров вследствие поворотов групп  $\text{ONO}_2$  вокруг связей  $\text{C}_2\text{O}_2$  ( $\varphi_1$ ),  $\text{C}_3\text{O}_3$  ( $\varphi_2$ ),  $\text{C}_5\text{O}_6$  ( $\varphi_3$ ),  $\text{C}_6\text{O}_6$  ( $\varphi_4$ ). Сопоставление спектров НЦ разных структурных модификаций, в твердой фазе и растворе свидетельствует о том, что при общем качественном виде спектры НЦ существенно различаются полуширинами, пиковыми интенсивностями и структурой полос поглощения. Это было объяснено поворотной изомерией групп  $\text{ONO}_2$ . Для подтверждения были проведены теоретические расчеты конформаций элементарной ячейки НЦ (рис. 4). Таких расчетов до сих пор не проводилось. Они достаточно трудоемки, требуют учета взаимодействия большого числа атомов, предварительных расчетов модельных соединений.

Составлена универсальная программа, позволяющая производить расчеты самых разнообразных фрагментов макромолекулы НЦ с числом атомов до 100. В качестве варьируемых параметров выбраны углы вращения и наиболее подвижные валентные углы. С целью исключения зависимых геометрических параметров в кольцевых структурах в расчет вводились специальные соотношения. Программа предусматривает возможную замену нитратных групп на группы OH для исследования в дальнейшем фрагментов молекулярной цепи частично замещенного нитрата целлюлозы.

Рассчитаны различные пространственные расположения атомов в элементарном звене НЦ, удовлетворяющие условиям минимума потенциальной функции, а также определены разности энергий между различными устойчивыми изомерами. Для этого предполагалось вначале, что пирановый цикл фиксирован, а боковые нитроэфирные группировки расположены в экваториальном положении относительно главной плоскости пиранового кольца (конформация С1). Из данных нейтронографических и рентгенографических анализов структуры  $\beta$ -d-глюкозы и  $\beta$ -d-целлюбозы [25, 26] были выбраны следующие параметры пиранового кольца:  $\ell_{c-c} = 1,54 \text{ \AA}$ ;  $\ell_{c-\bar{o}} = 1,43 \text{ \AA}$ . Поскольку отклонения измеренных углов от тетраэдрических составляли примерно  $1-2^\circ$ , валентные углы брались тетраэдрическими.

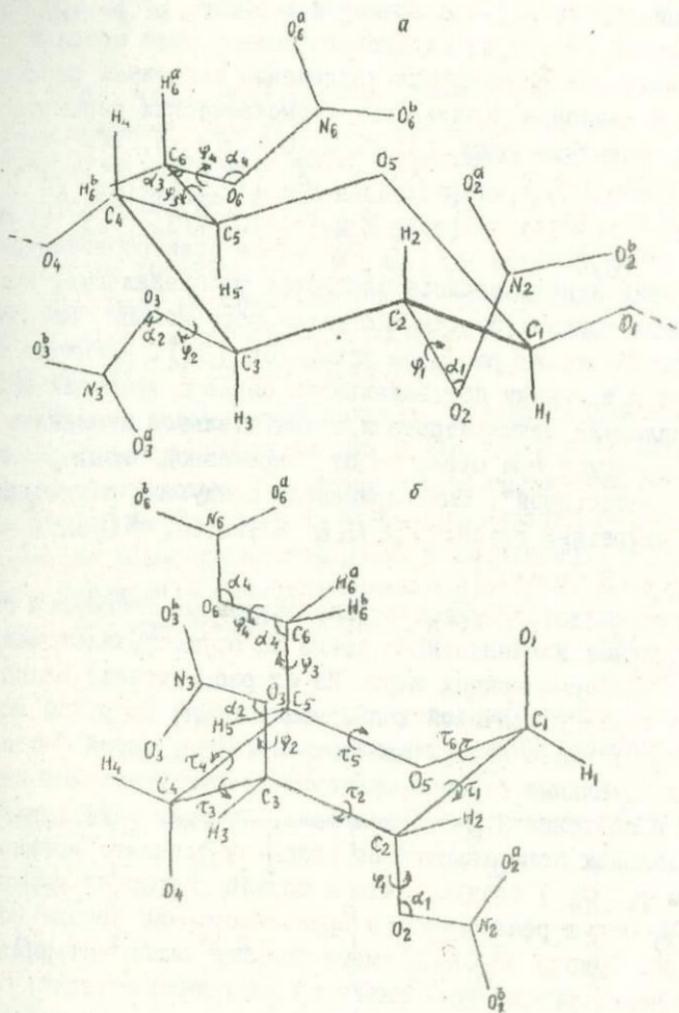


Рис. 4 Геометрия элементарного звена макромолекулы НЦ: а – конформация СТ; б – конформация ИС.

Константа  $\mathcal{N}_0$  при вращении вокруг связи С-С взята равной величине потенциального барьера вращения в этапе [27]. При определении начальной геометрии пиранового кольца были использованы дополнительные соотношения для исключения зависимых параметров [28-30]. В качестве независимых геометрических параметров были выбраны валентные углы  $\alpha_1 (\neq C(2)O(2)N(2))$ ,  $\alpha_2 (\neq C(3)O(3)N(3))$ ,  $\alpha_3 (\neq C(5)C(6)O(6))$ ,  $\alpha_4 (\neq C(6)O(6)N(6))$  и углы вращения  $\varphi_1 (C(2) - O(2))$ ,  $\varphi_2 (C(3) - O(3))$ ,  $\varphi_3 (C(5) - C(6))$ ,  $\varphi_4 (C(6) - O(6))$ . При учете электростатических взаимодействий использовалось зарядовое распределение, подобранное для  $ONO_2$ -группы; заряды для пиранового кольца были взяты из квантовохимических расчетов углеводов [31]. Принимая во внимание большую величину потенциального барьера вращения  $NO_2$ -группы в молекуле метилнитрата и незначительное изменение геометрии  $ONO_2$ -групп при переходе от "скрещенной" конформации к полностью "затененной", были применены следующие структурные параметры нитратных групп:  $\angle O_i^{\delta} Ni O_i^{\delta} = 125,5^\circ$ ,  $\angle O_i^{\delta} Ni O_i^{\delta} = 121,5^\circ$ ,  $\varphi O_i^{\delta} - N_i^{\delta} = 0$  ( $i = 2, 3, 6$ ).

Поиск областей существования локальных минимумов потенциальной функции элементарного звена НЦ осуществлялся методом построения конформационных карт. Из их рассмотрения видно, что переход от одной устойчивой конформации звена к другой осуществляется в результате поворотов атомов вокруг связей С-О и С-С, причем потенциальные барьеры вращения вокруг указанных связей находятся в пределах 3,5-5,5 ккал/моль. Из сравнения зависимости потенциальных поверхностей от углов внутреннего вращения ( $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$ ) следует, что в случае нитратных групп у  $C(2)$  и  $C(3)$  могут реализоваться преимущественно четыре поворотных изомера. Группа  $CH_2ONO_2$  имеет большее число устойчивых конформаций, некоторые из них близки по величинам энергий.

После установлений областей существования устойчивых положений атомов произведена минимизация энергий напряжения рассчитываемых конформаций звена НЦ по всем геометрическим параметрам. В табл.2 приведены значения углов вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  и их предельные изменения при конформационных переходах, набором которых может быть реализована любая устойчивая конформация. Отсчет углов внутреннего вращения осуществлялся по часовой стрелке от положений атомов, изображенных на рис. ; так угол  $\varphi_3$  отсчитывался от положения, при котором атомы  $H_{(5)}$ ,  $C_{(5)}$ ,  $C_{(6)}$ ,

Н<sub>(6)</sub> лежат в одной плоскости, а углы  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ , когда в одной плоскости лежат атомы Н<sub>(i)</sub>, С<sub>(i)</sub>, (i), О<sub>(i)</sub>, О<sub>(i)</sub>, О<sub>(i)</sub> ( $i = 2, 3, 6$ ).

Общее число конформаций, реализуемых набором углов внутреннего вращения, при условии, что каждый из них имеет несколько устойчивых значений, может быть подсчитано по формуле  $N = \prod_{\varphi_i} n_{\varphi_i}$ , где  $n_{\varphi_i}$  — число возможных значений угла  $\varphi_{ci}$ , удовлетворяющих условию минимума потенциальной функции молекулы. Поскольку каждый из углов вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  может принимать три устойчивых значения, максимальное число конформаций элементарного звена НЦ (при экваториальном расположении заместителей относительно пиранового цикла) будет равно 81.

Проведенный расчет показал, что взаимодействие группы CH<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> с нитратными группами у второго и третьего углеродных атомов незначительно при любых пространственных расположениях этих групп. Следовательно, чтобы предсказать геометрию и энергию любого возможного конформера элементарного звена НЦ, необходимо установить геометрические параметры и энергии напряжений независимых конформаций CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub> и ONO<sub>2</sub> (у С<sub>(2)</sub> и С<sub>(3)</sub>).

Таблица 2

Устойчивые значения углов внутреннего вращения (в град) в мономерном звене НЦ (конформация пиранового цикла СІ)

| $\varphi_1$ | $34 \pm 2$   | $B$<br>$327 \pm 4$ | $C$<br>$179 \pm 4$  |
|-------------|--------------|--------------------|---------------------|
| $\varphi_2$ | $35 \pm 1$   | $E$<br>$328 \pm 4$ | $F$<br>$179 \pm 1$  |
| $\varphi_3$ | $2 \pm 2$    | $H$<br>$246 \pm 2$ | $G$<br>$117 \pm 3$  |
| $\varphi_4$ | $150 \pm 15$ | $K$<br>$60 \pm 1$  | $L$<br>$325 \pm 12$ |

Электростатические взаимодействия не оказывают существенного влияния ни на геометрию рассчитанных конформаций, ни на их энергию напряжений. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что элементарному звену НЦ присуще сравнительно большое число конформаций с близкими энергиями; следовательно, вопрос о преиму-

щественном соотношении устойчивых конформаций может быть решен лишь с учетом межмолекулярных взаимодействий. Большая конформационная лабильность боковых группировок (в особенности группы  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ) является, по-видимому, одной из причин, обуславливающих трудность получения кристаллизующихся препаратов на основе НЦ.

При экваториальном расположении заместителей конформеры элементарного звена НЦ имеют меньшие энергии напряжения, число их больше, следовательно, они более выгодны, чем конформеры с конформацией пиранового цикла IC.

В случае фрагмента НЦ из двух звеньев конформация пиранозного цикла СI по-прежнему остается предпочтительной формой. Поворотная лабильность нитроэфирных групп снижается, однако число устойчивых положений этих групп, соответствующих конформациям с близкими значениями энергии, достаточно велико. При этом наиболее выгодные структуры димера строятся из звеньев с различным расположением заместителей. Оказалось, что существуют определенные соотношения углов внутреннего вращения групп  $\text{ONONO}_2$ , которые могут быть использованы при предсказании структуры боковых заместителей в макромолекуле НЦ. Расчет структуры с копланарным расположением пиранозных циклов показал, что данная конформация не удовлетворяет условиям минимума потенциальной функции. Можно предполагать, что образование предельно вытянутой формы макромолекулы НЦ крайне невыгодно<sup>3/</sup>.

#### Конфигурация групп СН и ее спектроскопическое проявление.

Резкая зависимость колебательных спектров углеводов от конфигурации групп СН свидетельствует о сильном взаимодействии между отдельными структурными элементами в пиранозных кольцах. В таких циклических соединениях в определенной степени теряет смысл понятие характеристичности колебаний групп или связи у отдельного углеродного атома. Очевидно, что в данном случае необходимо учитывать системы пространственных сочетаний структурных элементов.

3/ В настоящее время завершаются расчеты конформаций фрагментов макромолекул триацетата целлюлозы.

На основании подобного подхода и обобщения известных и полученных нами новых экспериментальных данных по инфракрасным спектрам углеводов были установлены интервалы частот, характеристичных для определенных пространственных сочетаний экваториальных (E) и аксиальных (A) групп CH (см. таблицу 3).

Таблица 3

Области частот, соответствующие наличию определенных стереохимических сочетаний групп CH

| Пространственные сочетания групп CH | EE      | EA      | AE      | AA      |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Область частот, см <sup>-1</sup>    | 760-820 | 820-855 | 860-885 | 885-940 |

Принципиальная возможность разделения частот, характеристичных для определенных пространственных сочетаний групп CH, доказывается и проведенным нами совместно с А.М.Примой [8] теоретическим расчетом фрагментов AA и EE пиранозных колец. Как следует из расчетов, частоты колебаний этих фрагментов значительно различны и близки к экспериментально установленным.

Следует отметить также зависимость частот пульсационных колебаний пиранозных колец многоатомных циклических спиртов от конфигурации групп CH. Из табл.4 (составленной на основании экспериментальных данных работы [9]) видно, что при отсутствии экваториальных групп CH полоса в области 700-800 см<sup>-1</sup> отсутствует, с появлением ее экваториальных групп CH и увеличением их числа наблюдается постепенное увеличение частоты полосы поглощения в рассматриваемой области. Аналогичным образом в спектрах углеводов появление полосы в области 700-800 см<sup>-1</sup> наблюдается при наличии хотя бы одной экваториальной группы CH.

Таблица 4

Зависимость частот в области 700-800 см<sup>-1</sup> в спектрах многоатомных спиртов от экваториального расположения групп CH

| Соединение | Конфигурация   |                |                |                |                |                | $\nu$ , см <sup>-1</sup> |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
|            | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> |                          |

Сциллоинозит

A A A A A A

Таблица 4 (продолжение)

| Соединение   | Конфигурация   |                |                |                |                |                | $\nu, \text{ см}^{-1}$ |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|
|              | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> |                        |
| Мезоинозит   | A              | E              | A              | A              | A              | A              | 732 с.                 |
| + (-) Иноцит | E              | E              | A              | A              | A              | A              | 777 с., 763 с.         |
| Мукоинозит   | E              | E              | E              | A              | A              | A              | 800 с.                 |

Не исключено, что подобный подход к изучению инфракрасных спектров может найти применение и в случае других классов соединений, различающихся стереохимическим расположением одинаковых структурных элементов (циклические многоатомные спирты и т.п.).

Учитывая зависимость частот в области пульсационных колебаний пиранозных колец от конфигурации групп C-H, нужно очень осторожно подходить к отнесению полос поглощения в этой области в тех случаях, когда происходят конформационные переходы пиранозных колец. С этой точки зрения нужно признать недостаточно однозначным отнесение Баркером и сотрудниками полос поглощения в области 700-900  $\text{cm}^{-1}$  в случае 3,6-ангидропроизводных пиранозидов [10]. Так, например, при переходе от  $\alpha$ -метил-*d*-маннопиранозида к 3,6-ангидро- $\alpha$ -метил-*d*-маннопиранозиду вместо сильной полосы 808  $\text{cm}^{-1}$  наблюдались сильные полосы 801 и 757  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенные Баркером соответственно за счет 3,6-ангидроциклов и пульсационных колебаний пиранозных колец. Между тем при конформационных переходах CI  $\rightarrow$  IC в процессе образования 3,6-ангидроциклов конфигурация EEA  $\alpha$ -метил-*d*-маннопиранозида переходит в конфигурацию AAEE, где также имеется сочетание EE. Поэтому можно предполагать, что появление полосы 801  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено незначительным сдвигом полосы 808  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогично можно объяснить появление частоты 814  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенной Баркером к так называемым "другим пикам" или типу 2a у 3,6-ангидро- $\alpha$ -метил-*d*-маннопиранозида, который находится в конформации IB (переход AEAA в AAEE при образовании 3,6-ангидроцикла). Эти соображения позволяют объяснить и появление ряда полос поглощения, относимых авторами работ [11-14] к "другим пикам", в силу того, что

они не могли объяснить их происхождения ни расположением связи у С(1), ни экваториальными водородами у С(2) и С(4).

Аналогично 3,6-ангидропроизводным сахаров наблюдается резкое изменение спектра при переходе от  $\beta$ -d-глюкозы к левоглюказану. Образование 1,6-ангидроцикла приводит к появлению новых полос поглощения 860, 835, 785, 710  $\text{см}^{-1}$ , которые не могут быть все обусловлены поглощением самих ангидроциклов. В то же время частоты этих полос практически не изменяются в случае метил-, ацетил-, тозил- и дезокси-производных левоглюкозана. Поэтому нужно допустить, что, как и в случае 3,6-ангидропроизводных углеводов, образование 1,6-ангидроциклов в структуре  $\beta$ -d-глюкозы сопровождается изменением конформации пиранозных колец.

Конформационный анализ по частотам, характеристичным для пространственных сочетаний групп CH. Установление интервалов частот, характеристичных для пространственных сочетаний экваториальных (E) и аксиальных (A) групп CH (EE, EA, AE, AA) позволило установить вероятные области частот в спектрах углеводов при восьми наиболее стабильных конформациях пиранозных колец типа "кресла" (IC и CI) и "баны" (B1, B2, B3, I1, 2B, 3B) [15]. Однако, помимо этих конформаций, в реальных системах возможно существование промежуточных, так называемых искаженных форм. Нами были проанализированы спектры специально синтезированных 4,6-O-бензилиденовых производных пиранозидов.

Установление строения бензилиденовых производных сахаров представляет собой сложную проблему. Химические методы доказательства структуры, основанные главным образом на частичном кислотном гидролизе с последующим метилированием и идентификацией частично метилированных сахаров, позволяют в лучшем случае определить только места присоединения бензилиденового остатка. Так как при образовании бензилиденового производного возникает асимметрический центр (бензилиденовый атом углерода), возможно образование двух стереоизомеров для  $\alpha$ -диоксанового цикла: устойчивой формы с конформацией кресла  $\alpha$ -диоксанового цикла и неустойчивой с конформацией лодки.

Как было показано с помощью дипольных моментов [16,17], метадиоксан (формаль-пропан-диол I,3) существует преимущественно в форме кресла. Рассчитанная энталпия формы кресла всего лишь на 2,2 ккал/моль ниже энталпии лабильной формы ванны. Бла-

годаря столь малой разности энталпий замещенные диоксаны вполне могут существовать в менее выгодной конформации. Ряд работ посвящен изучению стереоизомерных форм подобных соединений методом ЯМР [18,19]. Получены стереоизомеры для 2,3-ди-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -d-глюкозы и  $\alpha$ -d-галактозы. Определены экваториальные и аксиальные положения фенильной группы по сдвигу сигналов протонов [20].

Сравнение ИК спектров двух стереоизомерных форм 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-глюкозида показало, что наибольший интерес представляет область 1400-1500 см<sup>-1</sup>, которая наиболее чувствительна к конформационным переходам  $\mu$ -диоксанового кольца. Здесь лежат частоты различных скелетных колебаний C-C бензольного кольца. Систематические исследования различных конденсированных систем [21] показали, что именно для таких структур характеристична полоса переменной интенсивности в области 1440-1470 см<sup>-1</sup>. В ряде случаев она появляется лишь как слабый перегиб на крыльях других полос. Надо учитывать, что эта полоса часто перекрывается сильной полосой деформационных колебаний CH<sub>2</sub>-групп, что уменьшает возможности ее использования в аналитических целях. Как уже упоминалось, в случае формы I 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-глюкозида в этой области расположены три полосы - 1485, 1460 и 1450 см<sup>-1</sup>, в спектре формы II наблюдается их сдвиг в сторону более высоких частот - 1510, 1470 и 1460 см<sup>-1</sup>. В спектрах замещенных производных (рис.4, кривые 3,4) сохраняется положение этих полос, но наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1450 см<sup>-1</sup> и постепенное увеличение интенсивности при 1470 см<sup>-1</sup> при переходе от 3-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-глюкозида к 2-O-Ts-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил-d-глюкозиду. Как видим, положение и природа заместителей практически не сказываются на положении этих полос ( $\pm 5$  см<sup>-1</sup>), а изменение их интенсивностей можно объяснить деформацией  $\mu$ -диоксанового кольца в сторону менее устойчивой конформации (формы II). Энергетически эти две стереоизомерные формы должны мало различаться, поскольку ИК спектры их разбавленных растворов в СС $\ell_4$  в области валентных колебаний групп OH указывают на присутствие идентичных типов внутримолекулярных водородных связей.

Образование 4,6-O-бензилиденовых циклов приводит к резким изменениям спектров моносахаридов в области частот, характеристичных для различных пространственных сочетаний групп CH

(700–950  $\text{cm}^{-1}$ ). При переходе от  $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида к 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозиду исчезает полоса 845  $\text{cm}^{-1}$  (слабый выступ) и появляется система полос 870, 885, 920 и 930  $\text{cm}^{-1}$ . В соответствии с данными работ [22,8] эти результаты свидетельствуют об исчезновении сочетаний EA групп CH и присутствии сочетаний AE и AA (а с учетом слабой полосы 845  $\text{cm}^{-1}$  – и сочетания EA).

Очевидно, это связано с искажением конформации CI пиранозного цикла (в направлении VI). Действительно, кроме CI, лишь конформации 2B и VI имеют экваториальное расположение связей C<sub>(4)</sub>-O и C<sub>(5)</sub>-C<sub>(6)</sub>. При конформационном переходе CI → 2B следовало ожидать появления полос сочетаний EE групп CH (AEEAA), а при переходе CI → VI – значительного сходства спектра в рассматриваемой области со спектром  $\alpha$ -метил- $d$ -маннозида (AEAAA). Аналогичным образом нетрудно показать, что изменения спектров  $\beta$ -метил- $d$ -глюкозида и  $\alpha$ -метил- $d$ -маннозида при образовании 4,6-бензилиденовых производных также вероятнее всего отнести за счет искажения конформации CI. Так, переход в конформации 2B и VI производных  $\beta$ -метил- $d$ -глюкозида привел бы к появлению полос поглощения сочетаний EE групп CH (EEEAA; EEEAA), а производных  $\alpha$ -метил- $d$ -маннозида, наоборот, к их исчезновению (AAEAA; AAAAA). Однако, как видно из рис.5,6, наблюдается значительное сходство в рассматриваемой области спектров 4,6-бензилиденовых производных  $\alpha$ - и  $\beta$ -метил- $d$ -глюкозидов, а для спектра 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -маннозида характерна полоса в области частот сочетаний EE групп CH (800  $\text{cm}^{-1}$ ).

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что образование бициклических систем при конденсации бензильдегида с  $\alpha$ - и  $\beta$ -метил-глюкозидами приводит к искажению конформации CI пиранозного цикла. Так как система эта жесткая, то, естественно, она не способна к инверсии цикла, хотя в принципе возможен переход пиранозного цикла в гибкую форму ванны. Конформационные изменения могут произойти только за счет незакрепленной части молекулы, в то время как атомы C<sub>(4)</sub>, C<sub>(5)</sub> и C<sub>(6)</sub> жестко закреплены дополнительным циклом, который препятствует конверсии двух кресловидных конформаций пиранозного кольца. Введение заместителей в пиранозное кольцо также влияет на взаимодействие структурных элементов.

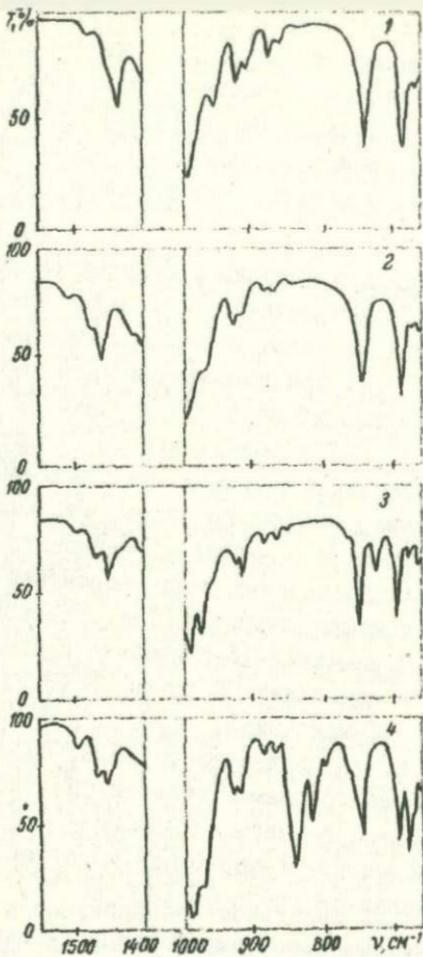


Рис.5 Спектры 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида изомерных форм I (1) и II (2); 3-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида (3) и 2-O-Tz-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида (4) (KBr).

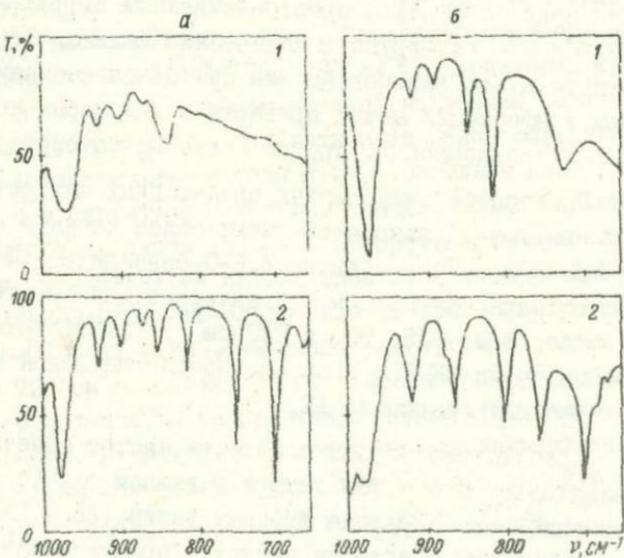


Рис. 6 Спектры производных  $d$ -альтроверозы и  $d$ -маннозы: а -  $\alpha$ -метил- $d$ -альтроверозид (1); 4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтроверозид (2); б -  $\alpha$ -метил- $d$ -маннозид (1); 4,6- $O$ -бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -маннозид (2) (КВн).

Как видно из рис. 4, в спектрах 3-О-метил- и 2-О-Ts-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозидов не наблюдается появление новых полос, но меняется их интенсивность по сравнению со спектром 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида: уменьшается интенсивность полос 890 и 930 см<sup>-1</sup> (3-О-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозид), увеличивается интенсивность полосы 920 см<sup>-1</sup> (2-О-Ts-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозид), изменяется соотношение интенсивностей полос 875 и 890 см<sup>-1</sup>. Очевидно, эти изменения надо связать с пространственным влиянием введенных O-CH<sub>3</sub>- и O-Ts-групп в пиранозное кольцо. Стремление системы уменьшить эти взаимодействия при одновременном сохранении прежней конформации может привести к некоторым искажениям существовавших конформаций, трудно поддающихся определению.

Спектры бензилиденовых производных альтрозидов по сравнению со спектрами глюкозидов имеют более сложную структуру. В области 700-900 см<sup>-1</sup> в спектре 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозида сохраняются полосы, характерные для спектра  $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозида (820, 855, 900 и 930 см<sup>-1</sup>), соответствующие наличию сочетаний групп CH ЕЕ, ЕА и АА. Появление новой полосы 875 см<sup>-1</sup> характерно для сочетания АЕ.

Присутствие полосы в области частот сочетаний ЕЕ групп CH свидетельствует о том, что и в данном случае не происходит конформационного перехода в форму ванны (2B - ЕAAAA; B1 - ЕAEAA). Появление полосы в области частот, характеристичных для сочетаний АЕ групп CH, может быть обусловлено искажением конформаций СI в направлении B1.

В спектре 3-О-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозида отсутствует полоса 900 см<sup>-1</sup>, сочетание АА характеризуется полосой 920 см<sup>-1</sup>, а полоса 820 см<sup>-1</sup> смещается до 800 см<sup>-1</sup>. В спектре 2-О-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -альтрозида наблюдается расщепление полосы 920 см<sup>-1</sup> на две - 930 и 940 см<sup>-1</sup>, сильное уменьшение интенсивности и сдвиг полосы 820 до 825 см<sup>-1</sup> (граница интервалов частот сочетаний групп CH ЕЕ и ЕА).

По всей вероятности, в данном случае введение заместителей групп OH у C<sub>(2)</sub> и C<sub>(3)</sub> оказывает более значительное влияние на искажение конформации СI по сравнению с аналогичными производными 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида. Качественно различный характер спектральных изменений при введении заместителей у

$C_2$  и  $C_3$  следует объяснить различной тенденцией к искажению конформации СІ (соответственно в направлении ВІ и ВІІ).

Спектры анализируемых производных альтрозидов характеризуются в области 1400–1500  $\text{см}^{-1}$  тремя полосами поглощения: 1460, 1470, 1500  $\text{см}^{-1}$ . При переходе от 4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -альтрозида к 2-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -альтрозиду происходит увеличение интенсивности полос 1460 и 1470  $\text{см}^{-1}$  и уменьшение полосы 1500  $\text{см}^{-1}$ . Это нужно отнести за счет колебаний конденсированных ядер [21] и, следовательно, конформационных эффектов  $\mu$ -диоксанового кольца. Последнее подтверждается изменениями спектра в области 770–730  $\text{см}^{-1}$ , характеристичной для частот всплоскостных деформационных колебаний незамещенных водородных атомов кольца. Частоты этих полос определяются в основном положением заместителя и чувствительны даже к небольшим изменениям в структуре молекулы. Для альтрозных производных происходит смещение полосы 750  $\text{см}^{-1}$  в коротковолновую область до 775  $\text{см}^{-1}$  и уменьшение ее интенсивности. В спектре 2-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -альтрозида по сравнению со спектром 3-O-метил-4,6-O-бензилиден- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -альтрозида полоса 700  $\text{см}^{-1}$  смещается до 720  $\text{см}^{-1}$ . Очевидно, это вызвано изменением положения фенильного остатка, и он принимает положение, более близкое к экваториальному. Известно, что любой экваториальный заместитель в циклогексановом кольце будет иметь более высокую частоту, чем соответствующий аксиальный заместитель [23].

Анализ спектров указанных моносахаридов, содержащих бензилиденовые шестичленные циклы, показал, что подобные соединения надо рассматривать как единую жесткую систему, которая в результате несвязанных взаимодействий, напряжения сконденсированных циклов может существовать не в геометрически правильной, а в искаженной конформации СІ. Положение заместителей надо рассматривать не строго фиксированное, а близкое к экваториальному или аксиальному положению.

Сопоставление результатов конформационных анализов исследуемых соединений методами ИК спектроскопии и ЯМР. Для сопоставления с результатами, полученными методом ИК спектроскопии, проведено изучение строения и конформаций анализируемых типов моносахаридов методом ЯМР высокого разрешения с использованием различных типов растворителей.

HA

Спектры ЯМР получались на спектрометре "Varian -100" при резонансной частоте 100 мГц. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан. При интерпретации спектров ЯМР широко использовались интегрирование спектров, методика двойного резонанса. В качестве растворителей применялись  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ , диметилсульфоксид -  $\text{D}_6$ .

Анализ констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов пиранозных циклов рассмотренных соединений не дает основания для вывода о наличии нескольких конформаций этих циклов в случае какого-либо конкретного соединения. По этим данным бензилиденовые производные  $\alpha$ -метил- $d$ -глюкозида характеризуются конформацией пиранозных циклов СІ ( $J_{4z} = 4$  Гц;  $J_{5z} = 8$  Гц), а бензилиденовые производные  $\alpha$ -метил- $d$ -альтразида - заметно искаженной конформацией пиранозного цикла СІ ( $J_{4z} = 0,5$  Гц, двугранный угол между  $\text{C}_{(1)}\text{H}$  и  $\text{C}_{(2)}\text{H}$  близок к  $90^\circ$ ). Конформационный анализ этих же соединений методом ИК спектроскопии, напротив, не позволяет заключить, что в случае бензилиденовых производных глюкопиранозидов в отличие от бензилиденовых производных альтразидов не происходит искажение конформации СІ. Это кажущееся противоречие обусловлено, по всей вероятности, специфическими возможностями каждого из этих методов, определяемых их физической сущностью. Совершенно не исключено, что в случае анализируемых соединений скорость обменных процессов более благоприятна для целей конформационного анализа методами колебательной спектроскопии. Не исключено и влияние агрегатного состояния.

Из изложенного следует, что при проведении конформационного анализа углеводов и их производных необходимо комплексное использование разнообразных физических методов и, в частности, метода ИК спектроскопии. Высокая чувствительность этого метода к разнообразным конформационным превращениям в элементарных звеньях углеводов ставит серьезную задачу разработки на его основе количественных способов конформационного анализа этих соединений.

#### Колебания решетки молекулярных кристаллов на основе углеводов

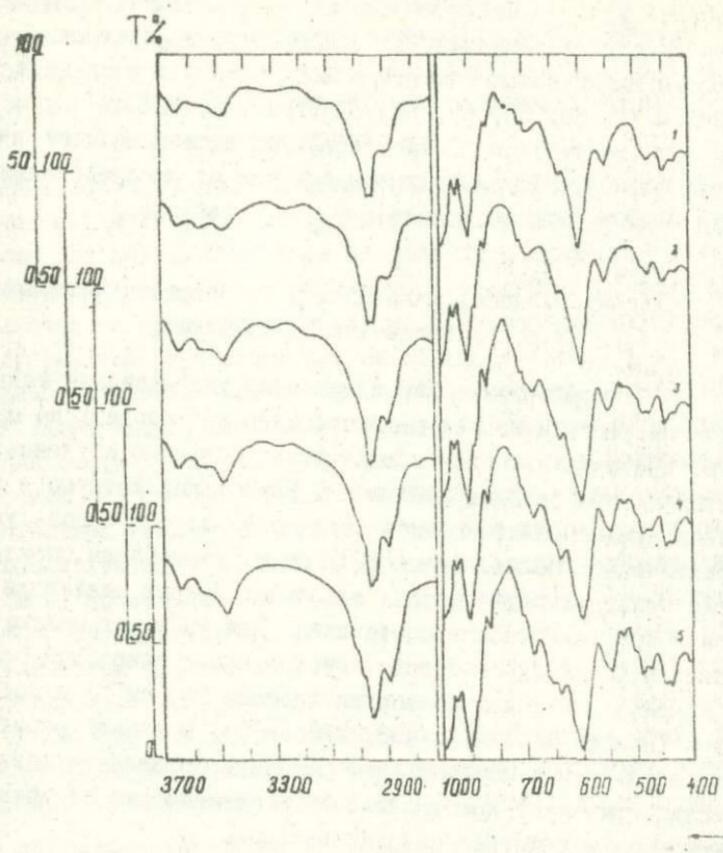
В данной статье приведены результаты исследования впервые полученных спектров лазерного комбинационного рассеяния

ряда кристаллических углеводов в области малых частот 20–100 см<sup>-1</sup>. Изучение спектров в этой области имеет принципиальное значение для получения информации о колебаниях кристаллической решетки этих соединений. Так, например, в спектрах  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкозы наблюдаются частоты комбинационного рассеяния соответственно 44, 55, 55, 69, 85, 90 (выступ), 107 см<sup>-1</sup> и 45, 55, 63, 90, 107 (выступ) см<sup>-1</sup>. Распределение интенсивностей в триплете линий 44, 55, 69 у  $\alpha$ -глюкозы отлично от распределения интенсивностей такого же триплета у  $\beta$ -глюкозы.

### Упорядоченность макромолекул в некристаллическом и кристаллическом состояниях

Спектроскопическое проявление упорядочения макромолекул полисахаридов наиболее целесообразно исследовать на примере хорошо кристаллизующихся и достаточно подробно изученных другими методами производных целлюлозы. Наибольший интерес в этом отношении представляют ацетаты целлюлозы, широко используемые в практических целях. Ранее [24] были установлены спектроскопические признаки ряда простых и сложных эфиров целлюлозы в аморфном и кристаллическом состояниях. Для ацетатов целлюлозы установлены различия спектров, обусловленные одноосной ориентацией в некристаллическом состоянии (полоса 920 см<sup>-1</sup>) и кристаллизацией (полосы 440, 475, 495, 525 см<sup>-1</sup>). В данной работе приведены результаты и исследования кинетики проявления спектроскопических признаков кристаллизации в зависимости от времени термообработки и действия пластификаторов.

Термическая обработка триацетатцеллюлозных (ТАЦ) пленок сухим воздухом при 205° и 220°C не приводит при 20 и 35 сек теплового воздействия к четкому проявлению спектроскопических признаков перехода в другую некристаллическую форму (как в случае термообработки при 150 и 170°C). После 3-х минутного термического воздействия в этих условиях в спектрах ТАЦ пленок появляются признаки кристаллизации – расщепление полосы 480 см<sup>-1</sup> на две 475 и 495 см<sup>-1</sup>, появление новых 440 и 525 см<sup>-1</sup> (рис.?). Следует отметить, что расщепление полосы 480 см<sup>-1</sup> и новая полоса 525 см<sup>-1</sup> наблюдаются в спектре ТАЦ пленки уже после 35 сек термообработки при 220°C и после 3 мин – при 205°C. Дальнейшее увеличение времени термоборьбки при 220°C (в отличие от тер-



**Рис. 7** Спектры триацетатцеллюлозных пленок: исходной (1) и после термообработки горячим воздухом при  $220^{\circ}\text{C}$  в течение 20 сек (2), 35 сек (3), 3 мин. (4) и 30 мин (5).

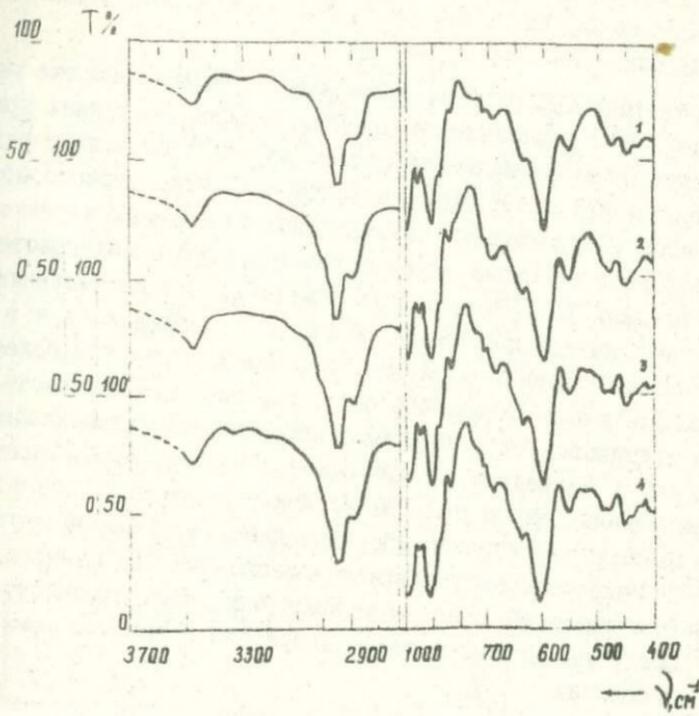


Рис.8

Спектры триацетатцеллюлозных пленок: исходной (1) и после термообработки паром при  $130^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин (2), 15 мин (3) и 30 м.н (4).

мообработки при  $205^{\circ}\text{C}$ ) приводит к последовательному увеличению интенсивности полос  $440$  и  $495\text{ cm}^{-1}$ , особенно хорошо выраженному после 30 мин. термообработки при  $220^{\circ}\text{C}$ .

В спектрах ТАЦ пленок, подвергнутых термообработке паром (рис.8) при  $130^{\circ}\text{C}$  в отличие от пленок, термообработанных при  $105^{\circ}\text{C}$ , наблюдается расщепление полосы  $480\text{ cm}^{-1}$  на полосы равных интенсивностей  $475$  и  $495\text{ cm}^{-1}$  (начиная с 15 мин. термообработки). При этом не происходит спектральных изменений, характерных для структурного перехода одной формы в другую в незакристаллизованных пленках ТАЦ. Существенно отметить, что расщепление полосы  $480\text{ cm}^{-1}$  на две полосы  $475$  и  $495\text{ cm}^{-1}$  наблюдалось и в случае закристаллизованных образцов ТАЦ, однако при этом более четко выделялась новая полоса  $440\text{ cm}^{-1}$ , пищевая интенсивность которой была одинаковой (или даже большей) пищевой интенсивности полосы  $455\text{ cm}^{-1}$ . Последнее не наблюдается в спектрах ТАЦ пленок, термообработанных паром при  $130^{\circ}\text{C}$ . Можно допустить, что эти изменения спектра обусловлены упорядоченностью, близкой к упорядоченности макромолекул в закристаллизованных ТАЦ пленках, однако менее совершенной. Назовем условно эту упорядоченность "граничной" между упорядоченностью в некристаллическом и кристаллическом состояниях.

Воздействие пластификатора на процесс упорядочения макромолекул триацетата целлюлозы при формировании пленок сильно зависят от вида пластификатора. Сравнение спектров пленок, пластифицированных 15% пластиазана-60, и пленок, содержащих 15% цетамолла, указывают на отличия их структур как до отжига, так и после отжига (рис.9). Цетамолл способствует возникновению значительной ориентации макромолекул триацетата целлюлозы при формировании пленки (хорошо заметная полоса  $920\text{ cm}^{-1}$ ). После отжига пластифицированных цетамоллом пленок при  $160^{\circ}\text{C}$  в течение 10 минут возникают новые полосы  $526$  и  $438\text{ cm}^{-1}$ , полоса  $482\text{ cm}^{-1}$  расщепляется на две  $493$  и  $478\text{ cm}^{-1}$  и происходит сдвиг других полос поглощения на  $2$ ,  $3$ ,  $5\text{ cm}^{-1}$ . Спектр пленки с 15% пластиазане-60, отожженный при тех же условиях, близок к спектру неотожженной непластифицированной ТАЦ пленки. Наблюдается только сдвиг максимумов полос  $900$  и  $975\text{ cm}^{-1}$  на  $1\text{ cm}^{-1}$  и начинающееся расщепление полосы  $480\text{ cm}^{-1}$  на  $490$  и  $479\text{ cm}^{-1}$ . Полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что пленки, пластифицированные цетамоллом, отличаются от пленок, пластифицированных пластиазаном-60, по структуре и свойствам.

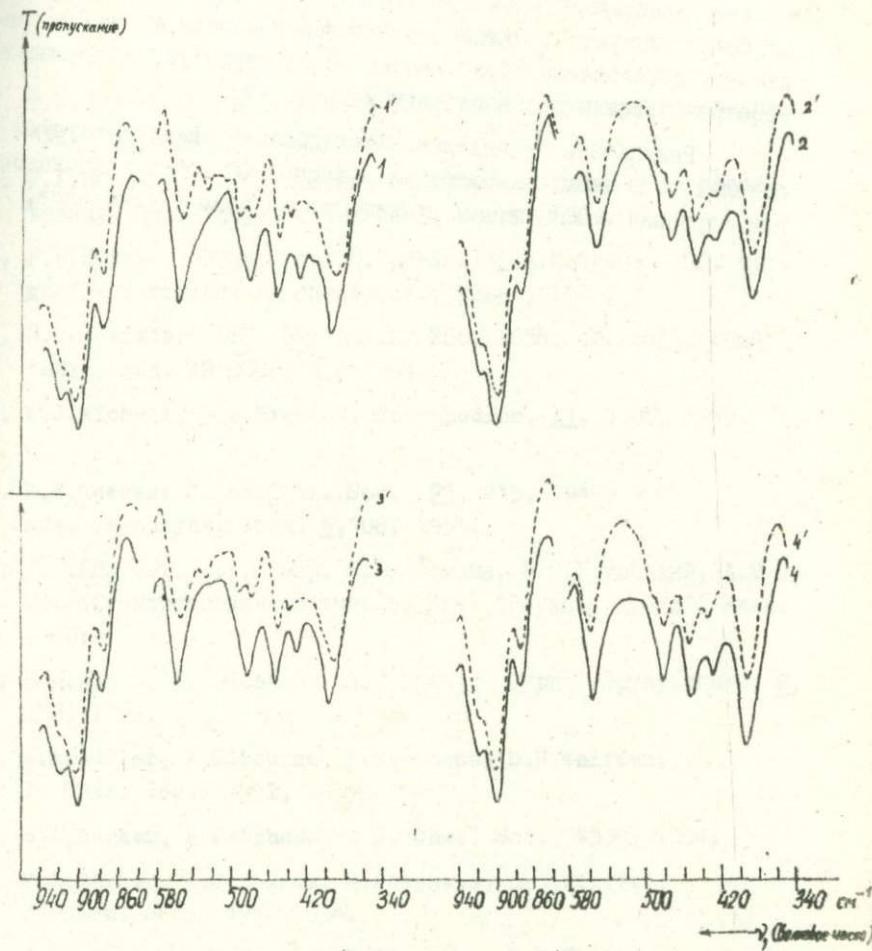


Рис. 9 Спектры триацетатцеллюлозных пленок с содержанием 15% цетамолла (1), 1% бутилстеарата (2), 15% цетамолла и 1% бутилстеарата (3), 15% пластиазана и 1% бутилстеарата (4); 1', 2', 3', 4' - спектры таких же пленок после отжига при температуре 160°C в течение 10 минут.

моллом, кристаллизуются при отжиге, а пленки с пластиазаном-60 не кристаллизуются. Однако расщепление полосы  $480\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, обусловлено образованием новых структур, отличающихся пространственным расположением макромолекулы.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о больших возможностях колебательной спектроскопии в исследовании строения молекулярных кристаллов на основе углеводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.Г.Жбанков. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Изд. "Наука и техника", Минск, 1972.
2. Р.Г.Жбанков. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Изд. "Наука и техника", Минск, 1964.
3. Р.Г.Жбанков, Р.Марупов, Н.В.Иванова, А.М.Прима. Сб. трудов XV Совещания по спектроск., Минск, 1963.
4. Н.Д.Соколов. УФН, 57, вып.2, 255, 1955; сб. Водородная связь, изд. АН СССР, Л., 1964.
5. A.J.Michell, U.G.Higgins, Tetrahedron, 21, 1109, 1965.
  
6. R.E.Reeves. J. Am.Chem. Soc., 71, 215, 1949;  
Adv. Carbohydr. Chem. 6, 108, 1951.
7. Р.Г.Жбанков, В.П.Комар, Н.В.Иванова, К.М.Грушецкий, А.М.Прима. Спектроскопия полимеров. Изд. "Наукова думка", Киев, 1968.
8. В.П.Комар, Р.Г.Жбанков, А.М.Прима. Журн. структ.химии, 8, 252, 1967.
9. S.A.Barker, E.G.Bourne, R.Stephens, D.H.Whiffen.  
J. Chem. Soc., 4212, 1954.
10. S.A.Barker, R.Stephens, . J. Chem. Soc., 4550, 1954.
11. S.A.Barker, E.J.Bourne, R.Stephens, D.H.Whiffen.  
J. Chem. Soc., 171, 1954.
12. S.A.Barker, E.J.Bourne, R.Stephens, D.H.Whiffen.  
J. Chem. Soc., 3468, 1954.
13. M.Stacey, R.H.More, S.A.Barker. Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful. Uses At. Energy in Geneva., 1958, vol.20, p.251.
14. R.S.Tipson, H.S.Isbell. J. Res.Natl.Bur.Std., 64A, 239, 1960.
15. Р.Г.Жбанков. Сборник статей по молекулярной спектроскопии, М., "Наука", 1966.
16. B.A.Arbusow. Bull. Soc. Chim. France., 1311, 1960.
17. R.Malker, D.W.Davidson. Can. J. Chem., 37, 492, 1959.

18. Foster, Haines, Homer, Lenmann, Thomas. J. Chem. Soc., No 11, 5005, 1961.
19. B.Davidson. A.B.Foster. J. Chem.Soc., No 7, 2338, 1961.
20. N.Baggette, J.M.Duxlury, A.B.Foster, L.M.Webber. Chem. and Ind., No 44, 1832, 1964.
21. N.Fuson, M.Josien.,J. Amer. Chem.Soc., 78,3052, 1956.
22. R.G.Zbankov. J.Polym. Sci., Part C, 16, 4629, 1969.
23. Э.Илиен, Н.Аллинджер, С.Энжел. Конформационный анализ, М., "Мир", 1969.
24. Р.Г.Жбанков, В.П.Комар, М.И.Родионова, П.В.Козлов. Высокомол. соед., 8, 157, 1966.
25. C.J.Brown. J. Chem. Soc., 927, 1966.
26. S.S.C.Chy, G.A.Jeffery. Acta Cryst., 24, 6, 830, 1968.
27. J.Dale. Tetrahedron, 27, 10, 3373, 1966.
28. F.Billes. Acta Chimica Acad. Sci., Hungarical, 49, 1, 97, 1966.
29. Н.А.Борисевич, К.М.Грушечкий. Вестн АН БССР, сер.Фіз.-мат.наук, № 2, 109, 1968.
30. К.М.Грушечкий. Журнал структурной химии, 9, 5, 870, 1968.
31. Ю.А.Иданов, В.И.Минкин, Ю.А.Остроумов, Г.Н.Дорофеенко. 7, 156, 1968.

ИНТЕНСИВНОСТИ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ И  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ В ЖИДКОСТЯХ

І. Инфракрасные спектры измеряют большей частью в конденсированных (жидких) фазах, а интерпретируют на основе теории колебаний изолированных молекул. Ограничения такой трактовки более важны для интенсивностей, которые часто много чувствительнее частот к межмолекулярным (ММ) взаимодействиям. С другой стороны, сами изменения спектров в жидкостях представляют важные сведения о ММ-взаимодействии [1-4 и др.] .

В большинстве жидкостей частоты колебаний изменяются относительно слабо (что и позволяет интерпретировать колебательные спектры в терминах структуры свободной молекулы [1] ), в то время как интенсивности ИК полос - величина  $\Delta A$  - могут изменяться сколь угодно сильно по отношению к газу. Однако относительные изменения интенсивностей ( $\delta A \equiv \Delta A/A$ ) совершенно нехарактерные величины. Как будет показано, много более значимы и характеристичны абсолютные величины приращений  $\Delta A$ , а для ассоциированных молекул - приращения квадратного корня из интенсивности,  $\Delta A^{1/2}$  [5,6] .

В неполярных жидкостях  $\Delta A$  малы [7] , так что интенсивности ИК полос также можно считать молекулярными характеристиками, хотя и менее постоянными, чем частоты. С другой стороны, при специфических (донорно-акцепторных) взаимодействиях молекул происходят такие радикальнейшие изменения "абсолютной" интенсивности определенных колебаний, что сила таких ИК полос перестает быть даже приблизительной молекулярной характеристикой, а по существу становится свойством новой молекулы (молекулярного комплекса) [8,9] .

Сказанное, как и все дальнейшее, относится только к интегральным интенсивностям ИК полос, т.е. к интегральным молярным коэффициентам поглощения  $A = (C\ell)^{-1} \ln(I^0/I) d\lambda$ <sup>1/</sup>; мы будем выражать их всегда в практических единицах (п.е.н.), равных  $10^4 \text{ см}/\text{ммоль}$ . Пиковая интенсивность полосы уже не яв-

1/ Либо к практически пропорциональным им эффективным сечениям поглощения,

ляется молекулярной характеристикой как А и может примерно сохраняться лишь в узких пределах внешних условий. Она, как и форма и ширина полосы, радикально меняется при конденсации вещества и будучи по существу коллективным свойством тела не имеет смысла для изолированной молекулы.

2. В гармоническом приближении интенсивность ИК полосы определяется величиной  $\left| \frac{\partial \vec{D}}{\partial Q_i} \right| = \left| \vec{\mu}^{(i)} \right|$  — производной дипольного момента молекулы ( $\vec{\mu}$ ) по нормальной координате колебания ( $Q_i$ ) [I] :

$$A^{1/2} = 0,626 \left| \vec{\mu}^{(i)} \right| \quad [D/\text{\AA}] = 3,00 \left| \vec{\mu}^{(i)} \right| [e] \quad (I)$$

т.е. А может измеряться квадратом эффективного заряда осциллятора (выражен в (I) в дебаях/ангстрем и в единицах заряда электрона  $e$ ). Диапазон ИК интенсивностей свободных молекул весьма широк (табл. I), но заполнен далеко не равномерно. Сильнейших колебаний (порядка  $e$ ) насчитывается совсем немного, а подавляющее большинство ИК полос поглощения попадает в нижнюю половину табл. I, где эффективные заряды измеряются десятой и сотыми долями заряда электрона.

Изменения интенсивностей ИК полос в жидкостях, особенно в ассоциированных, весьма различны и по величине и даже по знаку, хотя в большинстве случаев наблюдается усиление полос, в том числе появление "индуцированных" полос, строго запрещенных для изолированных молекул в газе. ММ-взаимодействия могут на порядки величин усиливать некоторые полосы, практически не влияя на интенсивности других полос той же молекулы. Примеры величин изменения интенсивностей некоторых характеристических колебаний показаны на рис. I. Следует отметить уникально большое усиление полос  $\nu_{\text{AH}}$  кислых АН-групп при образовании Н-связей. Оно не только существенно больше изменений силы всех других колебаний, но, как видно, на порядок превосходит интенсивности таких сильных полос, как скажем  $\nu_{\text{C=O}}$  карбонильной группы. В то же время интенсивности аналогичных колебаний  $\nu_{\text{CH}}$  нейтральных групп  $\text{CH}_2$  лишь незначительно меняются в любых средах. Так же контрастирует поведение колебаний электронно-донорной карбонильной группы и сильнейшей полосы нейтрального сероуглерода, для которой вообще не заметно изменение интенсивности в

Таблица I

Величины интенсивности ИК полос

| Нр<br>п/п | Класс      | A<br>(п.е.и.)                            | $\left  \frac{\partial M}{\partial Q} \right _e$ | Примеры типов колебаний                                                                 |
|-----------|------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| I         | Сильнейшие | $\geq 2,5$                               | $\geq 0,5$                                       | $\nu_{xyz}(CS_2; OCS; -NCO)$<br>$\nu_{CHO}(\text{---NO}_2); \nu_{cx}(C_2, CCl_4)$       |
| 2         | Сильные    | $\begin{cases} 2,5 \\ 0,5 \end{cases}$   | $\begin{cases} 0,5 \\ 0,2 \end{cases}$           | $\nu_{x0}(C=O; P=O; S=O)$<br>$\gamma_{xH}(C-OH; C\equiv C-H)$                           |
| 3         | Средние    | $\begin{cases} 0,5 \\ 0,05 \end{cases}$  | $\begin{cases} 0,2 \\ 0,07 \end{cases}$          | $\nu_{xH}(CH_3; OH; HCO)$<br>$\nu_{cx}(-C\equiv N; C-C\ell)$<br>$\delta_{ch}(HCH; CCN)$ |
| 4         | Слабые     | $\begin{cases} 0,05 \\ 0,01 \end{cases}$ | $\begin{cases} 0,07 \\ 0,03 \end{cases}$         | $\nu_{cc}(C-C; C=C; C\equiv C)$<br>$\delta(x-C-x)$                                      |
| 5         | Слабейшие  | $< 0,01$                                 | $< 0,03$                                         | $\delta(-C-C-C-)$                                                                       |

растворах. Следует также отметить примерное постоянство интенсивностей деформационных колебаний и некоторое их ослабление при огромном усилении валентных колебаний тех же групп.

3. По перенесенным в ИК спектроскопию представлениям классической теории поляризации диэлектриков интенсивность поглощения в жидкости должна возрастать вследствие поляризации среды как целого (см., обзор [10]). Ожидаемое усиление задается макропроприетариями среды и по существу мультиплексивно; расчеты по моделям Лоренца, Онзагера приводят к известной формуле

$$A_{\text{жидк}} / A_{\text{газ}} = (n^2 + 2)^2 / 9n \quad , \quad (2)$$

согласно которой все полосы в жидкостях должны усиливаться на 20–50% (в зависимости от показателя преломления  $n$ ).

Теория диэлектрического эффекта (или, по терминологии авторов, "универсального влияния эффективного (внутреннего) поля") уточнялась в последние годы в работах Бахшиева и сотрудников [11] и др. путем учета дисперсии показателя преломления в пределах полосы поглощения. Однако для интенсивностей полос авторы получили практически тот же результат, который давала простая формула (2) [11]. Более того, теоретически показано [12], что учет дисперсии в конечном итоге приводит к тому же (среднему) показателю преломления, что и фигурирующий в (2).

Форма и положение полос вследствие учета дисперсии показателя преломления значительно меняются; получаемая в результате пересчета наблюдаемого контура кривая трактуется авторами [11] как "истинный спектр поглощения молекулы в конденсированной среде" [11]. Однако было показано<sup>2/</sup>, что эти "истинные спектры" не имеют придаваемого им физического смысла. Опубликованные в ряде работ авторами [11] "истинные" частоты колебаний молекул ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) противоречат основам спектроскопии, таким как комбинационный принцип Ритца (закон сохранения энергии), правила отбора в колебательных спектрах (симметрия молекул), изотопические соотношения частот (механика малых колебаний). Эти принципы справедливы для наблюдаемых частот полос

2/ Всесоюзный семинар по межмолекулярным взаимодействиям, Ленинград, январь 1971 г.

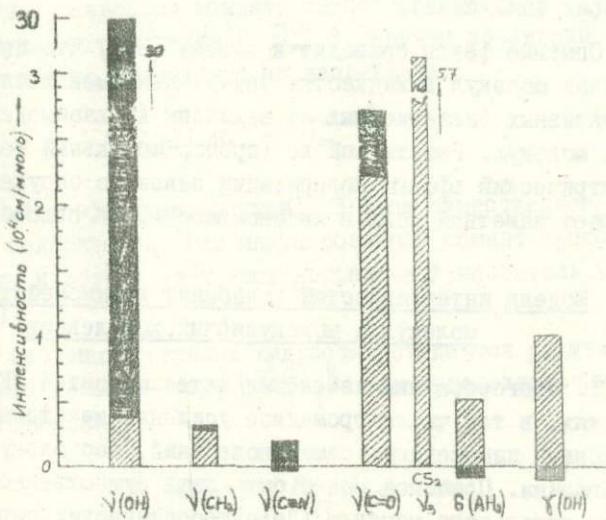


Рис. I

Изменения интенсивностей (A) некоторых характеристических полос в ИК спектрах вследствие межмолекулярных взаимодействий. Штрихованная часть столбика дает величину A для свободных молекул, а залитая - интервал изменений A (вверх - усиление, вниз - ослабление).

поглощения, но неизбежно нарушаются при их "корректировке" по теории [1].

Для интенсивностей ИК спектров теория поляризации диэлектриков (в любом варианте) не согласуется с опытом даже в той (небольшой) его части, на описание которой претендует. Она не объясняет разные величины и знаки изменений интенсивностей, принципиально не может объяснить появление запрещенных полос и несовместима с фактом неизменности сильных полос в газе и растворах (см. ниже).

Опытные факты приводят к выводу [9], что интенсивности колебаний молекул в жидкостях значительно меняются только за счет активных (независимых от величины  $A$ ) взаимодействий соседних молекул. Реактивный же (пропорциональный величине  $A$ ) диэлектрический эффект поляризации далекого окружения молекул не играет заметной роли в интенсивностях ИК полос.

#### Модель интенсивностей колебаний взаимодействующих молекул и молекулярных комплексов

I. Многообразные изменения интенсивностей ИК спектров в жидкостях, в том числе громадное усиление некоторых колебаний, необъяснимы изменениями самих колебаний, поскольку эти изменения невелики. Причиной может быть лишь существенное изменение функции дипольного момента ("электрооптических параметров"). Взаимодействие сближенных молекул, естественно, возмущает их внешние, легко деформируемые части электронного облака. Эти взаимные возмущения, будучи малыми по масштабам внутримолекулярных сил, не могут значительно повлиять на частоты, но могут сколь угодно сильно изменять интенсивности большинства колебаний. Как говорилось, эффективные заряды последних составляют лишь сотые доли  $e$ . По таким масштабам зарядов энергетически малые возмущения электронного облака могут быть электрически весьма большими. Иначе говоря, свободная молекула примерно электрически "устойчива" (т.е. ее колебания почти запрещены в спектре) и потому даже небольшие нарушения электрической симметрии будут сильно изменять интенсивности некоторых колебаний.

Наиболыую роль должны играть донорно-акцепторные взаимодействия в силу их направленности и короткодействия. Чем резче взаимодействие зависит от межмолекулярного расстояния, тем больше осциллирует заряд при пульсации этого расстояния за счет колебания молекулы. А чем более направлена деформация, тем специфичнее будет она проявляться при разных направлениях смещения атомов, т.е. в разных колебаниях молекулы.

2. Сказанное приводит к параметрической теории [8,9], по которой интенсивность в жидкости является квадратом векторной суммы производных момента свободной молекулы ( $\vec{M}_o^{(i)}$ ) и межмолекулярного момента ( $\vec{M}_m^{(i)}$ ), причем последний независим от первого и по величине и по направлению:

$$A = \left| \vec{M}_o^{(i)} + \vec{M}_m^{(i)} \right|^2 \quad (3)$$

(численный коэффициент опущен). В этом существенное отличие от моделей поляризации, где индуцированный момент пропорционален исходному и потому дает лишь поправочный множитель (формула типа (2)).

В неассоциированных жидкостях ожидаются аддитивные (положительные) добавки  $a_i = \left| \vec{M}_m^{(i)} \right|^2$  к интенсивностям колебаний, т.е. соотношение

$$A_i (\text{жидк}) = A_{oi} (\text{газ}) + a_i, \quad (4)$$

поскольку при случайной ориентации молекул в (3) складываются квадраты моментов.

При фиксированной же ориентации молекул будут векторно складываться в (3) сами моменты, и потому в ассоциированных жидкостях эффекты будут совершенно различными для разных колебаний молекулы и могут иметь любой знак и много большую величину. Если мы допустим, что в комплексе двух молекул момент межмолекулярной связи ( $\vec{e}_m M_m$ ) зависит только от ее длины ( $R_m$ ), то получим общую формулу

$$A_i = \left| \vec{M}_o^{(i)} + \vec{e}_m(\vec{r}_i, \vec{e}_m) M'_m + M_m R_m^{-1} [\vec{r}_i - \vec{e}_m(\vec{r}_i, \vec{e}_m)] \right|^2 \quad (5)$$

выражающую изменения интенсивностей всех колебаний ассоциирующихся молекул через смещения ( $\vec{r}_i$ ) одного атома, которые однозначно задаются формой данного колебания свободной молекулы. При этом (5) содержит лишь один существенный параметр  $\mu_m'$  — производную  $\mu_m$  по длине связи; в частных случаях из (5) следует более простые соотношения, в том числе не содержащие параметров [8,9].

Особенно важно и просто соотношение для интенсивности валентного колебания  $\nu_{AH} \equiv \nu_1$  (при котором смещается практически лишь легкий атом водорода) в линейных комплексах A-H...B с водородной связью:

$$A_1 = \left| \frac{\mu^{(1)}_o - \mu'_m}{\mu'_m} \right|^2 \quad (6)$$

Так как  $\mu'_m$  заведомо отрицательна (уменьшается до нуля при разрыве H-связи), а интенсивности  $\nu_1$  в H-комплексах всегда возрастают, из (6) следует, что характерной величиной является приращение квадратного корня из интенсивности полосы

$$\Delta A_1^{1/2} \equiv \sqrt{A_1} - \sqrt{A_{10}} = -\mu'_m, \quad (7)$$

которое эквивалентно здесь самой производной момента водородной связи по ее длине. Тем же приращением однозначно задается интенсивность межмолекулярного колебания в далекой инфракрасной области спектра:

$$A(\nu_{A...B}) = (\mu_{AB}^*)^{-1/2} (\Delta A_1^{1/2})^2. \quad (8)$$

Поэтому интенсивности спектров в далекой ИК области не несут новых независимых сведений о водородных связях. Заметим, что по предлагаемым соотношениям возможно находить знаки производных дипольного момента, которые принципиально неопределены из спектров свободных молекул. В благоприятных случаях намечается и возможность определения молекулярных ассоциатов.

2. Предложенная модель в хорошем согласии с опытом предсказывает изменения интенсивностей разных колебаний при образовании H-комплексов A - H ... B (табл.2), причем используются экспериментальные данные только об одном колебании  $\nu_{AH}$ .

В первых двух примерах табл.2 рассчитаны интенсивности новых (межмолекулярных) колебаний  $\nu_{A \dots B}$ , возникающих при ассоциации молекул. Так, у газообразного комплекса HCl - эфир появляется новая полоса в далекой ИК области ( $117 \text{ cm}^{-1}$ ), интенсивность которой по нашей модели должна составлять 3% от интенсивности  $\nu_{HCl}$  ( $2600 \text{ cm}^{-1}$ ), и это согласуется с известными экспериментальными данными. Интенсивность трансляционного колебания  $190 \text{ cm}^{-1}$  жидкой воды также удовлетворительно согласуется с результатом упрощенного расчета интенсивности колебания  $\nu_{O \dots O}$  группы O-H...O.

Далее в табл.2 рассчитаны изменения интенсивностей молекулярных колебаний (в том числе запрещенных) либо кислоты A-H (# 3-5), либо основания B (# 6,7) при образовании H-комплекса. В последнем случае ацетонитрила усиление колебания соседней с H-связью группы  $C \equiv N$  предсказывается удовлетворительно, а ожидаемое усиление полосы  $900 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-C}$ ) плохо согласуется с экспериментом. Если не ставить под сомнение формы колебаний (которые мы брали из литературы), то это расхождение указывает на то, что модель становится неточной для тех колебаний молекулы, которые локализованы далеко от водородной связи. Пока еще нет достаточных данных для оценки границ применимости модели.

3. Особенно интересен пример H-комплексов диацетилена, об исследовании ИК спектров которых был специальный доклад [13] (откуда и взяты данные в табл.2). Здесь в бинарном H-комплексе H-C  $\equiv$  C-C  $\equiv$  C-H ... В полоса запрещенного для линейной центро-симметричной молекулы  $C_4H_2$  синфазного колебания  $\nu_{C=C}$  ( $\delta_g$ ) не только появляется в ИК спектре, но намного превосходит интенсивность второго разрешенного в ИК спектре антифазного колебания  $\nu_{C=C}$  ( $\delta_u$ ) (см. табл.2 и рис.2).

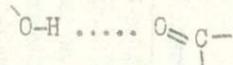
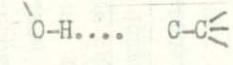
Этот необычный факт "инверсии" правил отбора в H-комплексе означает, что производные ( $\partial \mu / \partial Q$ ) колебаний  $\nu_{CH}$  и  $\nu_{C=C}$  ( $\delta_u$ ) имеют противоположные знаки [13]. Подчеркнем, что появление и интенсивность рассматриваемых колебаний в ИК спектре (и точно также запрещенного колебания  $\nu_{C=C}$  ацетилена) целиком объясняются участием водородной связи в колебании  $\nu_{C=C}$ , а отнюдь не нарушением симметрии самой молекулы. Таким же образом, существенно по-новому интерпретируются и из-

Таблица 2

Рассчитанные и наблюдаемые интенсивности различных колебаний  
в H-комплексах [8, 9, 13]

| №<br>п/п | Комплекс                          | Существенная<br>часть комплекса            | Полоса, см <sup>-1</sup> ,<br>тип колебания                                        | Интенсивность, 10 <sup>4</sup> см·моль <sup>-1</sup> |                          |                                       |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
|          |                                   |                                            |                                                                                    | В "свобод-<br>ной" моле-<br>куле                     | В комплексе<br>расчет    | опыт                                  |
| 1        | HC≡ -диметил<br>эфир(газ)         | C≡ -H.... O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2580, ν <sub>H-C≡</sub><br>II7, ν <sub>C≡...O</sub>                                | 0,36<br>нет                                          | -<br>0,03 A <sub>I</sub> | A <sub>I</sub><br>0,03 A <sub>I</sub> |
| 2        | Жидкая вода                       | O-H....O                                   | 3400, ν <sub>O-H</sub><br>190 ν <sub>O....O</sub>                                  | 0,22<br>нет                                          | -<br>0,3                 | 4,8<br>0,2                            |
| 3        | Ацетилен-ацетон                   | -C≡C-H.... O <sub>  </sub>                 | 3220, ν <sub>C-H</sub><br>1970 ν <sub>C≡C</sub>                                    | 0,5<br>0                                             | -<br>0,020               | I,2<br>0,018                          |
| 4        | Диацетилен-N-ме-<br>тилпирролидон | -C≡C-C≡C-<br>≡C-C≡H.... O <sub>  </sub>    | 3200, ν <sub>C-H</sub><br>2170, ν <sub>C≡C, Gg</sub><br>2000, ν <sub>C≡C, Gu</sub> | 0,6<br>0<br>~0,01                                    | -<br>0,12<br>0,06        | 3,1<br>0,15<br>0,04                   |
| 5        | HCN -бензол                       | N≡C-H.... Ø                                | 2080, ν <sub>C≡N</sub>                                                             | 0,029                                                | 0,065                    | 0,072                                 |

Таблица 2 (продолжение)

| №<br>п/п | Комплекс                 | Существенная часть комплекса                                                      | Полоса, см <sup>-1</sup><br>типа колебания | Интенсивность, 10 <sup>4</sup> см·моль <sup>-1</sup> |                       |                           |
|----------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
|          |                          |                                                                                   |                                            | в "свободной" молекуле                               | В комплексе<br>расчет | опыт                      |
| 6        | Димеры карбоновых кислот |  | ~3000<br>1680                              | $\nu_{O-H}$<br>$\nu_{C=O}$                           | 1,2<br>3,6            | -<br>4,6<br>4,5           |
| 7        | Фенол-ацетонитрил        |  | 3430<br>2260<br>920                        | $\nu_{O-H}$<br>$\nu_{C=N}$<br>$\nu_{C-C}$            | 1,1<br>0,040<br>0,018 | -<br>0,20<br>0,10<br>0,04 |

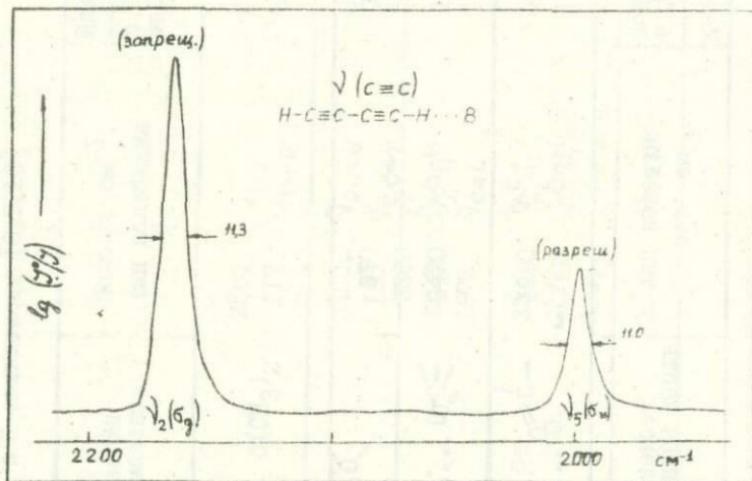


Рис.2 "Инверсия" интенсивностей двух колебаний  $\sqrt{c=c}$  диацетилен в ИК спектре его раствора в  $CCl_4$  с добавкой основания В ( $N$ -метилпирролидона).

менения интенсивностей других колебаний. Во всех случаях они количественно объясняются вкладом межмолекулярной связи и не требуют введения новых внутримолекулярных параметров. Наблюдаемые эффекты, разумеется, можно описать в обычных рамках валентно-оптической схемы, меняя значения электрооптических параметров (например, для ацетилена принять, что в комплексе молекула  $C_2H_2$  теряет симметрию и ввести отличный от нуля параметр  $\partial\mu/\partial R$  для тройной связи). Однако это не больше, чем описание опытного факта, причем неоднозначное, выполнимое множеством способов с разными наборами параметров. Расчеты же по предлагаемой модели не описательны, а, как демонстрирует табл.2, имеют предсказательную силу.

4. В неполярном растворителе, таком как  $CCl_4$ , ИК полосы сходных по форме колебаний, скажем  $\nu_{CH}$ , несмотря на любое различие их интенсивностей в газе, должны испытывать согласно (4) примерно одинаковые приращения и, напротив, различные относительные изменения интенсивности. Это действительно согласуется с опытом (табл.3): приращение  $\Delta A$  ( $\nu_{CH}$ ) в растворах оказывается характеристической величиной ( $\sim 0,03$  п.е.и.), сохраняющейся от самых сильных из полос  $\nu_{CH}$  до "индукционной" полосы запрещенного в ИК спектре колебания молекулы водорода [14]. Соответственно отношение  $A_{\text{жидк}}/A_{\text{газ}}$  меняется от 1,1 до бесконечности, в полном противоречии с (2).

Данные табл.2 показывают, что поляризация среды не играет заметной роли в ИК интенсивностях (поскольку наблюдаемый эффект аддитивен, а не мультипликативен). Прямым экспериментальным доказательством отсутствия "диэлектрического эффекта" среди является факт постоянства интенсивности сильнейших колебаний молекул в газе и в растворах (табл.4). В этих случаях аддитивная добавка становится относительно ничтожной, и мультипликативный "диэлектрический эффект" обязан выступать в чистом виде, а в действительности отношение  $A_{\text{жидк}}/A_{\text{газ}}$  оказывается равным единице (табл.4). Этот результат, который докладывался еще 8 лет назад — по воле случая здесь же в Минске на XV Все-союзном Совещании — с тех пор отнюдь не был опровергнут, а напротив, подтверждался новыми данными (например, для  $CCl_4$  измерениями [15]).

Таблица 3

Усиление колебаний  $\nu_{\text{сн}}$  при переходе  
газ-раствор в  $\text{CCl}_4$  [6]

| Соединения               | $A$ (газ)<br>( $10^{-2}$ п.е.и.) | $\Delta A$ | $\Delta A/A, \%$ |
|--------------------------|----------------------------------|------------|------------------|
| Парафины $C_5 - C_7$     | 33                               | 3          | 10               |
| Циклопентан              | 33                               | 7,5        | 23               |
| Циклогексан              | 43                               | 1          | 2                |
| Циклогексанол            | 34                               | 6,5        | 19               |
| Этанол                   | 26                               | 5          | 20               |
| -Толуодин                | 19                               | 2          | 10               |
| -Крезол                  | 15                               | 2,5        | 16               |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 3,6                              | 1,0        | 30               |
| $\text{CH}_2\text{ClBr}$ | 2,2                              | 1,2        | 55               |
| $\text{CH}_2\text{Br}_2$ | 1,4                              | 2,4        | 170              |
| $\text{CH}_3^3$          | 0,4                              | 4,4        | 1100             |
| Водород [14]             | 0                                | 1,8        | $\infty$         |
| Среднее                  |                                  | $3 \pm 2$  |                  |

Таблица 4

Отношения интенсивностей сильных инфракрасных полос поглощения в газах и растворах [5]

| Молекула                 | Полоса, см <sup>-1</sup> | Отношение интенсивностей (раствор/газ) |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------|
| Четыреххлористый углерод | 780                      | 0,99 ± 0,05                            |
| Циклогексан              | 2900                     | 1,08 ± 0,07                            |
| Сероуглерод              | 1523                     | 0,97 ± 0,08                            |
| Закись азота             | 2225                     | 0,96 ± 0,10                            |
| Хлороформ                | 769                      | 0,90 ± 0,13                            |
| Ацетон                   | 1737                     | 1,02 ± 0,06                            |
| Нитрометан               | 1585                     | 1,05 ± 0,06                            |
| Метилформиат             | 1200                     | 0,99 ± 0,05                            |
| Среднее                  |                          | 1,00 ± 0,02                            |

Таблица 5

Усиление колебаний  $\nu_{AH}$  в растворах

| Растворитель   | $\Delta A (10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1})$ |                        |                        |                       |
|----------------|------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
|                | $\text{CH}_2$                                        | $\text{Cf}_3\text{CH}$ | $\Xi\text{C}-\text{H}$ | $\text{Ar}-\text{OH}$ |
| нет (газ)      | (0,30)                                               | (0,004)                | (0,36)                 | (0,42)                |
| $\text{CCf}_4$ | 0,04                                                 | 0,05                   | 0,32                   | 0,73                  |
| Бензол         | -                                                    | 0,15                   | 0,37                   | 1,80                  |
| Диоксан        | 0,08                                                 | 0,60                   | 0,72                   | 8,0                   |
| Ацетон         | 0,06                                                 | 0,60                   | 0,72                   | 8,2                   |
| Пиридин        | 0,02                                                 | 1,00                   | -                      | 17,5                  |

5. Большой диапазон изменений интенсивностей влечет за собой и резкое различие температурной зависимости разных ИК полос в жидкости. В газе интенсивности фундаментальных ИК полос, как известно, независимы от температуры<sup>37</sup>. Это следует из теории [16,17] и доказано многими прямыми экспериментами [18 и др.] в широком интервале температур, от обычной до 5000°К. Поэтому в жидкой фазе интенсивности должны меняться с температурой лишь в меру изменения самого ММ-взаимодействия – тем сильнее, чем больше скачок интенсивности при переходе газ–жидкость. Действительно, претерпевающие радикальные изменения А ( $\nu_{OH}$ ) в Н-комплексах значительно (до ~1% на градус) усиливаются при понижении температуры [2,19], в то время как мало меняющиеся А ( $\nu_{CH}$ ) оказываются нечувствительными к температуре [20]. Независимыми от температуры должны быть и интенсивности сильнейших ИК полос (табл.4). Имеющиеся здесь данные противоречивы, что может быть связано с инструментальными эффектами. Так, полоса 1520 см<sup>-1</sup> растворенного CS<sub>2</sub> согласно [21] усиливается на ~0,1% градус<sup>-1</sup>, а согласно [22] в равной степени ослабевает с ростом температуры; однако, для полосы 760 см<sup>-1</sup> CHС<sub>2</sub> в обеих работах получен отрицательный температурный коэффициент. Температурная зависимость интенсивности сильнейших ИК полос в растворах, очевидно, противоречит развиваемым представлениям и интересно установить реальность и причины этого расхождения.

В работе [23] есть попытка отвести несовместимый с теориями поляризации факт постоянства интенсивностей сильнейших полос (табл.4) с помощью рассуждений о температурных зависимостях интенсивностей в газе и растворах. Очевидно, однако, что апелляция к влиянию температуры никак не может изменить сути дела. Температурная зависимость интенсивностей – какой бы она была – в принципе не может устраниТЬ вышеупомянутые расхождения с опытом теорий диэлектрического эффекта (в том числе варианта [11]), ибо все формулы этих теорий вообще не содержат температуры; неявно последняя уже входит в фигурирующие там оптические постоянные  $\epsilon$  и  $\beta$ .

Попутно заметим, что тривиальное перераспределение интенсивности по колебательно-вращательным переходам ошибочно прини-

<sup>37</sup> Для очень слабых полос возможна некоторая зависимость за счет ангармоничности колебаний.

мается в [23] за источник якобы существенной температурной зависимости интегральной интенсивности фундаментальных ИК полос поглощения в газе. Это противоречащее известным фактам (см. выше) мнение основано на результатах измерения [24], в которых не учитывался известный с ранних дней ИК спектроскопии [25] инструментальный эффект, возникающий при измерениях полос поглощения с неразрешенной прибором тонкой (вращательной) структурой.

Усиление валентных колебаний  $\nu_{AH}$  в системах с водородными связями. Правило интенсивностей  $\nu_{AH}$

I. Уникальный рост интенсивностей ИК полос наблюдается, как говорилось, для валентных колебаний кислых АН-групп при образовании водородных связей. Приращения интенсивностей  $\Delta A$  ( $\nu_{AH}$ ) уже в "инертных" растворителях на порядок превосходят  $\Delta A$  ( $\nu_{CH}$ ) для нейтральных СН-групп (табл.5); далее в основаниях, где образуются уже типичные Н-связи,  $A$  ( $\nu_{AH}$ ) возрастают еще на два порядка, достигая десятков п.е.и., так что эффективные заряды значительно превосходят заряд электрона. Деформационные колебания при этом не усиливаются [2,26], а смещаются вверх, причем приращение квадрата частоты пропорционально энергии Н-связи [27]. Переход от "свободных" молекул АН в "инертных" растворителях к типичным Н-комплексам А-Н...В непрерывен [26] и обычные признаки Н-связей появляются, если кислота АН достаточно сильна уже в "инертных" жидкостях, скажем, в  $CCl_4$  [9,28].

То, что именно усиление, а не сдвиг частоты  $\nu_{AH}$  представляет наиболее чувствительный критерий Н-связи было давно показано Пиментелом, Чулановским и в последующих работах [2-4]. Однако было бы неверным судить о силе Н-связи по приращениям  $\Delta A$  и тем более по относительному усилению полос  $A_{смз}/A_{своб}$ . В последнем числитель важнее знаменателя и наибольшие величины означают отнюдь не сильнейшие Н-связи, а слабейшие  $\nu_{AH}$  (ср.  $\nu_{CH}$  хлороформа и  $\nu_{OH}$  фенола в табл.5). Привычное оперирование с относительными величинами изменений неявно предполагает, что причиной эффекта является изменение параметров самой связи А-Н; это справедливо для сдвигов частот  $\nu_{AH}$  [3], но совершенно не соответствует действительности для усиления тех же колебаний. Если сдвиги  $\nu_{AH}$  есть результат вторичного изменения

группы АН под влиянием Н-связи (сама последняя может лишь повышать частоту), то повышение  $A (\nu_{AH})$  необходимо рассматривать как прямой вклад самой Н-связи. Иначе: хотя основание В механически почти не участвует в колебании  $\nu_{AH}$ , его электрическое участие является определяющим. В этом существенное отличие усиления колебания  $\nu_{AH}$  от сдвига его частоты.

2. Большая значимость усиления  $\nu_{AH}$  побудила нас коррелировать энергии Н-связей с интенсивностью полосы  $\nu_{AH}$  в ИК спектре, а не с ее смещением, как это делали прежде. Успех такой корреляции определяется выбором правильной функции интенсивности; согласно развитым представлениям, в частности, соотношению (6), нужной функцией должна быть величина  $\Delta A^{1/2}$  — разность корней из "абсолютной" интенсивности полосы  $\nu_{AH}$  в ИК спектре (для тех же самых двух состояний, для которых определена и разность  $\Delta H$  — энталпия образования Н-связи, ккал/моль). В результате такой корреляции [6,9] было выявлено "правило интенсивностей"

$$-\Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2} \quad (9)$$

более общее, широкое и точное, чем известное правило Бэджера-Баузера.

Для нахождения коэффициента пропорциональности в (9) были измерены  $A (\nu_{AH})$  ряда Н-комплексов с наиболее надежно известными  $\Delta H$ ; ими явились Н-комpleксы фенола с рядом оснований [29]. Затем подробно исследовано, как сохраняется найденная пропорциональность для всех других систем с водородными связями, о которых есть количественные данные. К настоящему времени такие системы исчисляются двумя сотнями. Как показано на рис.3, прямая пропорциональность (9) справедлива для разных типов водородных связей и для всех известных видов ассоциатов молекул: для бинарных комплексов кислота — основание в растворах, для газообразных димеров дикарбоновых кислот, для полимерных ассоциатов в жидких спиртах и в воде, наконец, для трехмерной сетки водородных связей у льда.

Правило охватывает Н-связи весьма различных протолитов от карбоновых кислот и фенолов до аминов, хлороформа и ацетиленовых углеводородов с еще более разнообразным кругом оснований

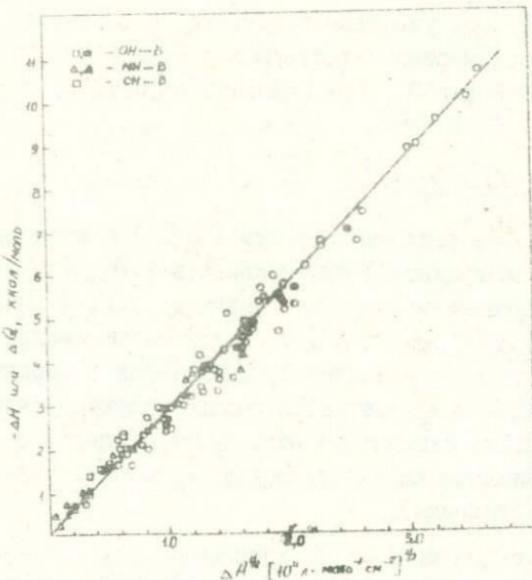


Рис.3

Проверка правила интенсивностей для разных типов H-связей (указаны вверху слева). Пустые значения – комплексы разнородных молекул; заливные – ассоциаты одинаковых молекул. Прямая соответствует пропорциональности (9).

(от аминов, окисей фосфинов и сульфоксидов до алкилгалогенидов, фурана и бензола). Новые данные о других H-связях - хлористого водорода, гидроперекисей, карбоновых кислот [30] и пр. - укладываются на ту же прямую рис.3. Не менее примечательна и широта интервала энергий, который включает все классы H-связей - сильные, средние, слабые - и еще более слабые H-взаимодействия.

3. Правило интенсивностей сохраняется для самых слабых H-взаимодействий, где уже теряет обычный смысл термин "связь" и величины  $\Delta H$  неизмеримы существующими методами (это начальный участок прямой рис.3). Как показано в [9,31], та же пропорциональность (9) в виде

$$\Delta Q = 2,9 \Delta A_{cp}^{1/2} \quad (9a)$$

распространяется на тепловые эффекты ( $\Delta Q$ ) и непосредственно измеряемые ("кающихся") интенсивности ( $A_{cp}$ ) при неизвестном распределении молекул по H-связям, т.е. на любые, но одинаковые (для  $\Delta A_{cp}^{1/2}$  и для  $\Delta Q$ ) состояния взаимодействующих партнеров. При этом не делается предположений о характере или степени ассоциации и не требуется соответствующая интерпретация спектра. Просто измеряется вся, пусть сложная, полоса поглощения  $\nu_{AH}$  кислоты AH (часть молекулы которой связана H-связями, а часть свободна).

Вычисляя согласно (9a) по изменению  $A_{cp}$  величину  $\Delta Q$ , мы осуществляем, таким образом, "спектральную" калориметрию" водородных связей, определяем их вклад в общий тепловой эффект процесса. Там, где этот вклад доминирует, например, в теплотах смешения хлороформа - основание, или в теплотах разбавления амина углеводородом, результаты "спектральной калориметрии" очень хорошо согласуются с прямыми калориметрическими измерениями (табл.6); заметим, что согласие сохраняется вплоть до мизерных тепловых эффектов. В других системах "спектральная калориметрия" позволяет количественно оценивать вклад "H-взаимодействий" в интегральный тепловой эффект ван-дер-ваальсовых сил. Такая возможность сегодня единственная в своем роде; другие спектральные критерии здесь полностью отказывают.

4. И прочных H-комплексах появляется более или менее сложная структура полос  $\nu_{AH}$ . Ее вызывает ферми-резонанс, неизбежно возникающий в прочных H-связях OH- и NH-кислот из-за

Таблица 6

Рассчитанные по интенсивности ИК спектра (I) и измеренные (II) теплоты смешения, ккал/моль [9]

| Система           | I     | II    |
|-------------------|-------|-------|
| - $\text{CCl}_4$  | -0,08 | -0,04 |
| - бензол          | 0,18  | 0,18  |
| - нитробензол     | 0,24  | 0,24  |
| - эпихлоргидрин   | 0,34  | 0,38  |
| - окись пропилена | 0,64  | 0,90  |
| - дисексан        | 0,92  | 0,98  |
| - ацетон          | 0,96  | 0,94  |
| - трибутиламин    | 0,96  | 0,90  |
| - эквалинтол      | 1,44  | 1,68  |
| - триэтиламин     | 1,74  | 1,74  |
|                   |       |       |
| пиперидин-        | 7,7M  | 0,23  |
|                   | 5,6M  | 0,37  |
| - циклогексан     | 4,1M  | 0,55  |
|                   | 2,7M  | 0,80  |
|                   |       | 0,83  |

сближения понижающихся частот  $\nu_{AH}$  с повышающимися обертонаами  $\delta_{AH}$  и  $\gamma_{AH}$  - колебаний. Можно теоретически предсказать условия появления и очень характерные особенности явления [32, 9]. Его экспериментальное исследование в различных H-связях (воды [9], фенола [29], лактама [33], амина [34], карбоновых кислот [35, 36]) четко подтверждает ожидаемую картину. Например, простой ферми-дублет наблюдается для комплексов вода - основание,  $HON...B$ ; природу дублета доказывает его исчезновение в аналогичных комплексах  $(D)OH...B$  (рис.4). Сильнейшие ферми-резонансы, как доказано в [35], "растягивают" на  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  сложные полосы  $\nu_{OH}$  в комплексах карбоновых кислот с сильными основаниями.

Вследствие ферми-резонанса частоту колебания  $\nu_{AH}$  нельзя отождествлять, как обычно делали, с частотой одного максимума сложной полосы, а нужно определять по ее центру тяжести. (Ошибки публикуемых значений  $\nu_{AH}$  в прочных H-связях достигают  $250 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность колебания  $\nu_{AH}$  определяется при этом как суммарная площадь всей сложной полосы, поскольку "собственная" интенсивность обертонов ничтожна.

5. Различие поведения интенсивности и частоты  $\nu_{AH}$  особенно подчеркивает рассмотренный пример хлороформа (табл.6), где по частотам  $\nu_{CH}$  вообще незаметно образование H-связей. Смещение полосы  $\nu_{AH}$  оказывается ненадежным критерием для слабых H-связей, потому что  $\Delta\nu_{AH}$  нелинейно зависит от энергии H-связи. Исследование широкого ряда H-комплексов фенол - основание [29], где  $\Delta H$  достигают 9 ккал/моль, а  $\Delta\nu_{OH}$  превосходят  $800 \text{ см}^{-1}$  (с учетом существенных в этих случаях ферми-резонансных возмущений  $\nu_{OH}$ ), позволило надежнее и точнее чем прежде выявить характер зависимости смещения частоты полосы  $\nu_{OH}$  от ее усиления  $\Delta A^{1/2}$  (и, соответственно, от энергии H-связи). Та же зависимость была подтверждена затем [36] в H-комплексах карбоновая кислота - основание, где  $\Delta H$  достигали 11 ккал/моль, а  $\Delta\nu_{OH} = 1200 \text{ см}^{-1}$ .

Наблюдаемая зависимость (рис.5) отнюдь не линейна (как часто полагали и что легки получить, если интервал смещений  $\Delta\nu_{OH}$  недостаточно велик), а примерно квадратична, за исключением начальной области. Поэтому при больших энергиях частота колебаний весьма чувствительно "откликается" на все изменения

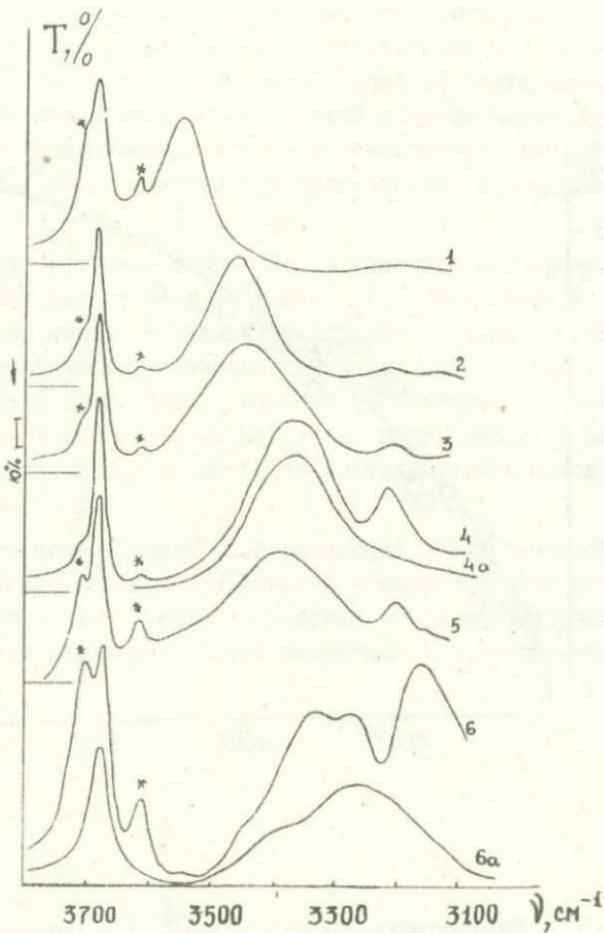


Рис.4

Развитие ферми-резонанса ( $\nu \leftrightarrow \delta$ ) по мере снижения частоты  $\nu_{\text{ОН}}$ ... воды, для бинарных комплексов НОН...В в разбавленных растворах вода + основание в  $\text{CCl}_4$ . Звездочкой отмечены полосы "свободной"  $\text{H}_2\text{O}$ ; между ними — полоса  $\nu(\text{ОН})$  "свободной" группы ОН комплекса. Основания В: тетраметиленсульфон (1), трибутилфосфат (2), диметилсульфоксид (3), пиридин (5) и триэтиламин (6). Спектрограммы "а" — то же для комплексов полутижелой воды  $\text{D}\text{ОН}$ ...В, где резонанс снимается вследствие понижения частоты  $\delta_{\text{ОН}}$ .

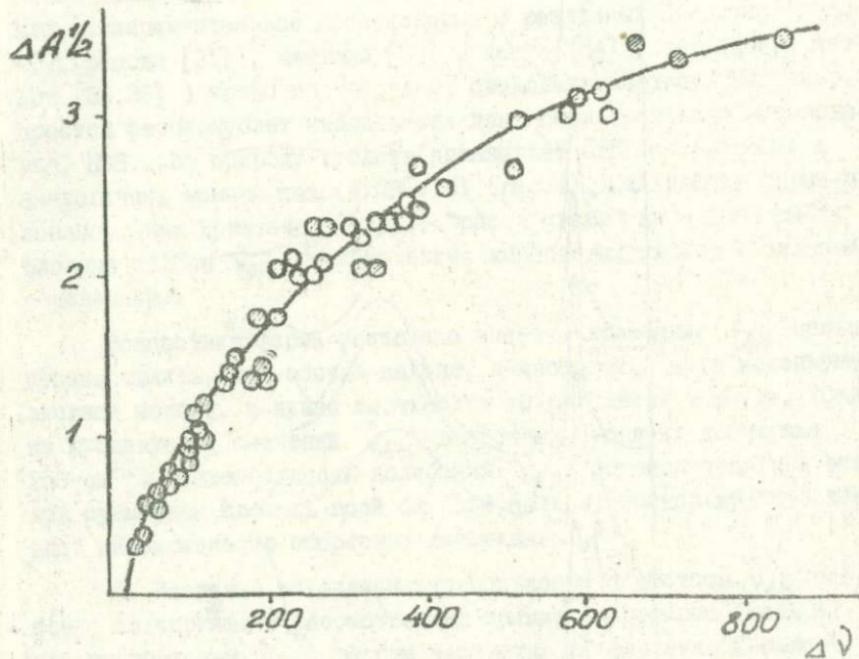


Рис.5 Взаимосвязь усиления ( $\Delta A^{1/2}$ ) и смещения ( $\Delta \nu$ ) полосы  $\nu(OH\ldots)$  H-комплексов фенол – основание, в широком интервале энергий водородной связи [29].

сины H-связи, но с уменьшением энергии эта чувствительность быстро падает. Для слабых связей, с энталпиями меньше 2-3 ккал/моль, смещение полосы в спектре теряет значение специфического критерия водородной связи. В этой области малых энергий можно уверенно опираться только на интенсивности, которые вообще дают лучшую из спектральных меру энергии водородных связей.

6. Такая простая и общая закономерность, как правило интенсивностей, интересна для теории водородной связи и, с другой стороны, имеет очевидное прикладное значение. В частности, новой методической возможностью является "спектральная калориметрия", а также оценка энергий ассоциации в керавновесных системах - в замороженных матрицах, в полимерах, в биологических объектах и т.д. - когда термодинамические методы в принципе неприменимы.

Использование правила интенсивностей уже существенно расширило круг количественно оцененных H-комплексов. Это позволило выявить общую закономерность энергий всего многообразия водородных связей между различными кислотами и основаниями [37].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.
2. Дж.Пиментел, О.Мак Клеллен. Водородная связь, "Мир", 1964.
3. Н.Д.Соколов. Сборн. "Водородная связь", стр.7, "Наука", 1964.
4. В.М.Чулановский. Сборн. "Водородная связь", стр.155, "Наука", 1964.
5. А.В.Иогансен, Э.В.Броун, Г.Д.Литовченко. Опт. и спектр., 18, 38, 1965.
6. А.В.Иогансен. ДАН СССР, 164, 610, 1965.
7. А.В.Иогансен, Э.В.Броун. Опт. и спектр., 23, 899, 1967.
8. А.В.Иогансен. ДАН СССР, 184, 106, 1969.
9. А.В.Иогансен. Докт.диссертация, Москва, 1969.
10. О.П.Гирин, Н.Г.Бахшиев. УФН, 79, 235, 1963.
11. Н.Г.Бахшиев, О.П.Гирин, В.С.Либов. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963.
12. P.N.Shatz. Spectrochim. Acta, 21, 617, 1965.
13. А.В.Иогансен, Г.А.Куркчи. Молекулярная спектроскопия (Тезисы докладов), стр.109, Минск, 1971.
14. М.О.Буланин, М.Г.Мельник. Сб. Оптика и спектроскопия, 3, 214, 1967.
15. В.С.Либов, Ю.Е.Забиякин. Опт. и спектр., 19, 544, 1965.
16. М.А.Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962, стр.583.
17. J.C.Breeze et al., J. Chem. Phys., 42, 402, 1965.
18. C.C.Ferriso et. al., J. Quant Spectry Radiation Transfer, 5, 241, 1966; A.Goldman, U.P. Oppenheim, J. Optical Soc. Amer., 55, 794, 1965; C.C.Ferriso et. al., J. Optical Soc. Amer., 56, 171, 1966; J.C.Breeze, C.C.Ferriso. J. Chem. Phys., 43, 3253, 1965.

19. E.D.Becker. Spectrochim. Acta, 17, 436, 1961.
20. T.L.Brown. J. Chem.Phys., 24, 1281, 1956; A.W.Baker, H.O.Kerlinger, A.T.Shulgin. Spectrochim. Acta, 20, 1467, 1964.
21. В.А.Смирнов. Опт. и спектр., 7, 472, 1959.
22. Ю.Е.Забиякин, Н.Г.Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 75, 1969.
23. Н.Г.Бахшиев, Ю.Е.Забиякин. Опт. и спектр., 27, 412, 1969.
24. П.А.Бажулин, В.Н.Смирнов. Опт. и спектр., 7, 193, 1959; М.П.Лисица, В.Н.Малинко. Опт. и спектр., 6, 694, 1959; М.П.Лисица, Ю.П.Цыщенко. Опт. и спектр., 9, 742, 1960.
25. J.R.Nielsen, V.Thornton, E.B.Dale. Rev. Mod.Phys., 16, 307, 1944.
26. А.В.Иогансен, Г.А.Куркчи. Опт. и спектр., 13, 480, 1962.
27. М.Ш.Розенберг, А.В.Иогансен. Опт. и спектр., 31, 7II, 1971; ДАН СССР, 197, II7, 1971;  
"Молекулярная спектроскопия" (Тезисы докладов), стр.206,  
Минск, 1971.
28. А.В.Иогансен, Э.В.Броун. Опт. и спектр., 20, 42, 1966.
29. Е.В.Рассадин. Канд.диссертация, Москва, 1969;  
А.В.Иогансен, Б.В.Рассадин. ЖПС, 6, 492, 80I, 1967;  
10, 294, 524, 1969; II, 828, 1969.
30. Л.А.Дементьева, Г.А.Куркчи, О.В.Левина, С.Е.Одиноков,  
Б.В.Рассадин. "Молекулярная спектроскопия" (Тезисы докла-  
дов), стр.82, Минск, 1971.
31. А.В.Иогансен, Г.А.Куркчи, Б.В.Рассадин. ЖПС, II, 1054,  
1969.
32. А.В.Иогансен. Сборн. Оптика и спектроскопия, 3, 228, 1967.
33. Л.А.Дементьева, А.В.Иогансен, Г.А.Куркчи. Опт. и спектр.,  
29, 868, 1970.
34. А.В.Иогансен, Б.В.Рассадин, М.Н.Бочкарёва, В.А.Дорохов,  
Б.М.Михайлов. ЖПС, 15, 1042, 1971.
35. С.Е.Одиноков, А.В.Иогансен. "Молекулярная спектроскопия",  
Тезисы докладов, стр.189, Минск, 1971.

36. С.Е.Одиноков. Канд.диссертация, Москва, 1971.  
С.Е.Одиноков, А.В.Иогансен, А.К.Дзизенко. ЖНС, 14, 418,  
1971.
37. А.В.Иогансен. ТЭХ, 7, 302, 312, 1971.

А.Ф.Прихолько, О.С.Пахомова, Т.П.Птуха, Л.И.Шанский,  
В.С.Островский

## ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КИСЛОРОДОМ В ОБЛАСТИ 13000-42000 см<sup>-1</sup>

Кристаллический кислород относится к классу молекулярных кристаллов. Молекулы кислорода обладают нескомпенсированными спинами, степенью упорядочения которых в различных полиморфных модификациях определяются магнитные свойства кристалла. Высокотемпературная кубическая  $\gamma$ -фаза парамагнитна, промежуточная  $\beta$ -модификация обладает близким магнитным порядком, а низкотемпературная моноклинная  $\alpha$ -фаза представляет собой редкий случай молекулярного антиферромагнетика [1]. Спиновое упорядочение в антиферромагнитной модификации существенно проявляется в спектре поглощения - происходит резкое сужение полос, изменяется их положение в спектре [2,3].

Мы исследовали поглощение кислорода во всех трех модификациях, обратив особое внимание на спектр  $\alpha$ -фазы вблизи 10<sup>3</sup>К, когда полосы поглощения приобретают отчетливую тонкую структуру. Детальный анализ этой структуры в сочетании с высокой точностью анализа электронно-колебательного спектра приводит к выводу о существенной роли в кристалле взаимодействий разного типа - взаимодействия молекул в основном состоянии, взаимодействия возбужденных молекул с невозбужденными и возбужденных молекул друг с другом.

В молекуле O<sub>2</sub> все разрешенные переходы лежат в далекой ультрафиолетовой области. Переходы в области 7000-42000 см<sup>-1</sup>, исследованной нами, все так или иначе запрещены. Они происходят с нижайшего уровня нормальной электронной конфигурации  $\Sigma_g^+$  на два другие  $A_g$  и  $E_g$  и на уровне первой возбужденной конфигурации  $D_{3g}$ ,  $D_{3g}^*$ ,  $S_{1g}$ ,  $S_{1g}^*$ . Две эти группы состояний разделены большим энергетическим зазором: возбуждению первой отвечает поглощение в далекой инфракрасной области, второй - в средней ультрафиолетовой. Расположение кривых потенциальной энергии таково [4], что переходы в первую группу состояний вызывают серии с сильными электронными и более слабыми вибрационными полосами, а переходы во вторую - серии с очень слабыми начальными

электронными членами и с усиливающимися в направлении к границе схождения серий вибронными.

В спектре кристаллического кислорода наблюдены аналоги всех переходов в молекуле, за исключением перехода  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Delta_u$ , полосы которого, возможно, теряются между близко расположенными перемежающимися полосами двух других переходов  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_u^-$  и  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^+$ . Переход  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$  изучался при  $20,3^0\text{K}$  [5], остальные при  $4^0\text{K}$  [6] и вблизи  $1^0\text{K}$  [7,8].

Кроме этого поглощения, в спектрах всех фаз кислорода, где существенно межмолекулярное взаимодействие, возникает поглощение, обвязанное одновременному возбуждению двух молекул в одинаковые или разные  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$  состояния - бимолекулярное поглощение. Его полосы, обладающие при  $T \sim 1^0\text{K}$  богатой и сложной тонкой структурой, заполняют промежуток, оставшийся пустым в спектре свободной молекулы (видимая и близкая ультрафиолетовая область). Они группируются в несколько развитых электронно-колебательных серий и соответствуют переходам в условно обозначенные нами [9] бимолекулярные состояния:  $(\Delta\Delta)$ ,  $(\Sigma\Sigma)$ ,  $(\Sigma\Delta)$ .

Рассмотрим  $\Sigma$ -переходы в  $\alpha$ -кислороде. При возбуждении состояния  $(^1\Sigma_g^+)$ <sup>I/</sup> возникает слабое поглощение [8], которое в толщинах порядка десятка мм представлено двумя полосами - электронной и вибронной, начинающимися острыми одиночными линиями с частотами  $\tilde{\nu}_{o-0} = 13168 \text{ см}^{-1}$  и  $\tilde{\nu}_{o-1} = 14582 \text{ см}^{-1}$ , с интервалом между ними порядка частоты внутримолекулярного колебания в состоянии  $^1\Sigma_g^+$ . Обе линии, из которых первая заметно сильнее, сопровождаются рядом более слабых, другой формы, находящихся на малых расстояниях от каждой из них. Закономерности в расположении этих линий позволяют сгруппировать их в малые серии, интервалами в которых являются частотные разности  $40, 60$  и  $80 \text{ см}^{-1}$ . Первая и последняя близки по своей величине к частотам, наблюдаемым в спектре комбинационного рассеяния [10], поэтому их можно отнести к колебаниям решетки кристалла; частота  $60 \text{ см}^{-1}$  относится, возможно, к магнону [11].

Возбуждение в  $(^1\Sigma_u^-)$  состояние приводит к появлению серии в средней ультрафиолетовой области, состоящей из ряда полос, усиливающихся и сближающихся в направлении к концу серии

I/ Скобки в обозначениях термов указывают на принадлежность последних кристаллу.

[7]. Первые члены очень слабы, хотя вся серия в целом в кристалле усиlena относительно газа. Судя по данным работы [12], первая наблюдаемая нами полоса с  $\bar{\nu} = 34938 \text{ см}^{-1}$  является видимой. При этом частотой электронного перехода будет значение  $\bar{\nu}_{o-o} = 32688 \text{ см}^{-1}$ , а собственная частота колебания  $\omega_e = 810 \text{ см}^{-1}$ , если  $\omega_e x_e = 15 \text{ см}^{-1}$ . Структура этих полос сходна со структурой полос выше рассмотренной серии, но сильные линии в каждой из них представляют собой узкие дублеты, а немногие сопровождающие их линии, составляющие тонкую структуру полос, находятся на расстояниях примерно 30,50 и  $80 \text{ см}^{-1}$  от них и не имеют повторений. Эти малые частоты отвечают, видимо, колебаниям кристалла, возбужденного в состояние ( $^1\Sigma_u^-$ ).

Переходу в состояние ( $^3\Sigma_u^+$ ) в поглощении кристалла соответствует электронно-колебательная серия, состоящая из 13 членов, интенсивность которых растет с номером. Полосы серии представляют собой триплеты острых линий с практически постоянными расстояниями между длинноволновой и средней компонентами триплета  $155 \text{ см}^{-1}$ , а между средней и коротковолновой -  $145 \text{ см}^{-1}$ . Каждая острая линия сопровождается более слабыми, отстоящими от нее на 30, 50 и  $80 \text{ см}^{-1}$ , в самых сильных полосах удается выделить еще линию на расстоянии  $110 \text{ см}^{-1}$ . Величины малых интервалов в тонкой структуре полос этой серии такие же, как и в полосах перехода ( $^3\Sigma_g^-$ ) → ( $^3\Sigma_u^-$ ), однако распределение интенсивностей в полосах иное. Интенсивность перехода ( $^3\Sigma_g^-$ ) → ( $^3\Sigma_u^+$ ) в спектре кристалла в несколько тысяч раз больше, чем соответствующее поглощение в газе. Это позволило увидеть самые слабые полосы в начале серии, не наблюдаемые в газе. Сопоставление с данными по люминесценции [13] дало возможность однозначно установить положение полосы чисто электронного перехода в спектре кристалла, а следовательно, и нумерацию колебательных уровней, а близость колебательных интервалов в сериях кристалла и газа позволила перенести ее и на спектр газа. Эта нумерация оказалась отличающейся от принятой до сих пор в литературе на единицу [14]. Пересчет констант состояния  $^3\Sigma_u^+$  с учетом новой нумерации дал такие значения:  $\bar{\nu}_{o-o} = 34202 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e = 832,14 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 14,37 \text{ см}^{-1}$  (значение аналогичных констант для кристалла:  $\bar{\nu}_{o-o} = 34132-285-434$ ,  $\omega_e = 828 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 16,5 \text{ см}^{-1}$ ).

Триплетное строение полос этой серии является, вероятно, следствием снятия спинового вырождения верхнего состояния за счет обменного взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул в кристалле.

Данные о колебательной структуре перехода  $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (^3\Sigma_u^+)$  в кристалле были представлены нами в виде эффективных кривых потенциальной энергии. Аналогичной обработке подвергнуты имеющиеся в литературе данные о колебательной структуре серии Вульфа, наблюдаемой в поглощении сжатого кислорода [15]. На рис. I представлены эти кривые совместно с потенциальной кривой состояния  $^3\Sigma_u^+$  свободной молекулы  $O_2$ . Существенное расхождение кривых для кристалла и газа наблюдается лишь для  $U > 9$  и растет с увеличением номера колебания. На кривой кристалла не видно стремления ее к горизонтальной асимптоте, что соответствовало бы диссоциации молекулы. Однако величина внутримолекулярного колебания для высших уровней приближается к частотам межмолекулярных колебаний, что делает неопределенным само понятие внутримолекулярных колебаний.

Бимолекулярное поглощение  $\lambda$ -кислорода, обусловленное сложными одновременными возбуждениями в системе взаимодействующих молекул, расположено в видимой и в близкой ультрафиолетовой области спектра. Возбуждения, участвующие в бимолекулярном акте - электронные, вибронные, электрон-фононные - могут быть одинаковыми и разными. В первом случае, несмотря на ослабление запрета из-за спиновых взаимодействий в основном состоянии [16] линии соответствующих переходов очень слабы; во втором, когда переходы происходят в состояния, вырожденные по перестановке, они оказываются существенно усиленными. Под влиянием возмущений, вызываемых взаимодействиями возбужденных молекул, термы расщепляются; линии, отвечающие таким переходам, при которых одна молекула возбуждена электронно, а другая вибронно, оказываются дублетными и усиленными относительно слабых линий, отвечающих одинаковым электронным и вибрационным возбуждениям [17]. То же относится и к электрон-фононным возбуждениям - слабые электронные линии бимолекулярных переходов в состоянии одинаковых электронных возбуждений сопровождаются усиленными дублетными фононными линиями, образующими развитые серии малых колебательных частот. Эти явления приводят к необычному виду серий,

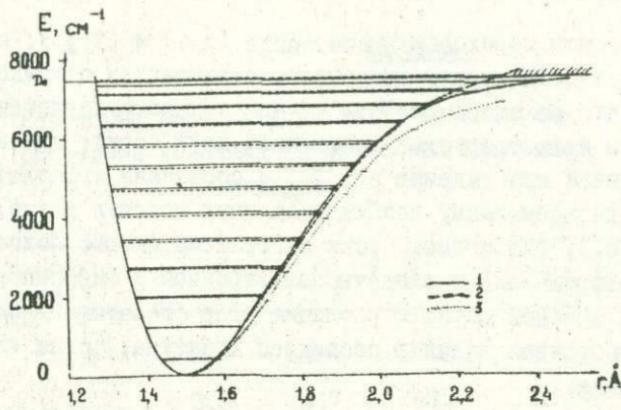


Рис.1

Кривые потенциальной энергии молекулы  $O_2$  в состоянии  ${}^3\Sigma_u^+$ . 1 - по спектру поглощения в газе. 2 - по спектру поглощения  $\alpha$ -модификации кристалла. 3 - по спектру поглощения сжатого газа. Штриховой линией показана граница непрерывного спектра в газе.

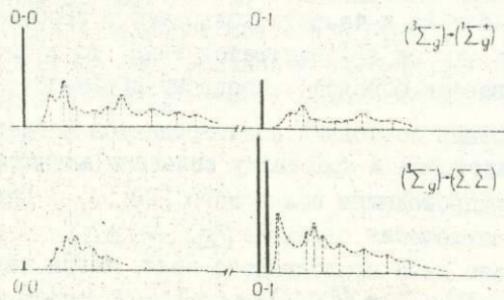


Рис.2

Схематическое изображение строения электронной и выборочной полос  $({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow ({}^1\Sigma_g^+)$  и  $({}^1\Sigma_g) \rightarrow (\Sigma\Sigma)$  серий.

отвечающим переходам в состояния  $(\Delta\Delta)$  и  $(\Sigma\Sigma)$ : структура, форма и сила электронных полос оказывается отличной от вибронных, что не имеет места в случае обычного поглощения. Явление хорошо иллюстрируется сравнением двух серий: далекой красной, обязанной возбуждению в  $(^1\Sigma_g^+)$  состояние, и фиолетовой, обязанной одновременному возбуждению двух молекул в это же состояние. На рис.2, где схематически изображены первые полосы обеих серий, хорошо видно сходство электронной и вибронной полос в далекой красной серии и различие их в фиолетовой. Видно также, что вибронная линия в последней дублетна, тогда как в первой одиночна.

Расщепление вибронных и фоновых линий бимолекулярного спектра невелики, порядка  $10 \text{ см}^{-1}$ . Существенно резче проявляется взаимодействие возбуждений в случае перехода в электронное  $(\Delta\Sigma)$  состояние, вырожденное по перестановке. Снятие вырождения возмущениями приводит к дублетному расщеплению терма порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ ; при этом образуются два новых смешанных электронных состояния, обозначенных нами  $(\Delta\Sigma)_1$  и  $(\Delta\Sigma)_{II}$  [9], имеющие разную симметрию. О существенном изменении при этом распределения электронной плотности свидетельствует изменение частоты внутримолекулярного колебания. Если в состояниях  $(\Delta\Delta)$  и  $(\Sigma\Sigma)$  она очень близка к частоте колебания в свободной молекуле в состояниях  ${}^1A_g$  и  ${}^1\Sigma_g^+$  соответственно, то в состояниях  $(\Delta\Sigma)$  она оказывается близкой к среднему арифметическому из этих двух.

Смешение состояний подтверждается и спектрами, полученными приложением к кристаллу сильного магнитного поля, создаваемого сверхпроводящим соленоидом [18, 19]. Под воздействием поля линии поглощения перехода  $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (\Delta\Delta)$  расщепляются пропорционально силе приложенного поля, тогда как линии переходов  $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (\Delta\Sigma)_1$  и  $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (\Delta\Sigma)_{II}$  остаются к нему нечувствительными. Так как расщепление  $(\Delta\Delta)$  связано со снятием полем вырождения по орбитальному моменту, то отсутствие того же эффекта на линиях переходов  $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (\Delta\Sigma)_1$  и  $(^3\Sigma_g^-) \rightarrow (\Delta\Sigma)_{II}$  свидетельствует о том, что состояния  $(\Sigma\Delta)_1$  и  $(\Sigma\Delta)_{II}$  нельзя рассматривать как простую суперпозицию состояний свободной молекулы.

В таблице приведены константы бимолекулярных состояний и состояний свободной молекулы. Из нее видно, что энергии бимолекулярных электронных переходов очень близки к суммарным энер-

Таблица

Некоторые константы (в см<sup>-1</sup>) бимолекулярных состояний кристалла и состояний с свободной молекулой O<sub>2</sub>

|          | Состо-<br>яние     | $\nu_{\text{o-o}}$ | $\Delta G_{\frac{1}{2}}$ | $\omega_e$ | $\omega_e \chi_e$ | Приме-<br>чание |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------------|------------|-------------------|-----------------|
| Кристалл | (ΔΔ)               | 15865              | 1484                     | 1512       | 14                |                 |
|          | (ΔΣ) <sub>I</sub>  | 20881              | 1447                     | 1481       | 17                |                 |
|          | (ΔΣ) <sub>II</sub> | 20997              | 1429                     | 1464       | 17,5              |                 |
|          | (ΣΣ)               | 26327              | 1400                     | 1429       | 14,5              |                 |
| Молекула | $^1\Delta_g$       | 7882,4             | 1483,5                   | 1509,3     | 12,9              | [20]            |
|          | $^1\Sigma_g^+$     | 13120,9            | 1404,9                   | 1432,7     | 13,9              | [21]            |

гиям одиночных возбуждений, т.е. межмолекулярные взаимодействия малы. Однако они приводят к значительным эффектам. Коллективные взаимодействия в основном состоянии приводят к новому поглощению – бимолекулярному, сложная и необычная структура которого определяется взаимодействиями возбужденных состояний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А.Алиханов. ЖЭТФ, 45, 812, 1963.
2. А.Ф.Прихотько, Т.П.Птуха, Л.И.Шанский. УФЖ, 12, II69, 1967.
3. Y.G.Litvinenko, V.V.Eremenko, T.I.Garber. Phys. stat. sol., 30, 49, 1968.

4. I.T.Vanderslice, E.A.Mason, W.C.Maisch. J. Chem.Phys. 32, 515, 1960.
5. А.Ф.Прихолько. ЖЭТФ, 7, 929, 1937.
6. А.Ф.Прихолько, О.С.Пахомова. Опт. и спектр., 19, 916, 1965.
7. А.Ф.Прихолько, Т.П.Птуха, Л.И.Шанский. Опт. и спектр., 22, 373, 1967.
8. А.Ф.Прихолько, Л.И.Шанский. Опт. и спектр., 32, 1028, 1972.
9. А.Ф.Прихолько, О.С.Пахомова. УФЖ, 13, 19, 1968.
10. P.M.Mathai, E.I.Allin. Can. J. Phys. 48, 1518, 1970.
- II. T.G.Blocker, M.A.Kinch, F.G.West. Phys. Rev.Lett. 22, 853, 1969.
12. W.Degen. Can. J. Phys., 46, 783, 1968.
13. H.P.Broida, M.Peyron. J. Chem.Phys. 32, 1068, 1960.
- I4. H.P.Broida, A.G.Gaydon. Proc. Roy. Soc., A222, 181, 1954.
15. W.Finkelburg, W.Steiner. Z. Physik, 29, 69, 1932.
16. В.С.Машкевич. Тр. XV Совещания по спектроскопии, Минск, 1963.
17. А.Ф.Прихолько, Л.И.Шанский. Опт. и спектр., 33, 490, 1972.
18. А.Ф.Прихолько, Т.П.Птуха, Л.И.Шанский. Письма ЖЭТФ, 5, 402, 1967.
19. Л.С.Лазарева, Б.Г.Лазарев, А.Ф.Прихолько, Т.П.Птуха, Л.И.Шанский. УФЖ, 12, 1618, 1967.
20. G.Herzberg, L.Herzberg. Astrophys. J., 105, 353, 1947.
  
21. H.Babcock, L.Herzberg. Astrophys. J., 108, 167, 1948.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

История спектрального анализа тесно связана с его применением в геологии и геохимии. На протяжении многих лет геохимические исследования являлись важным стимулом прогресса в области качественного и количественного спектрального анализа. Практика определения состава горных пород, геологоразведочных проб, руд и минералов ставила сложные вопросы, разработка которых способствовала развитию теории и практики метода. Такое взаимодействие имеет место и на современном этапе развития спектрального анализа. Спектральный анализ геологических материалов представляет более сложную задачу, чем анализ сплавов. Содержание основных компонентов в пробах может изменяться в следующих пределах [1] :  $\text{SiO}_2$  - I - 90%;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  - I - 50%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - I - 30%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  - I - 10%;  $\text{TiO}_2$  - 0 - 5%. Концентрация элементов-примесей варьирует относительно средних содержаний (кларков) также в широких пределах с возможными отклонениями на несколько порядков. Вследствие этого специфические эффекты - влияние общего состава и других компонентов на величину аналитического сигнала и помехи, связанные с наложением линий - сказываются в большей мере. Кроме того, для решения геологических задач требуется определение большого числа элементов. В связи с этим возникает сложная задача оптимизации условий спектрального анализа для одновременного установления содержания десятков элементов. Наконец, можно отметить, что при геологических работах велико количество проб, часто достигающее тысяч и десятков тысяч. Производительность становится решающим фактором при выборе методики анализа. Таким образом, в геологии и геохимии задача сводится к получению способов спектрального анализа, обеспечивающих высокую производительность и требуемую точность при одновременном определении большого числа элементов в пробах переменного состава.

До настоящего времени эта задача могла найти только компромиссное решение. Наряду с дальнейшим совершенствованием методик количественного анализа горных пород, основанных на тщательной подготовке проб, усреднении их состава, использованием

внутреннего стандарта и микрофотометра [2], развились и получили широкое распространение полуколичественные способы массового спектрального анализа геологоразведочных проб [3,4,5]. Эти способы не требуют сложной подготовки проб и рассчитаны на визуальную оценку интенсивности линий в пробах и эталонах. При этом наибольшее применение нашел разработанный в институте ВИМС способ анализа с введением проб в дуговой разряд воздушной струей [5], с помощью которого ежегодно осуществляют до 100 млн. элементоопределений. Создание ряда таблиц [6,7] и атласов спектральных линий [8-II] существенно облегчало расшифровку спектрограмм и обеспечивало получение наиболее полной и достоверной информации.

По мере развития спектрального анализа различие между этими основными способами анализа уменьшается. Совершенствование полуколичественных определений приводит к повышению точности, которая, особенно при малых концентрациях, становится сопоставимой с точностью количественных определений. Производительность выполнения последних, в свою очередь, возрастает, например, при использовании квантометров и приближается к производительности экспрессных полуколичественных анализов.

Совершенствование как количественного, так и полуколичественного анализа, унификация способов спектрального анализа геологических материалов требует в настоящее время более тщательного изучения их метрологических характеристик. Такое изучение методик характерно для современного этапа развития спектрального анализа.

Аналитические методики нельзя считать полноценными, если не установлена достоверность результатов анализа на всем диапазоне определяемых концентраций. Отсутствие объективных данных о точности и правильности мешает возможности производить сопоставление различных методик анализа с целью выбора наилучшей, не позволяет также оценить возможные области применения методик. Не выработав четкие и обоснованные способы представления данных о достоверности методик, нельзя также разумно решать вопросы внутреннего и внешнего контроля работы аналитических лабораторий. Для решения этих вопросов в институте ЦНИПРИ был проведен ряд исследований, в которых планирование эксперимента с применением математической статистики к обработке резуль-

татов анализа позволили произвести дифференцированное изучение ошибок анализа.

С целью оценки научного содержания, метрологических и экономических показателей аналитических методик, предназначенных для анализа минерального сырья, и их унификации в системе МГ СССР в 1965 г. при институте ВИМС создан Научный совет по аналитическим методам (НСАМ). За время существования НСАМ разработана и утверждена в МГ СССР инструкция по внутрилабораторному контролю качества аналитических работ, составленная на метрологической основе, рассмотрено, утверждено и издано большое число методик, в том числе и спектральных. В сферу деятельности НСАМ входит также координация тематических планов НИИ минерально-сырьевого профиля в области аналитических исследований, связь с методическими группами центральных лабораторий геологических управлений, проблема эталонов и целый ряд других вопросов.

Одной из основных метрологических характеристик методики является зависимость дисперсии  $S$  или коэффициента вариации  $U$  от концентрации. Получив эту зависимость и приняв допустимое значение риска принятия ошибочных решений, можно найти три предельные концентрации [12-17]:  $C_s$  - границу обнаружения элементов;  $C_r$  - концентрацию, при которой присутствие элемента устанавливается с заданной доверительной вероятностью, и  $C_k$  - концентрацию, начиная с которой коэффициент вариации не будет превышать заданной величины  $U_k$ . Эти предельные величины разделяют шкалу концентрации элемента на три интервала: область ненадежных определений ( $0 - C_r$ ), область полуколичественных определений ( $C_r - C_k$ ) и область количественного анализа  $I/(C > C_k)$ . На рис. I и в таблице приведены соответствующие характеристики для методик определения некоторых элементов-примесей в горных породах. Имеется, по-видимому, возможность для получения подобных характеристик методик полуколичественного анализа [18, 19]. Граница обнаружения может быть рассчитана по формуле

---

I/ При высоких концентрациях может иметь место повторное увеличение коэффициента вариации.

Таблица

## Граница обнаружения элементов в горных породах

| Анализируемый материал | Аналитическая линия, $\lambda$ , Å | $\bar{x}_{\text{ход}}$ | $\sigma_{\text{ход}}$ | $\lg a/b$                      | $C\%$                | $C_r\%$              | $C_k\%$ | Кларк в гранитах, %  |
|------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|---------|----------------------|
|                        | Pb 2833,07                         | 0,12                   | 0,036                 | 1,97 0,73 2,6·10 <sup>-4</sup> | 4,6·10 <sup>-4</sup> | 7,2·10 <sup>-4</sup> |         | 2·10 <sup>-3</sup>   |
|                        | Sn 3175,02                         | 0,04                   | 0,012                 | 3,05 1,0 6,7·10 <sup>-5</sup>  | 1,2·10 <sup>-4</sup> | 1,4·10 <sup>-4</sup> |         | 3·10 <sup>-4</sup>   |
|                        | Zn 3345,05                         | 0,04                   | 0,052                 | 1,25 0,78 2,6·10 <sup>-3</sup> | 6,6·10 <sup>-3</sup> | 1,2·10 <sup>-2</sup> |         | 6·10 <sup>-3</sup>   |
|                        | Tl 5350,46                         | 0,045                  | 0,25                  | 4,41 1,0 3·10 <sup>-5</sup>    | 6,0·10 <sup>-5</sup> | 1·10 <sup>-4</sup>   |         | 1,5·10 <sup>-4</sup> |
|                        | W 4294,61                          | 0,051                  | 0,029                 | 2,28 0,86 2,2·10 <sup>-4</sup> | 3,9·10 <sup>-4</sup> | 6,3·10 <sup>-4</sup> |         | 1,5·10 <sup>-4</sup> |
|                        | Be 2348,6                          | 0,095                  | 0,018                 | 2,58 0,76 3,5·10 <sup>-5</sup> | 5·10 <sup>-5</sup>   | 8·10 <sup>-5</sup>   |         | 5,5·10 <sup>-4</sup> |
| Гранитоиды             | Sn 3175,02                         | 0,011                  | 0,009                 | 2,73 0,90 2,7·10 <sup>-5</sup> | 4,5·10 <sup>-5</sup> | 7,1·10 <sup>-5</sup> |         | 3·10 <sup>-4</sup>   |
|                        | Pb 2833,07                         | 0,019                  | 0,011                 | 1,89 0,72 4,4·10 <sup>-5</sup> | 7,9·10 <sup>-5</sup> | 1,4·10 <sup>-4</sup> |         | 2·10 <sup>-3</sup>   |
|                        | Mo 3170,35                         | 0,018                  | 0,008                 | 3,18 1,04 4,2·10 <sup>-5</sup> | 6,3·10 <sup>-5</sup> | 1·10 <sup>-4</sup>   |         | 1·10 <sup>-4</sup>   |
|                        | Co 3453,5                          | 0,005                  | 0,04                  | 4,13 1,20 6,5·10 <sup>-5</sup> | 1,1·10 <sup>-4</sup> | 1,7·10 <sup>-4</sup> |         | 5·10 <sup>-4</sup>   |
|                        | Cr 3014,9                          | 0,027                  | 0,013                 | 2,06 0,77 6,5·10 <sup>-5</sup> | 1,1·10 <sup>-4</sup> | 1,9·10 <sup>-4</sup> |         | 2,5·10 <sup>-3</sup> |
|                        | Sc 3273,6                          | -0,004                 | 0,009                 | 3,30 1,17 7,8·10 <sup>-5</sup> | 1,2·10 <sup>-4</sup> | 2,2·10 <sup>-4</sup> |         | 3·10 <sup>-4</sup>   |
|                        | Ni 3101,5                          | 0,045                  | 0,024                 | 2,52 2,82 6,3·10 <sup>-4</sup> | 1,1·10 <sup>-4</sup> | 1,8·10 <sup>-4</sup> |         | 8·10 <sup>-4</sup>   |

Таблица (продолжение)

| Анализируемый материал | Аналитическая линия,<br>$\lambda$ , Å | $\bar{x}_{x_{\text{ок}}}$ | $\sigma_{x_{\text{ок}}}$ | $lga$ | $b$  | $c\%$               | $Cr\%$              | $Ck\%$              | Кларк в гранитах, % |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                        | V 3102,3                              | 0,048                     | 0,023                    | 2,53  | 0,91 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-3}$   |
|                        | Cu 3273,9                             | 0,026                     | 0,061                    | 1,91  | 0,65 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $5,5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-3}$   |
|                        | Ba 3071,5                             | 0,020                     | 0,009                    | 0,67  | 1,0  | $1 \cdot 10^{-2}$   | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | $3,3 \cdot 10^{-2}$ |
|                        | Sr 3464,4                             | 0,078                     | 0,049                    | 1,50  | 0,93 | $5 \cdot 10^{-3}$   | $8,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$   |
| Ширит                  |                                       | 0,034                     | 0,017                    | 1,85  | 0,93 | $7,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |                     |
| Слюдя                  | Tl 2767,83                            | 0,029                     | 0,046                    | 2,22  | 0,84 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $5,5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$   |                     |
| Гранит                 |                                       | 0,17                      | 0,042                    | 2,23  | 0,77 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ |
| Галенит                |                                       | -0,003                    | 0,012                    | 2,31  | 0,89 | $5,3 \cdot 10^{-5}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $2,3 \cdot 10^{-4}$ |                     |
| Карбонатные породы     | Zn 3345,05                            | 0,021                     | 0,020                    | 1,32  | 1,0  | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | $5,7 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$   |                     |

$$\lg \underline{C} = \frac{\lg (\bar{x}_{x_{\text{хол}}} + K \sigma_{x_{\text{хол}}}) - \lg a}{b}, \quad (1)$$

где  $\bar{x}_{x_{\text{хол}}}$  и  $\sigma_{x_{\text{хол}}}$  — среднее значение сигнала для холостого опыта и его квадратичное отклонение. Свойства самого сигнала учитываются параметрами градуировочного графика

$$\lg x = \lg a + b \lg c. \quad (2)$$

Использование приемов современного спектрального анализа, разработанных главным образом для контроля процессов получения чистых материалов, позволило довести  $C$  для многих методик анализа горных пород до  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  %. Существенное увеличение мощности сигнала ( $\lg a$  в формуле (1)) удалось получить с помощью ряда приемов: использования химических реакций, протекающих в простом и камерном электродах [20, 21], предварительного концентрирования определяемых элементов и др. Важное значение имело применение дифракционных спектрографов с высокой разрешающей силой и линейной дисперсией [22].

Дуговой разряд в аргоне  $CO_2$  обеспечивал снижение  $C$  в основном за счет уменьшения уровня фона и помех ( $\bar{x}_{x_{\text{хол}}}$  и  $\sigma_{x_{\text{хол}}}$ ). Более широкому использованию приема препятствовало снижение производительности.

Повышение воспроизводимости спектрального анализа с испарением пробы из канала электрода было получено при стабилизации дуги струей обтекающего газа [23, 24], но одновременно несколько снижалась величина сигнала, и лучшие результаты были получены для более высоких концентраций. Представляют интерес новые исследования влияния магнитного поля на дуговой разряд. При оптимизации геометрии и напряженности поля аналитического промежутка удалось повысить величину сигнала при анализе порошковых проб [25]. Получили развитие приемы анализа с использованием плазмотронов для определения состава порошковых проб [26-30]. Для ряда элементов снижение  $C$  было достигнуто с помощью нового способа введения порошков непосредственно во внешний поток плазмы [29, 30]. Когда элемент неравномерно распределен в пробе (например, золото в рудах), уменьшение  $C$  на 2 и более порядков дает сцинтилляционный способ спектрального анализа, основанный на фотоэлектрической регистрации вспышек

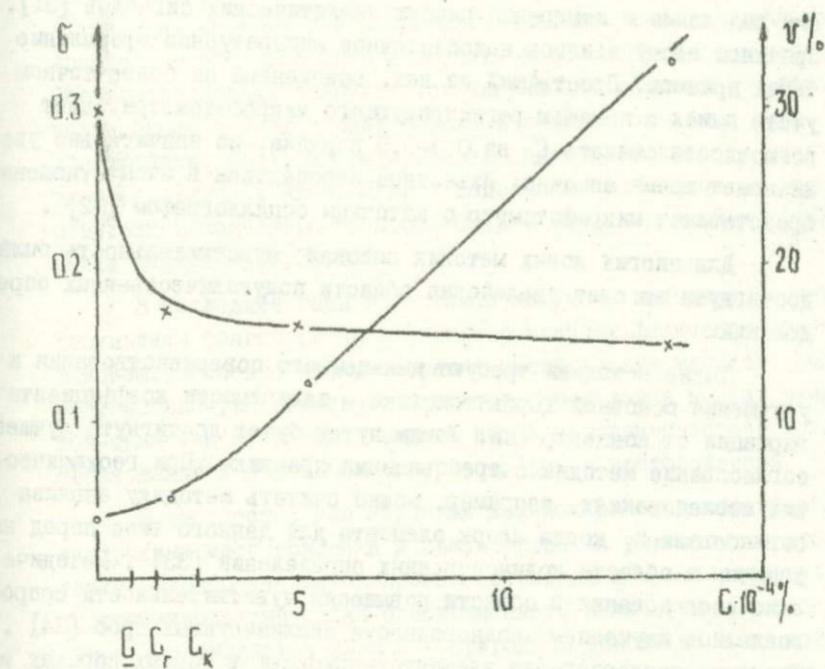


Рис. I. Зависимость величин стандартного отклонения и коэффициента вариации аналитического параметра от концентрации олова в гравитах.

спектральных линий [27,28], возникающих при введении порошков с струей воздуха в плазму дуги.

Сравнительно малое распространение при анализе геологических материалов получили предложенные в последнее время приемы выделения и измерения слабых аналитических сигналов [31]. Причиной этому явилось недостаточное аппаратурное оформление таких приемов. Простейший из них, основанный на более точном учете помех с помощью регистрирующего микрофотометра, дает возможность снижать  $\xi$  на 0,3-0,5 порядка, но значительно увеличивает время анализа. Известные перспективы в этом отношении представляет микрофотометр с катодным осциллографом [32].

Для многих новых методик высокая чувствительность была достигнута за счет увеличения области полуколичественных определений.

Такие методики требуют дальнейшего совершенствования и улучшения основной характеристики - зависимости коэффициента вариации от концентрации. Таким путем будет достигнуто лучшее согласование методик с требованиями практики. При геохимических исследованиях, например, можно считать методику анализа согласованной, когда кларк элемента для данного типа пород находится в области количественных определений [33]. Методические исследования в области повышения чувствительности сопровождались изучением неоднородности анализируемых проб [34]. Характер распределения элементов-примесей в горных породах в значительной мере определяет воспроизводимость анализа в области малых концентраций и качество результатов определений. Спектральный анализ, в свою очередь, дает простые способы для изучения неоднородности проб, часто представляющие интерес для геологов и геохимиков. Эффективным оказалось применение с этой целью сцинтилляционного способа и микроспектрального анализа зерен минералов весом 0,001-3 мг. Микроспектральный анализ получает все большее применение при изучении геологических материалов [2].

При диагностике присутствующих в шлифах и анишлифах горных пород зерен минералов и исследовании их состава получил применение локальный спектральный анализ проводящих ток минералов с использованием импульсного искрового разряда [35-37].

При анализе как проводящих, так и непроводящих ток микропключенияй минералов диаметром 10-200 мкм используется луч лазера, генерируемый небольшими оптическими квантовыми генераторами с энергией излучения 0,5-1 джоуль. В этом случае излучаемый генератором свет проходит через микроскоп и собирается в точку на поверхности микропключения минерала, вызывая взрывообразные его испарение и возникновение небольших факелов. Спектры последних возбуждаются импульсным искровым разрядом, возникающим при вхождении факела в промежуток между двумя электродами. При фотографировании спектров искрового разряда удается получать информацию о содержании 60 элементов, присутствующих в концентрации 0,005-0,1% в анализируемом микропключении минерала [2, 36, 37].

В последние годы в геохимии получены качественно новые результаты благодаря привлечению различных физических методов анализа, особенно количественных спектральных методов. Быстрое, высокочувствительное и точное определение многих элементов-примесей позволило увидеть новые закономерности в условиях образования и изменения минералов, руд и месторождений.

В частности, для изучения закономерностей образования золоторудных месторождений и связи рудных и россыпных месторождений разработана высокопроизводительная и чувствительная спектрографическая методика одновременного количественного определения 9 элементов-примесей в природном золоте из 5 мг навески, позволившая установить новые дополнительные критерии при поисках и разведке золотых месторождений. Эффективным средством геохимических исследований явился изотопный спектральный анализ некоторых элементов в рудах и минералах [4].

Получивший широкое развитие после 1955 г. атомно-абсорбционный метод анализа [38] нашел свое применение и в области геологии и геохимии. Этому способствовали такие основные преимущества атомно-абсорбционного метода как высокая точность, меньшее влияние состава проб на результат анализа, по сравнению с эмиссионной спектроскопией, простота эталонирования. Показателем успешного использования метода может служить число публикаций; так, например, в области геологии с 1966 по 1969 год опубликовано свыше 100 работ. В работе [39] дан обзор развития атомно-абсорбционной спектрофотометрии применительно к

анализу геологических объектов. Использованию атомно-абсорбции в геологии посвящена специальная монография [40]. Разработаны количественные методики определения более 30 как основных, так и примесных элементов в рудах, минералах, породах, технологических растворах и других объектах. Наибольшее распространение получил прием атомно-абсорбционного анализа путем распыления растворов в пламя и использования в качестве источника света ламп с полым катодом. Поэтому при анализе твердых проб требуется отработка процедуры полного перевода определяемого элемента в раствор. Развивается также направление непосредственного атомно-абсорбционного анализа твердых проб. В этом случае атомизация осуществляется путем помещения пробы в нагретую графитовую кювету. Таким способом достигается более высокая чувствительность, но меньшая точность и производительность по сравнению с приемом распыления растворов в пламя.

В последние годы исследователи стали уделять внимание атомно-флуоресцентному методу, который в ряде случаев обеспечивает более высокую чувствительность по сравнению с атомно-абсорбционным методом. Однако этот метод еще не имеет достаточно широкого практического применения.

Важной проблемой спектрального анализа в геологии и геохимии является улучшение правильности определений. Устранение систематических погрешностей при анализе проб с различными составом и физико-химическими свойствами представляет трудную задачу [41]. Влияние состава и свойств пробы можно представить в следующей общей схеме (рис.2) в виде дополнительной связи  $\Pi$ . Учет или исключение этой связи, сказывающейся на величине аналитического сигнала  $\mathcal{S}$ , может быть выполнен следующими основными способами:

- а) Эталонированием – использованием в качестве эталонов образцов с известным содержанием элемента и в наибольшей мере соответствующих по составу и свойствам пробе.
- б) Устранением связи  $\Pi$  путем выбора соответствующих операций подготовки пробы, влияния на процесс переведения ее атомов в зону возбуждения, выбором источника возбуждения спектров и т.п.
- в) Коррекцией аналитического сигнала с помощью расчетов (уравнения связи) или распознавания состава.

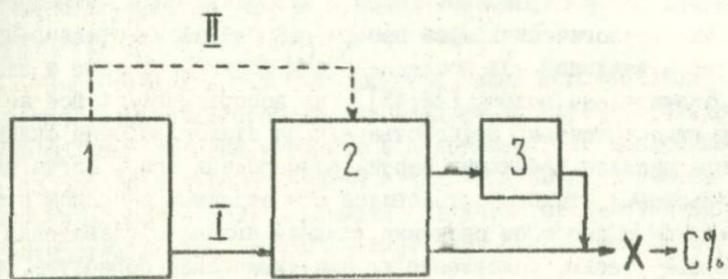


Рис.2. Схематическое представление влияния состава.

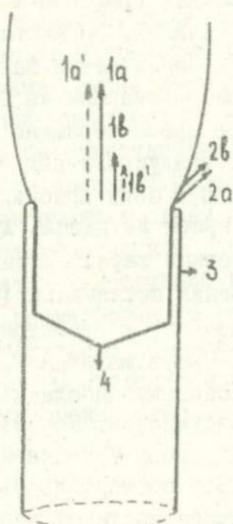


Рис.3.

Схема массопередачи в канале ленточного фильтра.

Наиболее распространенный прием – эталонирование – требует при анализе геологических проб набора разнообразных стандартных образцов и эталонов. За последние годы выпуск образцов и эталонов значительно возрос [42, 43], но ассортимент их все же остается недостаточным. Неудобства метода эталонирования сказываются при анализе небольших партий разнородных проб, когда число используемых эталонов становится сопоставимым с числом проб. Эффективным способом снижения влияния является разведение проб буферной смесью, сплавление их или химическая обработка, но такая подготовка проб может привести к известному снижению чувствительности и возрастанию ошибки пробоотбора. Применение специальных источников возбуждения спектров большой мощности и с высокой температурой зоны возбуждения не всегда дает нужный эффект, т.к. трудно достигнуть одновременно устранения влияния состава на все процессы в источнике света (испарение, перенос, возбуждение паров). Для элементов с высокой упругостью паров лучшие результаты могут быть получены при использовании фракционированного поступления их в зону возбуждения до испарения основных компонентов.

Важным резервом повышения правильности спектрального анализа является развитие теории градуировочных графиков и выявление причин, определяющих их положение и наклон. Во многих случаях анализа порошковых проб, особенно при определении малых концентраций элементов-примесей, формула Шейбе-Ломакина не нашла исчерпывающей интерпретации. В последнее время обращено внимание на одну возможную причину изменения градуировочных графиков – потери при переводе атомов из пробы в зону возбуждения [24, 44–46]. При испарении анализируемой пробы из канала дугового электрода процессы массообмена имеют сложный характер. Они схематически представлены на рис. 3 [24]. Измерения показывают [45], что имеющие место потери атомов элемента зависят от геометрии электрода, толщины стенок и глубины канала. Часть материала, про никшего в стенки и дно электрода, при разогреве последнего возвращается в канал и поступает в зону возбуждения. Общая величина потерь зависит от химического состава пробы и нелинейно связана с концентрацией элемента в пробе. Это обстоятельство приводит непосредственно к зависимости интенсивности от концентрации, соответствующей формуле Шейбе-Ломакина и изменениям градуировочных графиков в зависимости от состава проб. Более деталь-

ное изучение массопередачи в электроде будет, по-видимому, способствовать повышению правильности анализа.

В настоящее время продолжаются также исследования способа введения порошковых проб в дугу воздушной струей [5, 47, 48]. Все в большей степени уточняются закономерности испарения частиц аэрозолей в дуговой плазме и делаются попытки учесть испаряемость элемента [49]. Возможность учета систематических погрешностей в этом случае сделает этот способ еще более универсальным.

Как уже отмечалось, все более актуальным становится вопрос повышения производительности спектрального анализа геологических проб. Штаты спектральных лабораторий, обслуживающих геологические работы и геохимические исследования, быстро растут. Технический прогресс в таких лабораториях должен быть обеспечен двумя основными способами: применением квантометров и автоматизацией интерпретации спектрограмм при фотографической регистрации. Многоканальные квантометры для оптического эмиссионного спектрального анализа за рубежом часто используются при анализе геологических проб [50-52]. Высокая дисперсия и схемы, позволяющие учитывать фон, дают возможность вести определение малых примесей, начиная от  $10^{-4}\%$ . Приборы имеют на выходе счетно-решающие устройства и имеются попытки автоматического учета влияния химического состава [52]. Разработка подобных конструкций квантометров нашим отечественным приборостроением оказалась бы существенную помощь спектральным лабораториям, занимающимся анализом геологоразведочных проб. Поскольку эти лаборатории имеют в своем распоряжении очень большое число приборов с фотографической регистрацией, не менее важными являются разработки конструкций вспомогательной аппаратуры для автоматизации расшифровки спектрограмм и использования с этой целью вычислительной техники. Изучение возможностей создания такой аппаратуры проводится в настоящее время в ряде лабораторий и конструкторских бюро.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. R.L.Mitchell, XV Colloq. Spectroscop. Int., Madrid, 1, 11, 1969.
2. А.К.Русанов. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. "Недра", М., 1971.
3. С.В.Лонших, В.В.Недлер, Я.Д.Райхбаум, В.В.Хохлов. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. "Недра", Л., 1969.
4. С.К.Калинин, Э.Е.Файн. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья, "Недра", М., 1969.
5. А.К.Русанов, Н.Т.Батова. ЖАХ, 20, № 4, 415, 1965; 20, № 6, 649, 1965; 20, № 7, 769, 1965.
6. С.К.Калинин, В.Л.Марзуванов, Э.Е.Файн. Спектральные линии для анализа минерального сырья. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1957.
7. Н.В.Арнаутов, Л.Н.Андреева, Л.Г.Изюмова, В.И.Симонова. Справочные таблицы основных спектральных линий для полука-  
личественного анализа минерального сырья. Новосибирск,  
1965.
8. А.К.Русанов, Н.В.Ильясова. Атлас пламенных, дуговых и  
искровых спектров элементов, Госгеолтехиздат, М., 1958.
9. С.К.Калинин, А.А.Явнель и др. Атлас спектральных линий  
для кварцевого спектрографа. Госгеолтехиздат, М., 1959.
10. С.К.Калинин, В.Л.Марзуванов и др. Атлас спектральных ли-  
ний для стеклянного спектрографа. Алма-Ата, Изд-во АН  
КазССР, 1960.
- II. С.К.Калинин, Г.М.Замятина, В.Л.Перевертун, С.Л.Терехович.  
Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа.  
Изд-во "Наука" КазССР, Алма-Ата, 1968.
12. V.Svoboda and R.Gerbatsch. Z. Anal. Chem., 242, 1, 1968.
13. L.Curie. Anal. Chem., 40, 3, 586, 1968.
14. Х.И.Зильберштейн. ЖНС, 14, 12, 1971.
15. А.И.Кузнецова, Я.Д.Райхбаум. Зав.лаб., 33, 1076, 1967.

16. А.И.Кузнецова и Я.Д.Райхбаум. XIU Colloq. Spectrosc. Int., Debrecen, 1967.
17. А.И.Кузнецова, Я.Д.Райхбаум и В.Д.Малых. ЖПС, 10, 3, 393, 1969.
18. С.В.Лонцих, Л.Д.Мешалкин. Зав.лаб., 30, 851, 1964.
19. Я.Э.Юдович, Г.Е.Юшкова, Т.И.Иванова, Ю.И.Гольдберг, М.Б.Соколов. ЖПС, 10, 197, 1969.
20. А.А.Фришберг. ЖПС, 3, 187, 1965.
21. Я.Д.Райхбаум, Е.С.Костюкова. ЖПС, 4, 18, 1966.
22. С.К.Калинин. Известия АН КазССР, вып.2, 1963.
23. B.J.Stallwood. JOSA, 44, 171, 1954.
24. P.W.J.M.Boumans. XV Colloq. Spectrosc. Int., Madrid, 2, 129, 1969.
25. V.Vukanovic. XV Colloq. Spectrosc. Int., Madrid, 1, 207, 1969.
26. А.Г.Крестьянинов, В.Н.Шилин, П.К.Теплоухова. Зав.лаб., 34, 6, 1968.
27. А.Г.Крестьянинов, Я.Д.Райхбаум, А.Д.Корецкая, Н.М.Маркова. ЖПС, 10, 17, 1969.
28. Я.Д.Райхбаум, Ю.И.Стахеев. ЖАХ, 3, 299, 1965.
29. Ж.Жеенбаев и др. Зав.лаб., 35, II, 1343, 1969.
30. А.Абдарзаков, Л.Жайраков, Ж.Жеенбаев, Р.И.Копавко, В.С.Энгельшт. Материалы Всесоюзного симпозиума по применению плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, Илим, 1970.
31. В.А.Славный. ЖПС, 6, 573, 1967.
32. R.L.Mitchell, R.O.Scott., A.m. Ure. XIII Colloq. Spectrosc. Int., Ottawa, 324, 1967.
33. А.И.Кузнецова. Ежегодник Института геохимии СО АН СССР, Иркутск, 1970.
34. Ю.И.Стахеев, Ю.Н.Кузнецов. Зав.лаб., 36, I, 1970.
35. В.Л.Марзуланов. Локальный спектральный анализ минералов. Алма-Ата. Изд-во "Наука", 1969.
36. Н.В.Королев, С.А.Горбунов, В.В.Рюхин. Эмиссионный спектральный микроанализ, Изд. "Машностроение", М., 1971.

37. Г.Менке, Л.Менке. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. Изд-во "Мир", 1968.
38. Б.В.Львов. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. "Наука", М., 1966.
39. J.Rubeška. Acta Geol. et Geogr. Univ. Comenianal. Geol., N 15, 1965.
40. J.J.Angino, G.K.Billings. Atomic Absorption in Geology. Amsterdam, 1967.
41. Я.Д.Райхбаум, Э.Я.Огнева, В.Р.Огнев. Зав.лаб., 34, 12, 1450, 1968.
42. B.F.Scribner. XV Colloq. Spectrosc. Int., Madrid, 1, 53, 1969.
43. С.В.Лонцих, Я.Д.Райхбаум. "Проблемы повышения точности, правильности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа", сб.2, Изд. МГНТИ, М., 1969.
44. Я.Д.Райхбаум, Э.Я.Огнева, В.Р.Огнев. Ежегодник Института геохимии СО АН СССР, Иркутск, 1971.
45. Я.Д.Райхбаум, Э.Я.Огнева, В.Р.Огнев. "Атомный спектральный анализ" (Тезисы докладов), Минск, 1971, стр.II3.
46. А.К.Русанов, В.М.Алексеева, В.Г.Хитров. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, 1960.
47. Я.Д.Райхбаум, М.А.Лужнова, Л.И.Лайдукова. ЖГС, 7, 550, 1967.
48. М.А.Лужнова, Я.Д.Райхбаум. Термофизика высоких температур, 7, 2, З13, 1969.
49. А.К.Русанов, Л.И.Сердобова. ЖГС, 12, 598, 1970; 14, 963, 1971.
50. Ю.И.Беляев, Л.М.Хитров. ЖАХ, 18, 310, 1963.
51. Ю.И.Беляев, Л.М.Иванцов, М.В.Низитина. Спектральные и химические методы анализа материалов (сборник методик), М., 1967.
52. W.C.Tennant, J.Sewell. Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 640, 1969.

Ю.Н.Кузнецов, И.А.Кузовлев, В.Л.Сабатовская,  
О.А.Свердлина

## НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Основные задачи и успехи спектрального анализа в полупроводниковой технике обычно принято связывать с повышением относительной чувствительности определения малых примесей. Сегодня в связи с исключительно быстрым развитием твердотельной электроники, ее микроминиатюризации и созданием интегральных схем перечень требований к методам контроля состава существенно расширился, а уровень этих требований несоразмерно растет по сравнению с медленным прогрессом аналитики. Следует заметить, что сегодня не только любой современный метод анализа химсостава, но и вся совокупность существующих методов не обеспечивают успешного решения многих задач разработки и промышленного производства полупроводниковых микросхем и используемых для них специальных материалов. Подобное положение сложилось также в области контроля структурных, электрофизических, оптических и даже геометрических характеристик некоторых специальных материалов и изделий из них. Некоторые причины этого становятся ясными при обсуждении требований, предъявляемых к различным классам материалов в связи с их назначением и особенностями технологии их использования.

В качестве примера в табл. I приведены сведения, характеризующие показатели некоторых основных классов материалов для микроэлектроники и других новых областей электронной техники. Эти данные далеко не охватывают полный перечень материалов, насчитывающий в настоящее время более 200 наименований. Они заимствованы из действующих технических условий и касаются только промышленно выпускаемых. Если учесть, что в большинстве своем контролируемые показатели лежат на границе возможностей измерительных методов, становится ясной проблема достоверной проверки качества специальных материалов.

Состав материала, а в частности, количество микропримесей в нем, является одной из самых важных и широкоиспользуемых характеристик. Как следует из обработки 42 технических ус-

ловий на основные материалы электронной техники, 22 (т.е. более половины) из них проверяются на микропримеси методами химико-спектрального анализа. Однако уже сейчас для 20% этих материалов гарантируемый уровень качества ограничивается чувствительностью анализа, а не собственно технологически достижимой чистотой. Следует обратить внимание на существенное разнообразие объектов анализа, т.е. широкую вариацию состава основы и ее агрегатного состояния (моноокристаллы, порошки, сплавы, жидкости). С этой особенностью отрасли эмиссионный анализ справляется относительно легко. Гораздо хуже обстоит дело с кругом определяемых элементов. В большинстве случаев контролируется содержание I2-I5 микропримесей, "классических" для спектрального анализа с дугой постоянного тока в качестве источника света ( $Fe$ ,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Mr$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Bi$ ,  $Ti$ ). При этом наиболее существенным недостатком, ставящим под угрозу использование спектрального метода, как основного, является недоступность контроля серы, селена, газов и галогенов. Все острее становится вопрос определения малых примесей щелочных металлов, а параллельно использование пламенной фотометрии представляется довольно громоздким вариантом промышленного контроля. Эти затруднения еще сильнее выражены при разработке новых, более чистых материалов. На сегодня в разработке и промышленном освоении находится целый ряд различных материалов, применительно к которым нет достаточной информации о полном составе микропримесей, несмотря на использование гораздо более "мощных" приемов анализа, чем указанные выше методы заводского контроля. При этом наиболее плодотворными оказались следующие направления работ по совершенствованию спектрального анализа.

Одним из эффективных приемов повышения относительной чувствительности определения является разделение основы и микропримесей [1]. Этот способ позволяет повысить относительную чувствительность спектрального анализа на 1-2, а в некоторых случаях на 3-4 порядка. И это не единственное преимущество. Известно, какую ошибку определения может вызвать неоднородность анализируемого образца. Концентрирование позволяет определять примеси, суммированные по большому объему пробы; кроме того, примеси приводятся в одинаковое и однородное состояние перед спектральным анализом независимо от природы первоначального образца.

Таблица I

## Основные материалы микроэлектроники

| Материал                            | Интервал концентраций определяемых примесей, % вес | Количество методов, используемых для контроля качества материала |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Кадмий                              | $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-6}$              | 1                                                                |
| Сера                                | $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-8}$              | 1                                                                |
| Селен                               | $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-7}$              | 1                                                                |
| Теллур                              | $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$              | 2                                                                |
| Халькогениды кадмия и цинка         | $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-6}$              | 2                                                                |
| Кремниевые эпитаксиальные структуры | -                                                  | 5                                                                |
| Арсенид галлия                      | $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-6}$              | 2                                                                |
| Диэлектрики                         | $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$              | 4                                                                |
| Кислоты                             | $10^{-5}$ - $10^{-8}$                              | 1                                                                |
| Растворители                        | $10^{-5}$ - $10^{-8}$                              | 2                                                                |

В современной спектральной лаборатории приходится довольно часто решать задачи типа "определение цинка в кадмии" и, наоборот, "определения кадмия в цинке". Естественно, это в значительной мере снижает чувствительность определения вследствие наличия памяти прибора. Концентрирование позволяет отбросить вещество - основу и тем самым устраниТЬ подобные ошибки. Кроме того, на каждый анализируемый объект часто необходимо иметь набор соответствующих спектральных эталонов. В ряде случаев эта задача является трудной или даже неразрешимой. Экстракция позволяет концентрировать на коллекторе, например графитовом, только микропримеси. Тем самым упрощается эталонирование в спектральной лаборатории.

Следует также обратить внимание на спектральный анализ объектов, в состав которых входят элементы, обладающие многолинейчатым спектром (железо, вольфрам, молибден, уран, плутоний и др.). Определение примесей в такого рода объектах - задача довольно сложная вследствие часто наблюдаемого наложения линий макроэлементов. Решение этой задачи облегчается иногда применением спектрографов с высокой разрешающей способностью. Однако последние так и не вытеснили приборов средних моделей, охватывающих большой спектральный диапазон. Экстракционное концентрирование позволяет в большинстве случаев четко и надежно разделить микрокомпоненты от макрокомпонентов, обладающих многолинейчатым спектром.

Отделение основы, помимо повышения относительной чувствительности определения, имеет и еще одно преимущество: позволяет полностью реализовать высокую абсолютную чувствительность таких методов окончания, как разряд с "полным" катодом и атомно-абсорбционный в графитовой кювете.

Разряд с полным катодом. Этот метод анализа концентратов элементов - примесей, по нашему опыту, имеет большие перспективы в анализе веществ высокой чистоты. Аппаратурное оформление метода весьма несложно; по числу определяемых элементов этот источник превосходит дугу постоянного или переменного тока; в принципе можно определять такие элементы, как сера, селен, теллур, галогены [2]. Абсолютная чувствительность определения метода в 5-10 раз выше, чем при применении дуги постоянного тока.

Аналитические возможности разряда с полым катодом реализованы еще далеко не полностью.

Нами исследована возможность повышения чувствительности определения элементов при анализе концентратов примесей, осаждаемых на стенах полости, путем поиска условий, замедляющих вынос паров анализируемого вещества из полости катода. Одно из возможных решений этого вопроса мы видели в следующем. Был изготовлен катод с насадкой, показанный на рис. I. Насадка плотно одевается на катод и таким образом создается дополнительная круговая полость. Предполагалось, что при помещении какого-нибудь элемента или соединения в эту полость на выходе полого катода будет создано облако паров, препятствующее выносу определяемых элементов из основной полости. К данному соединению предъявились следующие требования: оно должно быть достаточно труднолетучим, чтобы быстрое поступление паров не превратило разряд в дуговой, иметь простой спектр и содержать достаточно тяжелый катион и некислородосодержащий анион.

Исходя из этих требований, для исследования были выбраны хлористое серебро и фтористый барий. Эффект от введения указанных агентов оказался примерно одинаковым; предел обнаружения для исследованных элементов повысился в 3–5 раз. Однако, как показали дополнительные опыты, основной вклад в повышение чувствительности вносит не реагент, а сама конструкция катода.

Для выяснения причин повышения чувствительности при применении предлагаемой конструкции строили в одинаковых условиях вольтамперные характеристики и кривые выгорания для обычного катода и катода с насадкой. Температуру внешней стенки края катода измеряли с помощью оптического пирометра ОПИР-ОГ7. Исследования показали, что вольтамперные характеристики и температура внешней стенки края катода для обоих конструкций близки между собой и объяснить увеличение чувствительности изменением режима работы, по-видимому, не представляется возможным. Однако кривые выгорания сильно различаются. При использовании катода предлагаемой конструкции выгорание происходит значительно медленнее. По-видимому, увеличение чувствительности для данного случая можно связать с замедлением выноса атомов из катода указанной конструкции, хотя механизм этого явления пока не ясен.

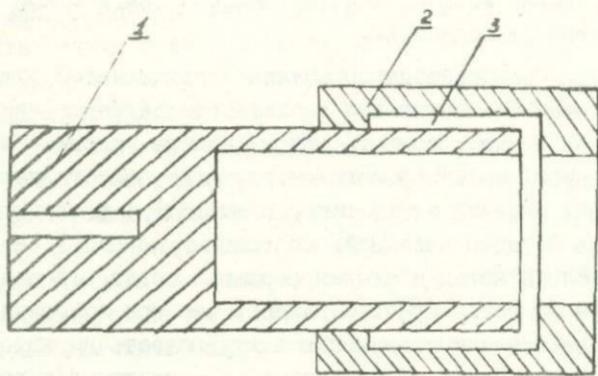


Рис.1

Составной полый катод  
 1. собственно полый катод  
 2. насадка  
 3. дополнительная полость

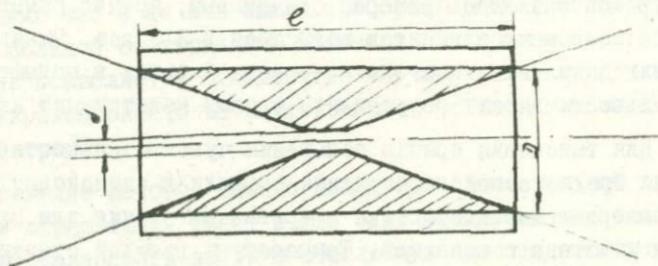


Рис.2

Графитовая кювета.

Описанная конструкция катода использовалась при определении примесей в пленках кремния и арсенида галлия. Абсолютная чувствительность определения по различным элементам характеризуется величиной  $10^{-10} - n \cdot 10^{-12}$  г.

Атомно-абсорбционный анализ с графитовой кюветой. Этот метод может иметь большое значение при анализе микрообъектов (при условии отделения основы); реально достигнутая абсолютная чувствительность широкого круга элементов  $10^{-11} + 10^{-13}$  г, т.е. равна или существенно превышает чувствительность масс-спектрального анализа [3]. Возможности повышения чувствительности, как показывает наш опыт, далеко не исчерпаны.

Известно [4], что оптимальной является система, обеспечивающая фокусировку источника излучения в центре кюветы. Как нетрудно видеть, при таком ходе лучей форма внутренней поверхности кюветы в виде цилиндра далеко не оптимальна.

Действительно, атомы, находящиеся в заштрихованной зоне, практически не участвуют в образовании полезного сигнала. Если согласовать геометрически внутреннюю поверхность кюветы с ходом лучей от источника света, то, как видно из рис.2, плотность паров определяемой примеси, введенной в центр такой кюветы, в первый момент будет больше в  $(\frac{D}{d})^2$  раз, чем для цилиндрической кюветы. Соответственно возрастет поглощение, а следовательно, и чувствительность определения. Скорость диффузии паров определяемого элемента из кюветы новой конструкции будет несколько больше за счет большей плотности паров в центре.

Расчет скорости уноса паров для цилиндрической кюветы сделан Львовым [5]; для учета геометрии кюветы в предложенную формулу введен коэффициент "к", хорошо описывающий экспериментальные результаты:  $M_t = M_0 \exp(-k \frac{8D'}{\ell^2} t)$ ,

где  $k = 1 + \frac{D^2 - d^2}{4\ell d}$ ,  $D'$  - коэффициент диффузии,  $\ell$  - длина кюветы.

Действительно, при  $D=d$ ,  $\ell \rightarrow \infty$ ;  $d \rightarrow \infty$  формула будет описывать скорость потери паров для цилиндрической кюветы.

При определении галлия в цилиндрической кювете  $D=2,8$  и фигурной  $D=2,8$ ,  $d=1,0$  мм предел обнаружения улучшен с

$3,5 \cdot 10^{-11}$  г до  $1 \cdot 10^{-11}$  г абсолютных (для этого случая ( $t = 2800^{\circ}\text{C}$ )) увеличение скорости диффузии имеет величину порядка 25%.

Несколько меньшее повышение чувствительности по сравнению с теоретически ожидаемым  $(\frac{D}{d})^2$  следует объяснить, как уже указывалось, некоторым увеличением скорости уноса паров примеси и в основном нарушением соотношения за счет отверстия для ввода пробы в полость кюветы. Выигрыш в чувствительности, достигаемый при помощи этого приема в 5-8 раз, доказан практикой анализа.

Особый интерес представляет определение в графитовой кювете элементов, склонных к карбиообразованию ( $\text{Mo}, \text{B}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ). При высокой температуре, необходимой для образования атомного пара определяемого элемента, последний, реагируя с углеродом кюветы, связывается в практически нелетучие и недиссоциируемые карбиды. Для защиты стенок раскаленной кюветы от контакта с парами определяемого элемента мы применили процесс получения пленок термическим разложением металлоорганических соединений типа  $\text{Nb}(\text{Ta})\text{Cl}_5\text{CH}_5\text{CN}$  [6]. При помещении этого соединения в кювету и нагреве до  $450-500^{\circ}\text{C}$  последняя покрывается тонкой и очень прочной пленкой, препятствующей контакту паров определяемого элемента с графитом. При нагреве кюветы до  $2500-2800^{\circ}\text{C}$  пленка не разрушается. Как показал рентгеновский анализ, пленка состоит в основном из карбидов Nb или Ta. Эффективность предложенного приема при определении бора иллюстрируется табл. 2. Покрытие внутренней поверхности кюветы пленкой дает повышение чувствительности в 2,5 раза, несмотря на заметный остаточный сигнал.

Приведенные выше цифры предела обнаружения методов положительного катода и атомной абсорбции с графитовой кюветой позволяют подойти к решению многих специальных проблем. В современных изделиях твердотельной электроники, выполняющих сложные приборные функции, или в материалах-полуфабрикатах для их изготовления размер элемента или объема заданного состава весьма мал. В то же время незначительные отклонения состава одного элемента от заданного выводят из строя все устройство или прибор. В качестве примера можно рассмотреть, пожалуй, наиболее простой случай контроля пленочных структур, в которых объем анализируемого материала ограничен в основном малой толщиной исследуемой зоны.

Таблица 2

Оптическая плотность при определении бора  
в графитовой кювете (I - первичный, II - ос-  
таточный сигнал)

| Количество бора, г | к ю в е т а  |       |                  |        |
|--------------------|--------------|-------|------------------|--------|
|                    | незащищенная |       | покрытая пленкой |        |
|                    | I            | II    | I                | II     |
| $4 \cdot 10^{-9}$  | 0,018        | 0,009 | 0,044            | <0,008 |
| $2 \cdot 10^{-8}$  | 0,036        | 0,012 | 0,063            | 0,011  |
| $4 \cdot 10^{-8}$  | 0,089        | 0,027 | 0,164            | 0,024  |

(в полуфабрикатах тонкопленочной и эпитаксиальной техники площадь слоя часто достаточно велика).

Для выполнения подобной работы необходимо было разработать ряд тонких препаративных приемов, незнакомых классической аналитике, и подойти к пределу достигнутого уровня абсолютной чувствительности.

Химико-спектральное определение примесей в пленках кремния. Стравливание пленки проводили смесью  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  во фторопластовых стаканчиках, закрытых крышками для предотвращения загрязнений. При этом было замечено, что если проводить перемешивание травильной смеси при помощи, например, аппарата для встряхивания, то профиль образующейся после стравливания поверхности не повторяет исходный. Центр пленки стравливается заметно быстрее, вероятно, потому, что при монотонном круговом перемешивании в центре образуется завихрение (типа "воронки"), приводящее к более быстрому притоку свежего реагента к центру пленки. Поэтому стравливание проводят без перемешивания; время стравливания пленки на глубину несколько микрон составляет около часа. Основу ( $\text{SiF}_4$ ) удаляют нагревом травильной смеси под инфракрасной лампой; анализ концентрата проводят либо с применением разряда с полым катодом, либо атомно-абсорбционным методом. Нижний предел определения в первом варианте для 14 элементов составляет  $10^{-5} - 10^{-6}$  вес., во втором при определении Au -  $4 \cdot 10^{-9}$ % для навески в 10 мг. Разработанная методика используется для определения примесей в пленках и определения поверхностных загрязнений [7,8].

Определение примесей в пленках арсенида галлия. Пленку арсенида галлия стравливают полириющим травителем - раствором брома в метаноле. Добавлением соляной кислоты и выпариванием удаляли  $\text{As}_3$ . Остаток растворяют в  $\text{HCl}$  и на колонке методом динамической экстракции (колоночная хроматография) разделяли основу ( $\text{Ga}_3$ ) и микропримеси [9]. Насадка колонки - фторопластовый порошок, неподвижная фаза - дециловый спирт, подвижная фаза - соляная кислота. Концентрат примесей упаривали до объема 0,2 мл и помещали в предварительно нагретый под инфракрасной лампой цилиндр из графита, служащий электродом в методе с полым катодом. Анализ проводили методом трех эталонов. Минимальная определяемая концентрация при навеске 5 мг исследу-

емой пробы составила: Al, Fe, Mg -  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , Co, Pb -  $4 \cdot 10^{-5}\%$ ,  
In, Ni, Sn -  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , Bi, Cr -  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , Cu -  $8 \cdot 10^{-6}\%$ ,  
Mn -  $6 \cdot 10^{-6}\%$ , Ag -  $7 \cdot 10^{-7}\%$ .

Коэффициент вариации для концентраций, близких к предельным, составлял 20–30%.

Решение любой из рассмотренных выше задач обеспечивается, как правило, не "локальным" применением одного приема, а комплексом аналитических усовершенствований. Часто они затрагивают не только собственно схему анализа, но и заставляют существенно менять сложившуюся практику работ, обеспечивающих возможность выполнения анализа. Одним из таких важных разделов является приготовление стандартных образцов или эталонов для количественного анализа [10]. Важнейшая роль таких объектов при анализе на границе чувствительности состоит в достоверной оценке последней. Определенные успехи в этом направлении получены при использовании метода вакуумного распыления для введения в избранную основу малых количеств примеси [11].

Для введения заданного количества примеси в порошок применяли широко используемую в эфузионных методах определения равновесного давления паров элементов ячейку типа Кнудсена (рис.3). Опуская детали теоретических расчетов и результаты экспериментов, укажем, что удалось добиться введения заданного количества примеси с погрешностью не более  $\pm 25\%$  от заданного.

Оценку однородности стандартов, приготовленных вакуумным распылением, проводили различными методами: нейтронно-активационным, химическим, полярографическим, спектральным. Данные табл.3 показывают, что неоднородность порошковых стандартов, приготовленных методом вакуумного распыления, не выявляется самыми точными и чувствительными методами; приведенные в таблице величины погрешностей по сути дела характеризуют инструментальную ошибку методов.

Соответствие стандартов, приготовленных методом вакуумного распыления, анализируемым пробам проверяли, сравнивая кинетику поступления примесей из этих объектов в плазму разряда при испарении пробы из кратера угольного электрода. Изучали поведение круга примесей, обладающих по отношению к основе различной летучестью. Идентичность поступления примесей из стандар-

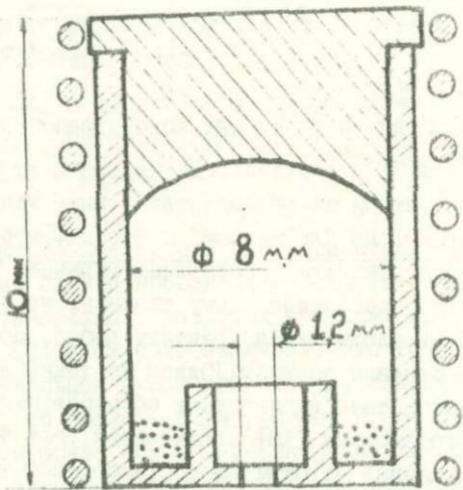


Рис.3 Ячейка для распыления элементов и соединений.

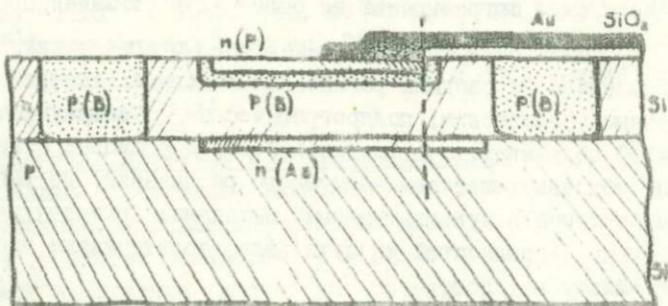


Рис.4 Разрез элемента типовой микросхемы.

Таблица 3

Результаты проверки однородности стандартных образцов, приготовленных методом вакуумного напыления ( $\nu$  -коэффициент вариации, %; С - концентрация, %)

| Метод             | Объект           | П р и м е с ь |                   |       |                   |       |                   |       |   |
|-------------------|------------------|---------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|---|
|                   |                  | A u           |                   | B l   |                   | V     |                   |       |   |
|                   |                  | $\nu$         | С                 | $\nu$ | С                 | $\nu$ | С                 | $\nu$ | С |
| Активационный     | уголь            | 2,1           | $2 \cdot 10^{-6}$ | -     | -                 | -     | -                 | -     | - |
| Полярографический | CdS              | -             | -                 | 3,4   | $5 \cdot 10^{-5}$ | -     | -                 | -     | - |
| Химический        | SiO <sub>2</sub> | -             | -                 | -     | -                 | 8,3   | $5 \cdot 10^{-5}$ | -     | - |
| Спектральный      | CdS              | 15,3          | $1 \cdot 10^{-4}$ | 16,1  | $1 \cdot 10^{-4}$ | -     | -                 | -     | - |

тов, приготовленных различными способами, подтверждает вывод работы [12] о том, что присутствие в кратере большого количества графитового порошка (стандарты смешивали с графитовым порошком в отношении 4:1) способствует восстановлению окислов многих металлов за время, значительно меньшее времени выгорания пробы.

Таким образом, усовершенствованный метод вакуумного напыления позволяет готовить надежные стандартные образцы с низким содержанием примеси. Напомним, что использование особенностей данного метода позволяет паспортизовать по содержанию примеси и такой образец, в котором количество последней лежит на пределе или даже ниже достигнутой чувствительности анализа. Аппаратурное оформление метода для современного уровня техники представляется достаточно простым.

Весь цикл изготовления стандартного образца с любым содержанием примеси может быть проведен за 3-3,5 часа; из них 2-2,5 часа тратится на откачуку вакуумной системы. Изготовление же стандартного образца с содержанием примеси, например, равным  $1 \cdot 10^{-6}$ % весовых, методом последовательного разбавления требует неизмеримо больше времени и труда.

Следует упомянуть и о том, что способ может быть использован и как метод точного дозирования очень малых количеств примеси, например, для полого катода и атомно-абсорбционного анализа в варианте графитовой кюветы. Действительно, точное дозирование таких элементов, как  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Si}$  в количествах  $10^{-11} - 10^{-12}$  грамм методом растворов - задача очень трудная из-за широкой распространенности этих элементов и трудности очистки реактивов от них. Таким образом, все упомянутые выше "неклассические" приемы (варианты) спектрального анализа позволяют надеяться, что значение спектрального анализа в решении специфических задач анализа материалов микрозелектроники в ближайшее время вряд ли будет уменьшаться.

Объем фактически выполняемых работ в лабораториях, обеспечивающих спектральный анализ специальных материалов электронной техники, в общем случае не соразмерен с местом, отведенным различным исследованиям в данном сообщении. Многие этапы, операции и приемы спектрального анализа устоялись, а для их совершенствования необходимы достаточно новые и свежие идеи. Пред-

Таблица 4

Структура спектрально-аналитических  
методик

| ОБЪЕКТЫ                               |                                                |                          |            |
|---------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------|------------|
| 100%                                  |                                                |                          |            |
| Предварительная обработка проб        |                                                |                          |            |
| с обогащением                         |                                                | без обогащения           |            |
| 55%                                   |                                                | 45%                      |            |
| Источник формирования аналит. сигнала |                                                |                          |            |
| графитовая<br>и ковета                | полный<br>катод                                | дуга постоянного<br>тока | искра      |
| 3%                                    | 15%                                            | 80%                      | 2%         |
| Способ регистрации сигнала            |                                                |                          |            |
| фотоэлектрический                     |                                                | фотографический          |            |
| 3%                                    |                                                | 97%                      |            |
| Способ измерения сигнала              |                                                |                          |            |
| модуляция                             | объективный (макрофото-<br>метр с учетом фона) |                          | визуальный |
| 3%                                    | 35%                                            |                          | 2%         |
| Метод нахождения концентраций         |                                                |                          |            |
| трех эталонов                         | добавок                                        | контрольного<br>эталона  | качествен. |
| 53%                                   | 40%                                            | 5%                       | 2%         |

Таблица 5

Экономические показатели методов анализа окиси свинца  
особой чистоты (в сопоставимых условиях одного пред-  
приятия)

| Показатели                                      | Эмиссионно-спектральный  | Масс-спектральный        | Атомно-абсорционный                                | Спектрофотометрический                             | Активационный     | Полярографический | Газохроматографический |
|-------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
|                                                 |                          |                          |                                                    | Tl      Sb, As, Tl                                 | As, Sb            | Mn                |                        |
| Характеристика чувствительности метода (%) вес) | $\text{p} \cdot 10^{-4}$ | $\text{p} \cdot 10^{-6}$ | $\text{Sb}, \text{As}$<br>$\text{p} \cdot 10^{-6}$ | $\text{Sb}, \text{As}$<br>$\text{p} \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $Sb \cdot 10^{-5}$     |
| Колич. одноврем. опред. элементов               | I9                       | 45                       | I                                                  | I                                                  | 2                 | I                 | I                      |
| Стоимость оборудования (руб.)                   | 7688                     | 146830                   | 5267                                               | 3531                                               | 15873             | 2553              | II958                  |
| Приборное время (час.) на I ан.                 | I,7                      | I7,0                     | 9,5                                                | 0,5                                                | 3,0               | 3,0               | 5,5                    |
| Трудоемкость I анализа (чел. час)               | 8                        | 60                       | 20                                                 | 9                                                  | 20                | I6                | 8                      |
| Затраты на I анализ (руб.)                      | I5,8                     | I36,8                    | 27,0                                               | I9,0                                               | I9,5              | 26,5              | I9,5                   |
| Оборудование                                    | 0,7                      | 72,4                     | 2,6                                                | 0,3                                                | 3,0               | 0,5               | 3,5                    |
| Заработная плата                                | 5,8                      | 55,9                     | I6,2                                               | I0,3                                               | I6,0              | I6,7              | 7,6                    |
| Материалы                                       | 9,2                      | 5,I                      | 7,5                                                | 8,3                                                | 0,04              | 9,2               | 7,4                    |
| Электроэнергия                                  | 0,I                      | 3,4                      | 0,7                                                | 0,I                                                | 0,I               | 0,I               | I,0                    |
| Стоимость элементоопределения (руб.)            | 0,8                      | 3,0                      | 27,0                                               | I9,0                                               | 9,7               | 26,5              | I9,5                   |

ставляются интересными сообщенные результаты анализа повседневной работы лаборатории, занятой обслуживанием разработок новых спецматериалов. Схема, характеризующая сложившуюся структуру спектрально-аналитических методик, приведена в табл.4. Как легко заметить, основной объем аналитической работы обеспечивается такими уже привычными приемами, как возбуждение в дуге постоянного тока, фотографическая регистрация спектров, микрофотометрирование и метод трех эталонов (или добавок).

При обсуждении аналитических работ, как элемента того или иного производства, часто поднимается вопрос об экономических показателях аналитических методов. При этом, как правило, высказываются общие соображения либо приводятся случайные данные. Поэтому представляют интерес сравнительные данные (табл.5), полученные одной из лабораторий в процессе разработки и оценки ряда методик. Результаты получены применительно к одному анализируемому объекту - окиси свинца особой чистоты и позволяют провести довольно объективное сравнение методов по экономическим показателям. Абсолютное значение цифр в строках затрат также достаточно интересны.

Выше основное внимание было уделено некоторым результатам разработок в области анализа спецматериалов. Однако из этого не следует соответствия достигнутых показателей реальным требованиям. В качестве примера можно рассмотреть задачу контроля химической топографии интегральной микросхемы - основы современной электроники и вычислительной техники. Сечение лишь одного элемента типовой микросхемы показано на рис.4. В пояснение рисунка заметим, что обозначенные области имеют размер от единиц до десятков микрометров, а их функциональная пригодность определяется введением заданной примеси с содержанием  $10^{-5}$  -  $10^{-4}\%$  при условии очистки от многих других до  $10^{-6}\%$ . Эта задача уже далеко не эквивалентна послойному анализу пленок большой площади; она существенно усложняется объемной упорядоченностью материала при малых относительных содержаниях в микрообъеме тех элементов, которые в соседнем являются основными. Совершенно очевидно, что сегодня ни один аналитический метод не может "справиться" с подобной проблемой. Нужна интенсивная работа на базе новых идей и предложений, чтобы сохранить за эмиссионным спектральным анализом по-прежнему ведущую роль в контроле материалов и изделий электронной техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. Экстракционное концентрирование. Химия, 1971.
2. "Спектральный анализ чистых веществ" под редакцией Х.И.Зильберштейна, изд. "Химия", Л., 1971, стр.187.
3. Б.В.Львов. ЖС, 8, № 3, 1968.
4. Б.В.Львов. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, Наука, М., 1966, стр.124.
5. Там же, стр.287.
6. Patent USA No 3502502. 24.03.70 .
7. И.А.Кузовлев, В.Л.Сабатовская, О.А.Свердлина, Л.С.Хоркина, М.С.Виноградова, Н.М.Кузьмин. Зав.лаб., 37, № 9, 1071, 1971.
8. И.А.Кузовлев, В.Л.Сабатовская, В.А.Быстрова. Тезисы I7 Всесоюзного съезда по спектроскопии, Минск, 1971, стр.74-75.
9. Н.М.Кузьмин, А.В.Емельянов, С.В.Мещанкина, В.Л.Сабатовская, И.А.Кузовлев, Т.И.Заходрова. ЖАХ, 26, № 2, 282, 1971.
10. А.Б.Шаевич. К проблеме точности количественного анализа. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора хим.наук, Иркутск, 1970.
11. Ю.Н.Кузнецов, И.А.Кузовлев, Л.М.Гоманьков, Л.В.Модянова. Зав.лаб., 37, № 4, 432, 1971.
12. Н.Г.Карнель, О.К.Федорчук. Зав.лаб., 33, 693, 1966.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ  
В МЕТАЛЛАХ

В последние 10-15 лет наблюдался интенсивный качественный и количественный рост методов определения газов в металлах. Наряду с классическими методами - вакуумной экстракции и химическими - интенсивно развиваются новые методы, в первую очередь физические - активационные, спектральные, изоточного обмена, масс-спектрометрические и др.

Обилие этих методов и бесспорный прогресс в их развитии ставят задачу критически отнестись к этим методам, провести их относительную оценку, определить оптимальный круг задач для каждого из них, найти место каждого метода в ряду других. Этую оценку следует проводить, исходя из рассмотрения той совокупности требований, которым должен удовлетворять идеальный метод анализа.

В число этих требований должны быть включены следующие:

- возможность беззатонных определений;
- достаточно высокая чувствительность, позволяющая определить в зависимости от решаемой задачи от  $10^{-2} \text{ см}^3$  до  $10 \text{ см}^3$  (при нормальных условиях) на 100 г металла;
- достаточно высокая точность, в зависимости от решаемой задачи изменяющаяся от 5 до 30% отн.;
- хорошая экспрессность (порядка 10-15 мин. на анализ);
- высокая производительность (до 100 определений за смену);
- применимость метода к большому числу объектов;
- возможность одновременного анализа по крайней мере на три основные газовые примеси - водород, кислород, азот;
- возможность дифференцированного определения поверхностного и объемного газосодержания;
- возможность локального анализа и анализа микронавесок;
- возможность интегрального анализа из больших навесок;
- анализ без разрушения пробы;
- простота аппаратуры и ее доступность для широкого круга лабораторий и производств;
- наличие подготовленных квалифицированных кадров.

Разумеется, нет и не может быть ни одного метода, который оптимальным образом удовлетворял бы всей совокупности этих требований, и поэтому необходимо, во-первых, развивать все методы и, во-вторых, отчетливо представлять, что может дать тот или иной метод, для решения каких задач его рационально применять.

Представляется, что настало время и для спектроаналитиков, исходя из вышеперечисленных требований, сформулировать, какие задачи спектральный анализ газов в металлах может решать уже сейчас и на что можно рассчитывать в перспективе. Основанием для этого может являться, в частности, таблица числа публикаций по методу частичной экстракции газов из металла при одновременном возбуждении их спектров в искровых источниках, из которой следует существенное снижение темпа исследований в этом направлении.

| Период издания, гг. | Число публикаций |
|---------------------|------------------|
| 1948 - 1952         | 4                |
| 1953 - 1957         | 9                |
| 1958 - 1962         | 51               |
| 1963 - 1967         | 32               |
| 1968 - 1971         | 14               |

Представляется, что данные этой таблицы можно интерпретировать следующим образом: за прошедшие годы достигнуты результаты "первого приближения", получить которые можно было сравнительно легко, а сейчас мы подошли ко второму этапу, когда новые положительные результаты можно будет получать лишь после длительных и тщательных исследований, требующих существенно больших затрат творческой мысли и экспериментального труда.

Ниже кратко излагается современное состояние спектрального анализа газов в металлах. При этом из-за ограниченности места не излагаются конкретные работы, а сделана попытка сформулировать именно состояние вопроса и отметить лишь то новое, что появилось в последние годы в период между XVI и XIX всесоюзными совещаниями по спектроскопии. При этом ссылки на работы авторов данного обзора не даются.

Сейчас, как и шесть лет назад, существуют три основных направления спектроскопического анализа газов в металлах.

Методы, основанные на экстракции газов с их последующим спектральным анализом. Сюда относятся, во-первых, работы по определению кислорода в горячем графитовом полом катоде, в котором металл сначала раскисляется за счет взаимодействия с графитом тигля с образованием CO и затем возбуждаются аналитические полосы CO. Новым в этом направлении, после работы Розена, является работа [1], в которой градуировочный график строится не с помощью металлических эталонных образцов, а по газовым смесям с дозированным количеством кислорода. Отказ от металлических эталонов, если доказано, что это допустимо, существенно расширяет возможности спектрального анализа.

Вторая группа работ этого направления – это работы с дугой постоянного тока, горящей в атмосфере чистого инертного газа, как правило – аргона. Анализ осуществлялся при последовательном проведении двух операций: экстракции газа из металла, расплавляемого в кратере графитового анода дуги, и возбуждения спектра экстрагированных газов.

Новыми по сравнению с первыми работами Фасселя здесь являются следующие моменты. Во-первых, это успешные попытки использовать в качестве ванты при анализе на кислород таких сорбционно-активных металлов, как титан, не платину, а более дешевый никель [2]. При этом, однако, несколько снижены (в 2-3 раза) чувствительность и точность определений, что обусловлено, вероятно, несколько большей холостой поправкой при использования никеля.

Во-вторых, это работы по определению кислорода в стали по линиям вакуумного ультрафиолета (например, O I  $\lambda = 1302 \text{ \AA}$ ) [3]; при этом уменьшается фон и число возможных мешающих линий.

В-третьих, в работе [4] металлические эталоны заменены на газовые – смеси CO + Ar. Очевидно, что в этом случае необходимым условием успешного анализа является гарантия полноты выделения газа из металла. Для несорбционно-активных металлов это условие выполняется, но для таких, как цирконий, титан и

т.п., полноты экстракции нет.

В-четвертых, авторы работы [5] осуществили одновременный анализ кислорода и азота в тугоплавких металлах при сочетании экстракции в дуге постоянного тока с последующим хроматографическим разделением и анализом экстрагированного газа, т.е. здесь имеет место полный отказ от спектрального анализа и использование спектроаналитического источника света только для экстрагирования газа.

Насколько нам известно, этими работами и исчерпывается все то новое, что сделано в этом направлении за последние пять-шесть лет. Хотелось бы подчеркнуть здесь замеччивую перспективу отказа от металлических эталонов и их замены газовыми синтетическими эталонами. Нам представляется целесообразным развитие работ этого плана.

Методы, основанные на частичной экстракции газов из металла при одновременном их возбуждении. В результате работ большой группы советских спектроаналитиков, начиная с Фальковой, Святцкого, Кудели, по-видимому, можно сформулировать наиболее рациональные условия такого анализа.

1. Источник света - низковольтный конденсированный разряд большой энергии (либо импульсный, либо переменного тока), получаемый с применением конденсаторных батарей емкостью от сотен до тысяч микрофарад. Наиболее перспективны генераторы с электронным управлением, регулирующие скважность разряда, fazu поджига и время экспозиции. К сожалению, эти генераторы существуют пока лишь в виде образцов, изготовленных в ИМЕТ, ЦНИИЧМ, УрНИИЧМ и др., а не в виде серийных промышленных приборов.

2. Защита межэлектродного промежутка от атмосферы использует следующие способы:

а) Герметические камеры с соответствующей атмосферой, (например, определение азота в атмосфере гелия или двуокиси углерода; кислорода - в атмосфере гелия или смеси гелия с азотом). Следует подчеркнуть, что промышленное производство таких камер не ведется и они изготавливаются по чертежам ИМЕТ и ЦНИИЧМ. Эти камеры снабжены системами, позволяющими существенно повысить производительность установок.

б) Обдув межэлектродного промежутка струей защитного газа. Конструкции для такого обдува разработаны и успешно используются в УрНИИЧМ.

в) Камеры при пониженном (до 100 мм рт.ст.) давлении воздуха. В них Никитина [6] предлагает определять кислород и азот до концентраций порядка нескольких  $\text{см}^3/\text{100 г}$ . Что касается водорода, то при использовании достаточно мощного конденсированного разряда его можно определять, не изолируя межэлектродный промежуток от воздушной атмосферы.

3. Подставные электроды - вольфрамовые, графитовые или медные, заточенные на конус или полусферу.

4. Спектральные приборы - спектрографы средней дисперсии ИСП-51 (с камерой  $F = 270$  мм) или вакуумные спектрографы.

5. Аналитические линии - как правило,  $\text{H}\alpha 6563 \text{\AA}$ ,  $\text{O I } 7772 \text{\AA}$ ,  $\text{O II } 3995 \text{\AA}$ ; линии кислорода и азота второй, третьей и четвертой ионизации в области вакуумного ультрафиолета (800-1000  $\text{\AA}$ ). В последнем варианте, развиваемом главным образом Водаром и др. во Франции, а также Свентицким с сотрудниками в СССР, судя по литературным данным, существенно улучшается отношение яркостей аналитических линий к фону.

Измеряется либо "абсолютная" яркость аналитических линий, либо осуществляется ее сравнение с фоном вблизи линии, причем при фотографической регистрации реализуется, как правило, второй вариант, а при фотоэлектрических измерениях - первый.

6. В части регистрации сигнала в последнее время появились работы, вносящие некоторую полезную новизну. Так, если использовать импульсный разряд, то измеряя затем фотоэлектрически не интегральную (во времени) яркость аналитической линии, а лишь определенную часть временной развертки ее свечения, можно получить повышенное отношение яркости линии к яркости фона, да и сама яркость воспроизводится при этом более стабильно. Это приводит, во-первых, к спрямлению градуировочного графика и, во-вторых, снижает случайный разброс результатов измерений. Такие измерительные схемы, реагирующие на пиковые значения яркости, успешно используются Ймуркиным [7] и др.

7. Круг объектов, для которых разработаны методики такого анализа за последние 6 лет, почти не изменился - это по-преж-

лему некоторые стали, титан, ниобий, молибден и никель.

Несколько слов о точности этих методов. Среди основных причин, ограничивающих точность, необходимо указать следующие:

1. Все используемые аналитические линии не имеют гомологичных линий сравнения. Поэтому любые флуктуации режима возбуждения (напряжение пробоя, расстояние между электродами, их форма, величины самоиндукции и емкости в разрядном контуре, состав и давление рабочей атмосферы и т.д.) существенно сказываются на величине яркости аналитической линии и существенно ухудшают воспроизводимость анализов.

2. Изменение режима возбуждения влияет на соотношение количеств газа, поступающего с поверхности металла и из его объема. Это также ухудшает воспроизводимость анализов.

3. Ухудшению воспроизводимости способствует и то обстоятельство, что, как правило, даже при сравнительно высоких концентрациях газа в металле (порядка единиц, а иногда и десятков см<sup>3</sup> на 100 г) яркость линии сравнима с яркостью фона, что требует высокой стабильности фона.

4. На воспроизводимости анализов сказывается также значительная неравномерность распределения газов, кроме водорода, в металле, которая с ростом газосодержания не только не уменьшается, но, как правило, растет, что существенно ухудшает воспроизводимость.

Все эти обстоятельства приводят к тому, что случайная ошибка единичного определения в методах этого направления находится на уровне 20–30% отн. Поэтому для получения результата с допустимой погрешностью хотя бы в 10% отн. снимается от 5 до 10 параллельных спектров, что, разумеется, снижает производительность.

Что касается возможных систематических ошибок, то главная их причина – зависимость результатов анализов как от состава образцов, так и от их структуры. Поэтому получение правильных результатов возможно лишь при хорошем соответствии стандартных и анализируемых образцов. Однако достаточно хорошие стандартные образцы выпускаются сейчас лишь для весьма узкого круга металлов (титан и некоторые стали).

Несколько слов о причинах, ограничивающих чувствительность этих методов. Можно указать на три группы таких причин:

1. Ограничение чувствительности из-за так называемой "поправки холостого опыта", обусловленной загрязнениями электродов, стенок герметической камеры и рабочего газа определяемыми элементами.

2. Ограничение чувствительности определения объемного газосодержания из-за высокой концентрации газа на поверхности металла.

Что касается газоотделения со стенок, то при кратковременном воздействии разряда (не более 1 сек) это обстоятельство не ограничивает чувствительности анализа. Загрязнение рабочей атмосферы не должно превышать  $10^{-2}\%$  объемных. Большие ограничения чувствительности могут создаваться поверхностными загрязнениями металлов: как показывают простые расчеты, только из-за наличия сорбированного на поверхности металла газа чувствительность по кислороду и водороду ограничена величиной порядка  $\text{см}^3/\text{100 г}$ . Устранение этого ограничения в некоторых случаях возможно в результате предварительного обскрививания поверхности образца.

3. По-видимому, наиболее существенным ограничением чувствительности является малая величина отношения полезного сигнала к фону; в ряде случаев уже при концентрации газа порядка  $10^{-2}\%$  вес. это отношение существенно мало. Однако следует напомнить, что чувствительность порядка  $10^{-2} - 10^{-3}\%$  это обычная чувствительность прямых методов спектрального анализа, и нет оснований, чтобы для газов она была выше, если не принимать специальных мер.

Для методов "полной" экстракции газа из металла чувствительность в принципе может быть несколько выше, поскольку тут возможно использование больших граммовых навесок, но пока она также не превышает  $10^{-3}\%$  вес.

Таково положение дел с классическими методами спектрального анализа газов. Какие выводы из этого можно сделать, какие можно дать рекомендации? Представляется, что необходимо обратить внимание на следующие направления дальнейшей работы.

1. Необходимо интенсифицировать выпуск эталонов.
2. Параллельно с этим можно рекомендовать анализ без эталонов, поскольку часто необходимо знать не абсолютное содержание газа в металле, а изменение его количества при том или ином изменении технологии получения, обработки или эксплуатации металла.
3. Рационально, по-видимому, развивать способы разделения поверхностного и объемного газосодержания для контроля тех или иных технологических процессов и, не смущаясь отсутствием эталонов, представлять результаты анализа в условных единицах.
4. Равным образом полезно развивать локальный анализ без эталонов, опять-таки выдавая результаты в условных единицах; в частности, таким способом можно исследовать тенденцию изменения газосодержания по сечению образцов.
5. В связи с затруднениями получения эталонов представляется правильным более широкое развитие и использование методов "полной" экстракции, поскольку в них, как отмечалось, возможно обойтись без металлических эталонов.
6. С точки зрения улучшения основных характеристик методов необходимо тщательное исследование причин, ограничивающих воспроизводимость и чувствительность анализов и их приведение хотя бы к величинам порядка 10% отн. и  $0,5 \text{ см}^3/\text{100 г}$ , соответственно. Для достижения этого следует, вероятно, активнее исследовать область вакуумного ультрафиолета, искать способы выделения наиболее рациональной стадии свечения, использовать при обработке результатов современные математические методы.
7. Наконец, представляется совершенно назревшим выпуск стандартной аппаратуры для анализа газов, в первую очередь - специальных генераторов и приспособлений для работы в защитной атмосфере.

Спектрально-изотопный метод. Он основан на введении в процедуру анализа дозированного количества редкого изотопа определяемого элемента, изотопном уравновешивании и изотопном спектральном анализе уравновешенного газа. Этот прием, во-первых, освобождает аналитика от заботы о металлических эталонах и, во-вторых, дает почти идеально гомологичные аналитические спектры - спектры изотопов.

За последние годы разработаны методики определения кислорода, водорода и азота во многих металлах почти всех групп периодической системы элементов; исключение составляют пока щелочные и щелочноземельные металлы. Созданы методики как раздельного, так и совместного определения трех газовых примесей. Чувствительность этих определений находится на уровне  $10^{-6}\%$  вес. для водорода и азота и  $10^{-4}\%$  вес. для кислорода при использовании навески в 5 грамм. Воспроизводимость анализов при средних концентрациях газа порядка 10% оти. Для проведения анализов используются четыре аппаратурных варианта:

1. Уравновешивание изотопов при индукционном нагреве образца с последующим возбуждением спектров изотопов в высокочастотном безэлектродном разряде.
2. Одновременное уравновешивание изотопов и возбуждение их спектров в горячем полом катоде.
3. Вариант с дугой постоянного тока.
4. Вариант с оптическим квантовым генератором.

С их помощью удается проводить определение как объемного, так и поверхностного газосодержания. В варианте с ОКГ осуществляется и локальный анализ.

По экспрессности и производительности спектрально-изотопные методики сопоставимы с методиками с полной экстракцией газа из металла и уступают методикам с частичной экстракцией.

Таково коротко состояние проблемы спектроскопического определения газов в металлах - есть успехи, есть затруднения и есть в общем представление, как эти затруднения преодолеть. При этом хотелось бы подчеркнуть, что преодоление этих затруднений возможно только в результате кропотливых и серьезных исследований, поскольку легкодостижимые результаты уже получены.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M.Webb, R.Webb. *Analyt. Chem. Acta.*, 33, No 2, 1965.
2. А.И.Грикит и др. ЖНС, 10, 387, 1969.
3. H.Goto and all. *Z. Anal. Chem.*, 288, 180, 1967.
4. V.Fassel, I.Goetzinger. *Spectrochim.Acta*, 21, 289, 1965.
5. R.Winge, V.Fassel. *Analyt.Chem.*, 37, 135, 1965.
6. О.И.Никитина и др. Зав.лаб., 37, № 2, 1971.
7. Д.А.Жмуркин. Спектрально-эмиссионный метод определения водорода в металлах с фотоэлектрической регистрацией спектра. Изд. ЛДНШ, 1971.

О.Н.Бочкива, Л.Е.Гардашников, Ю.И.Туркин

СПЕКТРАЛЬНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МИКРОПРИМЕСЕЙ В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ  
ДАВЛЕНИИ С НИЗКОЧАСТОТНЫМ БЕЗЭЛЕКТРОДНЫМ  
ДЕТЕКТОРОМ

В результате большой серии работ, проведенных в Ленинградском Университете, было показано, что ряд важных задач количественного спектрального анализа газовых смесей может быть решен, и что эмиссионная спектрометрия предоставляет в принципе весьма широкие возможности для анализа газов [1,2]. Однако дальнейшее практическое применение разработанных методов требовало преодоления ряда трудностей как методического, так и инструментального характера.

Основные методические трудности сводились к тому, что эмиссионный спектр электрического газового разряда состоит главным образом из линий и полос атомов и радикалов, возникающих при диссоциации молекул индивидуальных соединений. Поэтому эмиссионный спектр не дает сведений в большинстве случаев о природе молекул, вводимых в разряд. Кроме того, аналитическое излучение, используемое при определении какой-либо одной компоненты смеси, зависит от присутствия других, неопределенных компонент в значительной мере [3]. Все это усложняет зависимость между количественным составом газовой смеси и распределением интенсивностей в спектре излучения разряда. Операции, направленные на учет или подавление этих мешающих факторов, усложняют методику, но не всегда позволяют получать нужную точность определения [1,4].

Основные трудности инструментального характера сводились к тому, что спектрометрический анализ газов велся при пониженном давлении, и необходимые в этом случае приборы для поддержания вакуума, контроля и стабилизации давления были сложными, неудобными для автоматизации, а генераторы возбуждения разряда - энергоемкими и поэтому не имели достаточной возможности стабилизации выходного сигнала при различных условиях эксплуатации [5-7].

Применение в качестве источника света разряда с внешними электродами в потоке анализируемого газа при атмосферном давлении внесло существенное упрощение в аналитическую аппаратуру и позволило значительно повысить чувствительность анализа при определении микропримесей в инертных газах [8-14].

Применение портативного низкочастотного генератора для возбуждения разряда при атмосферном давлении в аргоне и гелии позволило не только резко сократить размеры и энергоемкость установки, но, что весьма важно для повышения чувствительности, позволило стабилизировать излучение разряда. Основной особенностью генератора [9, 15, 16] является возможность самовозбуждения разряда в инертных газах при атмосферном давлении без посторонних источников поджига, что обеспечивается благодаря применению высоковольтного резонансного трансформатора с ферритовым сердечником.

Дальнейшим развитием работ явилось применение хроматографического разделения компонент и химическая подготовка пробы перед ее спектрометрическим анализом [15-27].

Это позволило решить основные методические трудности при определении молекулярного состава многокомпонентных проб, позволило одновременно определять несколько компонент и создало благоприятные возможности для разработки конструкции спектрально-хроматографического газоанализатора.

Применительно к определению микропримесей галогенов, фосфора, серы паряду с оптическими электрогазоразрядными детекторами разрабатываются и используются плазменно-фотометрические детекторы [28-30]. Применительно к определению микропримесей инертных и постоянных газов из оптических детекторов используется только электрогазоразрядные. На основе применения одного из видов такого детектора в Ленинградском Университете авторами разработан спектрально-хроматографический газоанализатор примесей в аргоне и гелии "Оптика-І".

Среди опубликованных работ по эмиссионным электроразрядным детекторам встречаются различные способы возбуждения разряда: разряд на постоянном токе, искровой разряд, сверхвысокочастотный, радиочастотный, низкочастотный (в диапазоне генераторов звуковой частоты) разряд и разряд на промышленной частоте (50 или 60 Гц).

При выборе типа разряда необходимо выбирать оптимальный вариант, принимая во внимание требования нескольких факторов, влияющих на решение конкретных задач.

К таким факторам относятся, в первую очередь, условия включения детектора в конкретную хроматографическую схему, характер этой схемы. Так, при использовании газожидкостной хроматографии приходится учитывать влияние жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель. Имея конечную упругость паров, жидкую фазу при использовании универсальных неселективных высокочувствительных детекторов, каким является, например, гелиевый ионизационный детектор, создает постоянный фоновый сигнал нулевой линии. Флуктуации этого фона не позволяют полностью реализовать высокой чувствительности неселективных детекторов. В этом случае повышение чувствительности всей хроматографической схемы в целом может быть достигнуто при использовании избирательных детекторов, не реагирующих на мешающие компоненты.

В настоящее время кроме известных масс-спектрометрических и оптико-спектрометрических детекторов разработано много других, более простых и надежных селективных детекторов для определения галогенов, фосфора, серы. Однако в большинстве случаев эти детекторы рассчитаны только на одну компоненту, т.е. одноканальны. Поэтому относительно сложные спектрометрические детекторы могут найти применение только в том случае, когда требуется реализация высокой чувствительности одновременно на несколько компонент.

В этом случае используются несколько аналитических каналов спектра. Как уже указывалось, каждый канал должен быть селективен по отношению к мешающим компонентам как анализируемой пробы, так и газа-носителя. В ряде работ было установлено, что наилучшая селективность при установлении элементного состава пробы, а также наибольший линейный динамический диапазон детектора достигается в случае наиболее полной диссоциации газов в электрическом разряде. Обычно такие условия лучше выполняются в СВЧ источниках возбуждения спектра, чем в радиочастотных, но при удачной конструкции разрядной трубы [24] разница может и не быть.

Дальнейшие возможности повышения чувствительности спектрального детектирования связаны с использованием дифференци-

альных схем включения детекторов, которые при спектральном детектировании пока не применялись.

При использовании газоадсорбционной хроматографии, особенно при анализе инертных и постоянных газов на примеси, спектрометрические детекторы применяются главным образом вследствие высокой чувствительности по отношению к элементному составу пробы, и лишь в отдельных случаях - как селективные детекторы (например, при регистрации хроматографически неразделенных зон кислорода и аргона).

В наших работах [8-11, 15-17] было установлено, что наибольшая чувствительность при определении инертных и постоянных газов как микропримесей достигается при атмосферном давлении аргона или гелия (используемых в качестве газа-носителя). При определении микропримесей молекулярных газов наиболее устойчивыми и чувствительными спектрометрическими каналами являются полосы радикалов азота, водорода, кислорода, углерода: OH, CH, H, C и др. Для выделения этих полос из спектра могут быть использованы стеклянные светофильтры и портативный монохроматор с вогнутой дифракционной решеткой и фотоэлектрической регистрацией спектра, собранный по схеме нормального падения [9, 31] (рис. I).

Кроме некоторых рассмотренных выше условий хроматографического опыта при выборе частоты возбуждения разряда приходится учитывать также и ряд других факторов, определяющих пригодность детектора для широкого использования. Не рассматривая здесь детекторы с возбуждением на постоянном токе и на промышленной частоте 50 гц, которые не получили распространения, составим СВЧ, радиочастотные и низкочастотные детекторы.

Первые работы по спектрометрии СВЧ разряда относятся к 1949 году. Этот источник света использовался при исследовании эффекта Зеемана с целью повышения яркости спектра, уменьшения дошлировского уширения линий и уменьшения габаритных размеров по сравнению с радиочастотными источниками. В работе [32] при анализе газовых смесей проводилось сравнение с радиочастотным разрядом. Было отмечено увеличение яркости излучения разряда от 3 до 25 раз, в 5 раз - концентрационной чувствительности, а также уменьшение нагрева разрядной трубки с 300°С до 40°С.

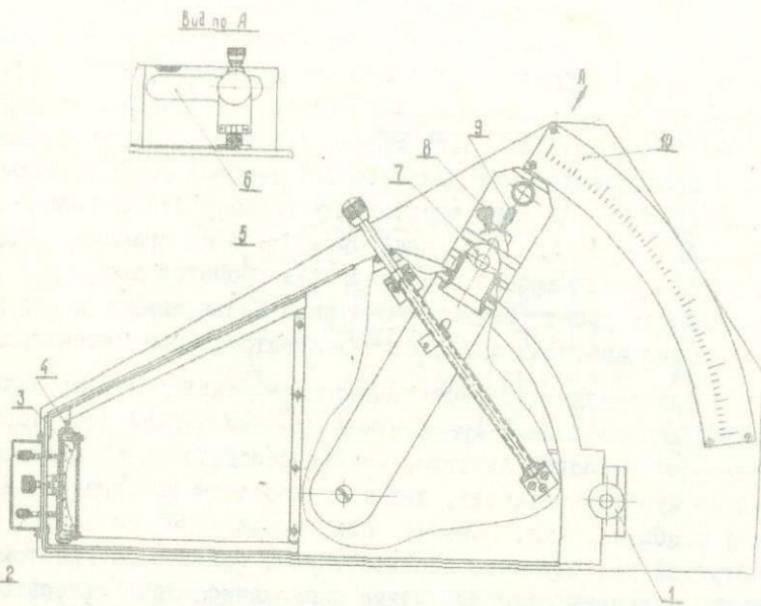


Рис. 1

Конструкция монохроматора с вогнутой дифракционной решеткой КИР-23 ( $R = 0,5$  м; 1200 штр/мм, производство ЛОМО). 1 - входная щель УФ-2; 2 - регулировочные винты, фиксирующие положение оправы решетки в сферическом шарнире; 3 - дифракционная решетка в оправе; 4 - фиксатор поворота решетки в оправе; 5 - рукоятка винтовой пары, поворачивающей ручаг с выходной щелью; 6 - подвижная шторка, передвигающаяся вместе с выходной щелью; 7 - выходная щель УФ-13; 8 - фиксатор разворота выходной щели; 9 - фокусировочное устройство выходной щели; 10 - шкала для ориентирования в спектре.

Несмотря на заметные преимущества этого источника света он долгое время не применялся в аналитической практике даже при изотопном анализе, где мог бы найти применение, например, для измерения относительной интенсивности компонент изотопической структуры, особенно при большой разнице в их интенсивности. Это можно объяснить сложностью изготовления и применения в производственных условиях СВЧ генераторов и волноводов, их высокой стоимостью, трудностями экранировки и защиты обслуживающего персонала. По-видимому, по той же причине, несмотря на успешное применение СВЧ разряда в хроматографии [20], ряд последующих работ [22-25, 28-30] имел целью замену этого источника более простыми эмиссионными спектральными детекторами.

Применение спектрометрических методов детектирования не является самоцелью. В сравнении с другими типами детекторов спектрометрический детектор должен обладать преимуществами как по чувствительности, так и по простоте конструкции и удобству использования. Поэтому пока техника СВЧ не станет более доступной для широкого использования, большее распространение смогут получить радиочастотные и низкочастотные генераторы возбуждения разряда. Для возбуждения разряда в инертных газах с внешними электродами при атмосферном давлении требуются высокие напряжения в десятки киловольт. Чтобы не применять громоздкие высоковольтные элементы схемы, разрядную трубку необходимо подключать к генератору через высоковольтный трансформатор с большим коэффициентом трансформации. Для уменьшения габаритных размеров трансформатора и напряжения зажигания разряда частота генератора должна быть высокой. Увеличение частоты ограничивается потерями в магнитопроводе сердечника трансформатора. Область 40-80 кГц является оптимальной. Схема однотактного генератора, приведенная в [9, 15], показана на рис. 2. Двухтактный вариант этой схемы приводится в [16].

Для обеспечения устойчивого возбуждения разряда при атмосферном давлении служит кварцевая проточная разрядная трубка торцевого типа с плоскопараллельным окном для выведения излучения разряда в направлении оси. По сравнению с другими детекторами, где излучение отбирается через боковую поверхность капилляра, яркость в направлении оси разряда значительно больше, и образование на боковой поверхности капилляра непрозрач-

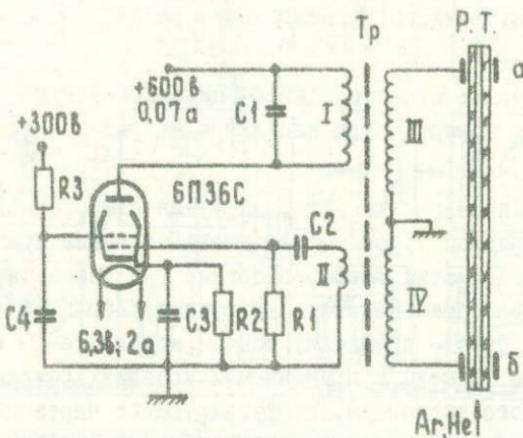


Рис.2

Принципиальная электрическая схема низкочастотного генератора для возбуждения разряда в аргоне и гелии при атмосферном давлении.  $C_1=0,02 \text{ мкФ}$ ,  $C_2=C_4=0,01 \text{ мкФ}$ ,  $C_3=1 \text{ мкФ}$ ,  $R_1=20 \text{ ком}$ ,  $R_2=110 \text{ ом}$ ,  $R_3=7,5 \text{ ком}$ , феррит НМС-3000, диаметр поперечного сечения 20 мм, длина магнитопровода 240 мм, обмотки: I - 50 витков, II - 10 витков ПЭВ-2,  $\varnothing 0,8 \text{ мм}$ , III и IV - по 2000 витков ПЭВ-2,  $\varnothing 0,1 \text{ мм}$ . Тр - трансформатор с ферритовым сердечником, Р.Т. капилляр разрядной трубки.

ногого налета не влияет на уровень рабочего сигнала, т.к. плоское окно остается прозрачным. Диаметры капилляра разрядной трубы: наружный - 5 мм, внутренний - не более 1 мм. При увеличении внутреннего диаметра шнур разряда становится неустойчивым.

Наружные электроды имеют цилиндрическую форму и располагаются над поверхностью капилляра на расстоянии 40 мм друг от друга.

Как показано в [15], диффузия атмосферных газов через кварц разрядной трубы может иметь значение при определении микропримесей этих газов, особенно при тонкостенных разрядных трубках. Для приведенной конструкции разрядной трубы, скорости потока газа - носителя, обычно используемой в хроматографии (несколько мл/сек), и применяемых условиях разряда концентрация атмосферного кислорода, диффундирующего через кварц, составляет величину, порядок которой  $10^{-8}\%$ . При условии, чтобы эта фоновая концентрация кислорода не превышала 1% от определяемой концентрации, предел определения кислорода составляет  $10^{-6}\%$ . Для анализа столь чистого газа требуется специальная тренировка установки в непрерывном потоке газа. Наименьшая концентрация кислорода, определенная нами при анализе гелия из стальных баллонов, была  $6 \cdot 10^{-5}\%$ . При этом интенсивности аналитического излучения в спектре позволяли определять меньшие концентрации.

Разработанный эмиссионный спектральный детектор применен в приборе "Оптика-Г", функциональная схема которого показана на рис.3. Как видно, прибор включает в себя: хроматографическую разделительную схему, эмиссионный спектральный детектор со стеклянными светофильтрами и низкочастотным генератором и газосмесительную схему с динамическим микродозатором шприцевого типа. Для изменения скорости дозирования электродвигатель дозатора (типа мотора Уоррена) питается от генератора ГЗ-33 в диапазоне частот 20-120 Гц. При изменении частоты питания пропорционально меняется скорость вращения синхронного электродвигателя, соединенного через винтовую передачу с поршнем шприца, из которого дозируется газ для составления газовых калибровочных смесей.

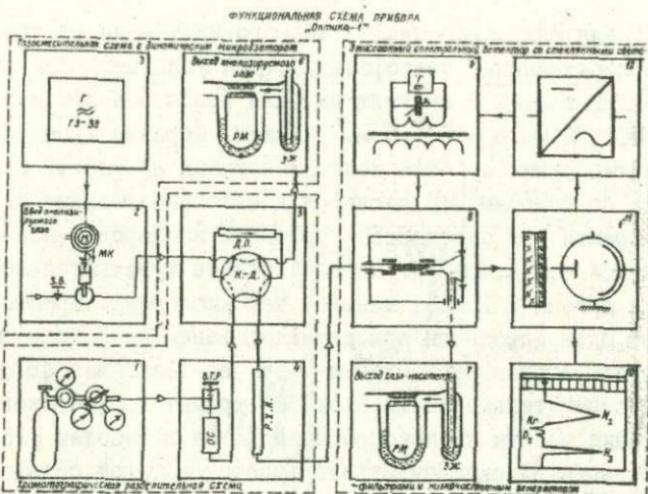


Рис.3

Функциональная схема спектрально-хроматографического газоанализатора микропримесей в аргоне и гелии "Оптика-І". I - баллон с газом-носителем аргоном или гелием высокой чистоты, редуктор давления газа ВР-09.2 - динамический микродозатор шприцевого типа с приводом от синхронного электродвигателя ДСД-2 через винт микрометра на поршень шприца. 3 - генератор частоты 20 - 120 гц для питания ДСД-2. 4 - ВТР-вентиль тонкой регулировки сильфонный, ОС - патрон с осушителем  $P_2O_5$ , РХК - разделительная хроматографическая колонка. 5 - К-Д - кран дозатор, имеющий два положения, отмеченные сплошной и пунктирной линиями, ДО - дозируемый объем, из которого проба включается в поток газа-носителя. 6 и 7 - ЗЖ - жидкостный затвор для предотвращения обратной диффузии атмосферных газов в направлении, противоположном газовому потоку, РМ - реометр жидкостный. 8 - разрядная трубка в камере защитной из органического стекла. 9 - низкочастотный генератор. 10 - электронный регистрирующий прибор ЭШВ-60М3. 11 - фотоэлемент Ф-4 и стеклянные светофильтры. 12 - выпрямитель и стабилизатор напряжения питания генератора и фотоэлемента.

Для выделения аналитического излучения из спектра применяются стеклянные светофильтры: для полосы OH 306 нм стекла ИКЗ 2 мм и УФС2 2 мм толщины; для полос NH 336 и 337 нм стекла УФС2 12 мм и БО6 1,6 мм толщины. Образец хроматограммы при детектировании по этим полосам показан на рис.4. При детектировании по полосам NH кислород дает отрицательные пики. В случае одновременного определения аргона и кислорода, последний определяется по полосе OH. По этой полосе чувствительность определения аргона в 10 раз меньше, чем кислорода. Криптон в гелии может быть определен при детектировании по полосе NH с такой же чувствительностью, как и азот, но в отличие от последнего дает отрицательные пики. Условия хроматографического опыта и описание работы на приборе приводятся в работах [15,16]. Для реализации высокой чувствительности, которой обладает спектральный детектор, необходимо использовать газ-носитель высокой чистоты. Однако и при использовании газов высокой чистоты, выпускаемых промышленностью в стальных баллонах, без дополнительной очистки получены следующие пределы обнаружения для примесей в аргоне и гелии:

|                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| водород в гелии.....   | $2 \cdot 10^{-5}\%$ |
| водород в аргоне.....  | $5 \cdot 10^{-5}\%$ |
| кислород в гелии.....  | $6 \cdot 10^{-5}\%$ |
| кислород в аргоне..... | $5 \cdot 10^{-4}\%$ |
| азот в гелии.....      | $5 \cdot 10^{-5}\%$ |
| азот в аргоне.....     | $10^{-4}\%$         |
| криптон в гелии.....   | $10^{-4}\%$         |

В качестве предела обнаружения принята концентрация определяемого вещества в газе-носителе, которая вызывает рабочий сигнал детектора, равный удвоенной величине сигнала шумов. Эти результаты лучше, чем полученные в работе [20] при определении примесей молекулярных газов с использованием СВЧ разряда в аргоне, где пределы обнаружения для водорода  $6 \cdot 10^{-3}\%$ , для кислорода -  $4 \cdot 10^{-3}\%$ .

На рис.5 приводятся спектрально-аналитические характеристики разряда при атмосферном давлении при использовании монохроматора для выделения аналитического излучения. Как видно, в логарифмическом масштабе характеристики линейны и имеют наклон, близкий к углу 45°. Аналогичный вид имеют калибровочные графи-

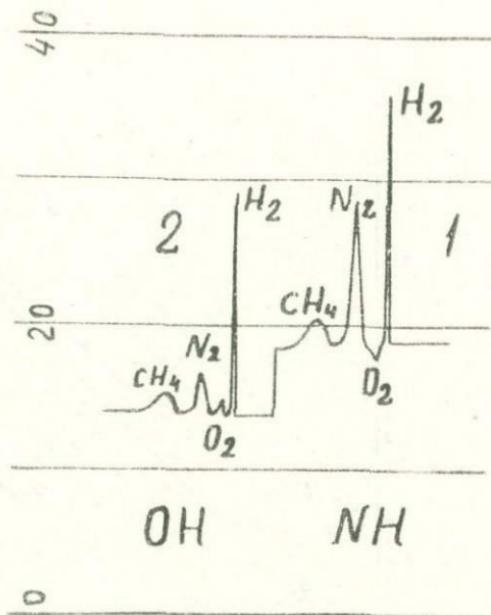


Рис.4

Хроматограмма пробы гелия при детектировании примесей по излучению, выделяемому стеклянными светофильтрами.

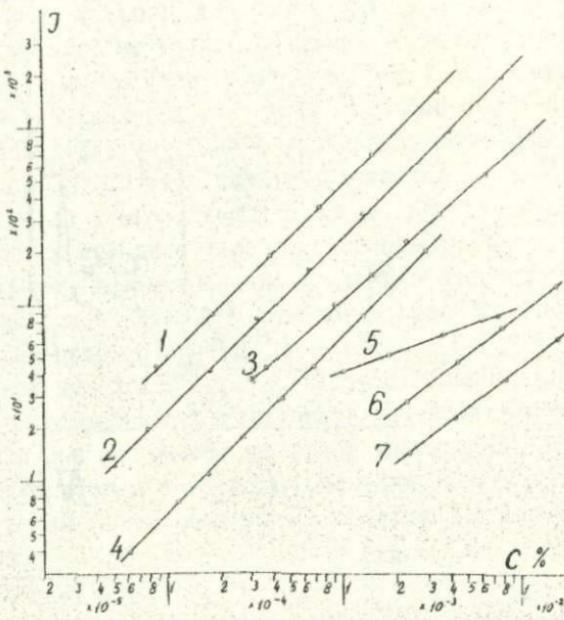


Рис.5

Зависимость интенсивности аналитического излучения от концентрации молекулярных примесей в гелии при разряде в потоке при атмосферном давлении: 1 - метан, Н 656 нм; 2 - водород, Н 656 нм; 3 - азот, Н - 357 нм; 4 - кислород, О 777 нм; 5 - пары воды, ОН 306 нм; 6 - двуокись углерода, О 777 нм; 7 - окись углерода, О 777 нм.

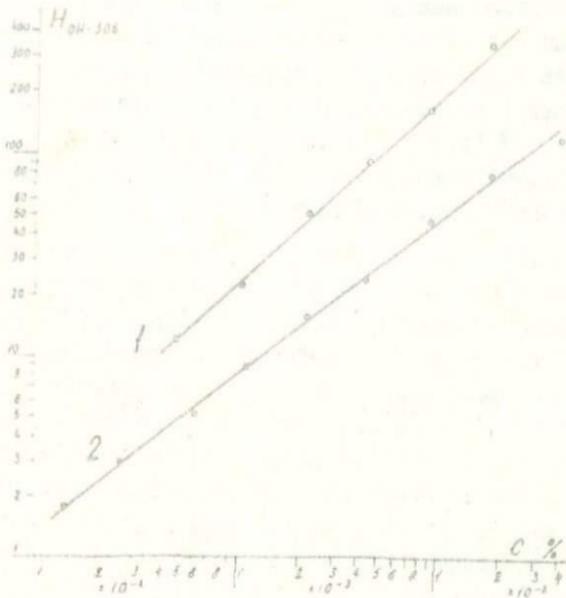


Рис.6

Зависимость высоты пика Н на хроматограмме от концентрации примесей в гелии: 1 - водород, 2 - кислород. Спектральное детектирование по интенсивности полосы радикала OH 306 нм.

ки для хроматографического анализа, приведенные на рис.6. Отклонение угла наклона графиков от  $45^{\circ}$  при логарифмическом масштабе вызвано отклонением от линейности характеристики спектрального детектора. Это отклонение увеличивается при возрастании общей концентрации молекулярных примесей в аргоне и гелии выше  $10^{-2}\%$  [15]. Приводимые в [14] графики для обнаружения молекулярных примесей в аргоне в СВЧ разряде в диапазоне  $10^{-3} - 10^{-4}\%$  объемных также линейны.

Приведенные данные показывают, что при определении примесей молекулярных газов в аргоне и гелии разработанный источник света с низкочастотным генератором для возбуждения разряда при атмосферном давлении имеет чувствительность равную или большую, чем у других спектрометрических источников, являясь при этом простым в изготовлении и удобным в применении для хроматографического анализа, т.к. разряд при атмосферном давлении в нем возбуждается без вспомогательных источников поджига. Можно надеяться, что разработанный спектральный детектор найдет применение при определении газов в различных материалах и будет использован при разработке стандартов на чистые газы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О.П.Бочкива, Е.Я.Шрейдер. Спектральный анализ газовых смесей. Л., Физматгиз, 1963.
2. А.Н.Зайдель. Основы спектрального анализа. Л., "Наука", 1965.
3. Л.Е.Гардашников. Зав.лаб., 34, № 9, 1079, 1968.
4. Л.Е.Гардашников. Авт.свид. № 200871. Бюлл.изобр. и тов. знаков, № 17, 1967.
5. С.М.Гуревич, М.М.Нероденко, А.Г.Повод, А.Ф.Тетервак, Е.А.Аснис, В.К.Гришин, В.Г.Фертиков. "Сварочное производство", № 3, 33, 1971.
6. В.В.Королев, В.Н.Гей. ЖС, 10, № 2, 343, 1969.
7. F.Emmott, R.E.Wilson, Talanta, 11, 1011, 1964.
8. О.П.Бочкива, Е.Я.Шрейдер. Вестник ЛГУ, № 16, 1956.
9. О.П.Бочкива, Л.Е.Гардашников, С.К.Михайлов, Ю.И.Туркин. Спектральное определение азота в аргоне и гелии в потоке газа при атмосферном давлении. Изд-во ЛДНТИ, 1968.
10. О.П.Бочкива, Л.Е.Гардашников. Зав.лаб., 35, № 8, 945, 1969.
11. Л.Е.Гардашников. Зав.лаб., 36, № 6, 688, 1970.
12. А.Я.Борисов, Л.Е.Гардашников, С.К.Михайлов, А.Ф.Васильев. Проектирование и изготовление установки для спектрального определения азота и паров воды в аргоне и гелии в потоке газа при атмосферном давлении - "Спектр-I". Конкурсные материалы № 163, изд. НТО Судпром, 1968.
13. H.Fay, P.H.Mohr, G.A.Cook, Anal. Chem., 34, 1258, 1962.
14. H.E.Taylor, J.H.Gibson and R.K.Skogerboe, Anal. Chem., 42, 876, 1970.
15. Л.Е.Гардашников. Спектрально-хроматографическое определение примесей в аргоне и гелии. Л., Изд-во ЛДНТИ, 1970.
16. О.П.Бочкива, Л.Е.Гардашников, Ю.И.Туркин. Эмиссионный спектрохроматограф для определения микропримесей молекулярных газов в аргоне и гелии. Изд-во ЛДНТИ, 1970.

- I7. О.П.Бочкива, Л.Е.Гардашников, С.К.Михайлов, Ю.И.Туркин.  
Спектрально-хроматографический анализ газовых смесей.  
Изд-во ЛДНТИ, 1969.
- I8. Л.А.Шапунов, Н.И.Парнюк, Т.В.Госеминская, Т.С.Куратова.  
Тезисы докладов У Всесоюзной конференции по газовой хро-  
матографии. Таллин, 1969.
- I9. Л.А.Шапунов, Н.И.Парнюк, Т.В.Гостеминская, Т.С.Куратова.  
Зав.лаб., 37, № 9, 1066, 1971.
20. A.J.McCormac, S.C.Tong and W.D.Cooke, Anal. Chem., 37,  
1470, 1965.
21. C.A.Bache and D.J.Lisk, Anal. Chem., 37, 1477, 1965.
22. R.S.Braman and A.Dynako, Anal. Chem., 40, 95, 1968.
23. Х.Камада, Н.Кокубун. "Бүнсэки қагаку", № 5, 575, 1968.
24. C.West, Anal. Chem., 42, 811, 1970.
25. B.R.Rao, Brennst.Ghem., 49, 8, 1968.
26. R.Dagnall, Talanta, 16, 797, 1969.
27. R.Dagnall, S.J.Pratt, T.S.West, D.R.Deans, Talanta,  
17, 1009, 1970.
28. S.S.Brody and J.E.Chaney, Journal of Gas Chrom., N 2,  
42, 1966.
29. B.Gutsche, R.Herrmann, Z. anal. Chem., 245, N 4,  
274, 1969.
30. W.L.Crider, N.P.Barkley, Anal. Chim. Acta, 47, N 2,  
237, 1969.
31. Л.Е.Гардашников, А.И.Сатурнов, Н.Н.Чамин. Сб. Научно-Тех-  
ническая конференция Лен.технолого.института им.Ленсовета,  
секция неорг. и физ.химии, 1969.
32. А.А.Вашман, Л.В.Липис, Н.А.Тетерина. Опт. и спектр.,  
6, 260, 1959.

В.Б.Пантелеев, М.Л.Петух, О.И.Путренко, Т.А.Янковская,  
А.А.Янковский

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Разрушение и перевод в состояние плазмы различных материалов под действием оптических квантовых генераторов (ОКГ или лазеров) делает перспективным использование этих приборов для атомного спектрального анализа. Для практического использования этого нового способа возбуждения атомных спектров необходимо изучение физических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с материалами.

В настоящей работе обобщены результаты исследований по лазерному спектральному анализу, выполненных в Институте Физики АН СССР. Исследования проводились с помощью твердотельных ОКГ, генерирующих в хаотическом, моноимпульсном, регулярном, квазистационарном режимах, а также ОКГ на органических соединениях с лазерной накачкой (жидкостных ОКГ).

При воздействии на образец излучения ОКГ с плотностью энергии выше  $10^6 \text{ вт}/\text{см}^2$  происходит взрывообразное поступление вещества в виде паров, капелек расплава и твердых частиц. Характер световой эрозии зависит от режима генерации ОКГ.

При резкой фокусировке излучения ОКГ в режиме свободной генерации на поверхности металлов образуются лунки с оплавленными стенками, чаще всего конической формы. Часть застышего металла остается в лунке и на ее краях, иногда образуя валик [1]. В случае регулярного и квазистационарного режимов генерации при резкой фокусировке излучения ОКГ на металлы также возникают конусообразные углубления, однако вследствие большей расходности излучения в этих режимах глубина лунок меньше, а диаметр больше, чем в случае хаотического режима (при одинаковой энергии генерации) [2]. Лунки с еще меньшим отношением диаметра к глубине возникают на металлах при воздействии излучения ОКГ в моноимпульсном режиме [3]. При воздействии на твердые материалы излучения жидкостных лазеров возникающие лунки похожи на поражения, полученные в случае квазистационарного режима ОКГ. Лунки, подобные возникающим на поверхности

металлов при воздействии излучения ОКГ, можно получать с помощью импульсных электрических локализованных разрядов. Вещество, выбрасываемое при лазерном воздействии, распределяется в пределах телесного угла, образующие которого являются как бы продолжением стенок лунки. Максимум плотности вещества, выброшенного в конденсированной фазе, располагается вдоль образующих этого угла [1].

Количество продуктов световой эрозии зависит как от условий лазерного воздействия на образец (от режима и энергии генерации, плотности излучения ОКГ, подводимой к зоне поражения, фокусировки излучения ОКГ с помощью оптических систем), так и от теплофизических свойств материалов. Наиболее точные данные по физическим свойствам материалов имеются для металлов. На основании существующих экспериментальных данных [1, 5-9, 12] можно предположить, что при воздействии лазерного излучения на металл основная масса продуктов эрозии представляет расплавленную fazу, т.е. энергия излучения ОКГ расходуется главным образом на плавление [10]. Согласно такому предположению, масса продуктов эрозии для различных материалов будет прямо пропорциональна доле поглощаемой лазерной энергии и обратно пропорциональна энергии, необходимой для плавления единицы массы вещества

[1, 8, 10]. Так как величина эрозии пропорциональна энергии генерации (при прочих постоянных условиях эксперимента), то, варьируя величину энергии генерации, можно получить заданную величину эрозии для исследуемого металла. Установление связи между массой продуктов эрозии и теплофизическими свойствами материалов имеет существенное значение для физического описания одного из важных процессов атомного спектрального анализа.

Следует также отметить, что в отличие от электрической эрозии количество вещества, выброшенное из образца при лазерном поражении, не зависит от давления окружающей атмосферы [8, 9].

Существенное значение для атомного спектрального анализа имеет химический состав продуктов лазерной эрозии. В целом химический состав вещества, выброшенного при световой эрозии, идентичен составу поражаемого образца [1, 10, 11]. В то же время в парообразной фазе продуктов эрозии в ряде случаев наблюдается повышенная концентрация отдельных химических элементов.

Например, в случае исследования медноцинковых сплавов и кремнистых латуней содержание цинка в парообразной фазе было примерно в 3 раза больше, чем в исходных сплавах. Однако, избирательность поступления цинка в пределах ошибок опыта была постоянной и не зависела от химического состава исследуемых сплавов. Поэтому при лазерном спектральном определении цинка для всех медных сплавов получался единый градуировочный график, т.е. влияния "третьих элементов" отсутствовали [I-4, IO, II].

При использовании ОКГ для возбуждения атомных спектров важное значение имеет излучение плазмы, выбрасываемой в виде струй при лазерном воздействии на образец. Взаимодействуя с окружающей атмосферой, эти струи формируют грибообразное плазменное облако, расширяющееся со скоростью в несколько сотен метров в секунду. В излучающем облаке плазмы можно различить две наиболее интенсивно светящиеся зоны: зону первичного свечения, находящуюся у самой поверхности образца и обусловленную взаимодействием излучения ОКГ с материалом пробы, и зону вторичного свечения, находящуюся на некотором расстоянии от поверхности и обусловленную взаимодействием плазменных струй с окружающей атмосферой. При атмосферном давлении зоны первичного и вторичного свечения близко расположены, иногда практически совпадают. С понижением давления окружающей атмосферы зона вторичного свечения (зона уплотнения) отделяется от поражаемой поверхности. Излучение ее вплоть до давления 100 мм рт.ст. составляет основную долю излучения облака плазмы и определяет характер спектра плазмы.

Максимальная скорость плазменных струй зависит от режима генерации излучения ОКГ, поражающего образец. Эта скорость для моноимпульсного и хаотического режимов достигает десятков км/сек, для регулярного режима - до 10 км/сек, для квазистационарного - 3-5 км/сек. Варьируя плотность энергии излучения ОКГ, поражающего образец, и давление окружающей атмосферы, можно изменять положение и величину светящихся зон. Положение зоны вторичного свечения и скорости плазменных струй при лазерном воздействии на материалы зависят от теплофизических свойств поражаемого материала. В случае металлов сильнее всего влияют температура плавления и коэффициент отражения излучения ОКГ от металла [9, 12].

Развитие облака плазмы при лазерном поражении материалов зависит от режима генерации ОКГ. При свободном и регулярном режимах генерации неодимового и рубинового ОКГ выброс плазмы происходит дискретно, основная масса вещества выбрасывается в виде расплавленных капелек и твердых частиц, доля паров мала. Для случая квазистационарного режима генерации и режима ОКГ на органических соединениях с ламповой накачкой характерно относительно спокойное поступление материала, хотя при этом также происходят отдельные взрывообразные выбросы вещества в виде струй. По-видимому, в этих режимах, а также в моноимпульсном режиме парообразная фаза составляет большую долю в поступившем веществе, чем в случае хаотического и регулярного режимов генерации.

Спектры лазерной плазмы отражают характерные особенности режимов генерации и строения облака плазмы. При одинаковой энергии генерации наиболее интенсивные спектры могут быть получены при использовании излучения ОКГ в моноимпульсном режиме. Интенсивность спектров в этих условиях примерно на порядок больше, чем в случае хаотического режима. Спектры, полученные в регулярном режиме генерации, по интенсивности соответствуют спектрам, полученным в хаотическом режиме. В квазистационарном режиме генерации твердотельных ОКГ, а также в случае использования ОКГ на органических соединениях (родамин 6Ж, ламповая накачка) интенсивность спектров плазмы меньше, чем в случае хаотической генерации.

При резкой фокусировке лазерного излучения на поверхности анализируемых образцов спектры возникающей плазмы во всех исследованных режимах отличались от спектров дуговых и искровых разрядов, применяемых в практике спектрального анализа, значительным уширением и реабсорбией спектральных линий (вылоть до появления линий поглощения) и наличием интенсивного сплошного фона.

Как уже указывалось, максимальная интенсивность спектральных линий наблюдается в зоне уплотнения [8,12]. Для линий с большей энергией возбуждения максимум интенсивности расположен ближе к поражаемой поверхности, для линий с низкими энергиями — дальше от поверхности. При давлении ниже 100 мм рт.ст. спектр лазерной плазмы определяется областью первично-го овещения у поверхности образца. Интенсивность излучения

спектральных линий плазмы, полученной с помощью ОКГ, и положение области максимальной интенсивности относительно поражаемой поверхности зависят от энергии излучения ОКГ, ее фокусировки на поверхности и давления окружающей атмосферы. При расположении фокуса линзы на некотором расстоянии над поверхностью образца интенсивность спектральных линий лазерной плазмы и расстояние зоны уплотнения от образца увеличиваются. В этих условиях, по-видимому, наблюдается "подогрев" плазмы [8]. Такой "подогрев" плазмы наблюдался не только в пичковых режимах генерации ОКГ, но и в квазистационарном режиме. Интенсивность спектральных линий лазерной плазмы и расстояние зоны уплотнения от образца увеличивается также при понижении давления окружающей атмосферы воздуха до 200 мм рт.ст. Указанные особенности положения зоны максимальной интенсивности важно учитывать при выборе условий освещения щели спектральных приборов излучением плазменного факела, полученного с помощью ОКГ.

По характеру излучения спектры лазерной плазмы напоминают спектры импульсных разрядов. В спектрах плазмы, полученной с помощью ОКГ, присутствуют линии с широким диапазоном условий возбуждения. Это связано с тем, что в лазерной плазме при наличии локального термодинамического равновесия наблюдается значительный временной и пространственный градиент температуры. Поэтому в разных участках плазмы и в разные периоды ее существования высвечиваются линии атомов и ионов с различными энергиями возбуждения: наряду с линиями двукратно ионизированных атомов алюминия, меди, углерода, свинца появляются молекулярные полосы окиси алюминия, циана, углерода.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в плазме, возникающей при воздействии лазерного излучения на твердые материалы, реализуются примерно такие же температуры, как в электрических разрядах. В частности, при воздействии на металлы сфокусированного излучения ОКГ в хаотическом режиме генерации температура образующейся плазмы достигает примерно 20000°К. Можно считать, что по условиям возбуждения лазерная плазма обеспечивает решение большинства задач эмиссионного спектрального анализа.

В случае использования ОКГ в пичковых режимах изменение величины энергии генерации и степени ее фокусировки на поверх-

ности образца мало изменяет уширение и реабсорбцию спектральных линий, а также относительную интенсивность линий и фона. Только с понижением давления атмосферы, окружающей образец, спектральные линии становятся узкими, уменьшается их реабсорбция, понижается интенсивность фона. Такие же спектры можно получить при атмосферном давлении с использованием квазистационарного режима генерации ОКГ, а также ОКГ на органических соединениях с ламповой накачкой. В случае этих режимов можно заметно влиять на характер спектра, изменения фокусировку лазерного излучения.

По интенсивности спектров и "жесткости" условий возбуждения плазма, полученная в пичковых режимах генерации ОКГ, имеет преимущества по сравнению с плазмой беспичковых режимов. Однако при атмосферном давлении в пичковых режимах получаются эмиссионные спектры низкого качества. Для получения спектров лазерной плазмы, удовлетворяющих требованиям качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа, можно применить пичковые режимы при пониженном давлении атмосферы, окружающей образец. Беспичковые режимы (квазистационарный режим и режим ОКГ на органических соединениях с ламповой накачкой) могут быть использованы при атмосферном давлении и некоторой расфокусировке излучения ОКГ.

В практических случаях следует учитывать надежность работы ОКГ в необходимых режимах генерации. В этом отношении следует отдать предпочтение режиму свободной генерации ОКГ.

Спектры собственного излучения лазерной плазмы мало интенсивны.

Поэтому спектральный анализ при использовании собственного излучения лазерной плазмы можно проводить, применяя светосильную спектральную аппаратуру и высокочувствительные методы регистрации спектров.

При лазерном поражении материалов в состояние плазмы превращается очень малая доля продуктов световой эрозии.

Дополнительное использование электрических разрядов позволяет увеличить интенсивность спектров анализируемого вещества в среднем на два порядка, что дает возможность использовать для регистрации спектров обычные серийные спектральные приборы

и делает лазерный анализ доступным любой спектральной лаборатории.

При лазерном спектральном анализе с дополнительным применением электрических разрядов роль ОКГ сводится к отбору пробы анализируемого образца и нанесению ее на электроды. Затем эта пробы испаряется в электрических разрядах. Испарение пробы происходит в соответствии с закономерностями испарения малого дозированного количества вещества [13,14].

Одним из существенных практических преимуществ спектрального анализа с лазерным отбором пробы является возможность получения обычных дуговых или искровых спектров пробы, которыми удобно пользоваться благодаря наличию стандартных атласов и таблиц.

Точность лазерного спектрального анализа определяется его воспроизводимостью и правильностью. Воспроизводимость или повторяемость результатов анализа отражает близость друг к другу параллельных определений и определяется величиной случайных ошибок анализа. Правильность анализа характеризуется отсутствием систематических ошибок, т.е. соответствием результатов анализа истинному значению концентрации.

Применение ОКГ для целей спектрального анализа в случае полного испарения отобранного вещества позволяет практически подавить влияние "третих" элементов, структуры сплавов, "обжига" и выполнять анализ без систематических ошибок [3-5,II,15,16].

При лазерном спектральном анализе ошибка воспроизводимости уменьшается с увеличением числа импульсов ОКГ, использованных для проведения анализа. Величина этой ошибки при дополнительном использовании электрических разрядов в случае получения спектров в результате многих лазерных импульсов приближается к ошибке воспроизводимости дуговых и искровых генераторов.

Ввиду малого количества вещества, используемого для спектрального анализа при лазерном отборе пробы, повышение чувствительности анализа приобретает первостепенное значение. Приемы повышения чувствительности в этом случае примерно те же, что и для других методов отбора пробы для спектрального анализа [18,19]. Во всех случаях анализа малого дозированного коли-

чества вещества прежде всего необходимо обеспечить чувствительность регистрации, достаточную для фиксирования спектральной линии и фона рядом с ней. Это достигается улучшением условий освещения щели спектрального прибора, применением чувствительных фотоматериалов и другими способами. В дальнейшем используются различные приемы, позволяющие повысить интенсивность линий по отношению к интенсивности фона. Это можно достичь, изменяя режим источника возбуждения спектров, использованного для сжигания дозированной пробы, применяя "носитель", используя закономерности изменения интенсивности спектральных линий в течение экспозиции или распределения интенсивности линий вдоль разрядного промежутка [13,14].

Наши исследования и литературные данные показывают, что чувствительность лазерного спектрального анализа соответствует чувствительности, достигаемой при использовании других источников возбуждения атомных спектров.

Спектральный анализ с лазерным отбором пробы удобно выполнить, используя лазеры, генерирующие импульсы с энергией порядка 0,1 дж и частотой несколько герц. При частоте импульсов 2 гц такой лазер в течение 50 сек позволит отобрать количество вещества, достаточное для определения в пробе примесей, присутствующих в концентрациях 0,01%. При спектральном анализе с лазерным отбором пробы в случае использования лазера с энергией генерации 0,1-0,3 дж и частотой 2 гц процесс отбора обычно не превышает 1 минуты, время сжигания отобранной пробы в дуге при токе 5-10 а составляет 10-20 сек, а в искре (ИГ-3) - 30-60 сек. При необходимости операции отбора и сжигания пробы можно совместить, и тогда общее время экспозиции будет равно времени сжигания пробы в электрическом разряде. Таким образом, скорость лазерного спектрального анализа может достигать скорости обычных методов спектрального анализа с использованием дуговых и искровых разрядов. Ограничение минимального количества вещества, необходимого для обнаружения химических элементов при спектральном анализе, накладывает ограничение и на локальность лазерного анализа. При определении химического состава малого количества вещества, отобранного с поверхности диаметром менее 0,01 мм, может оказаться недостаточной чувствительность спектрального анализа.

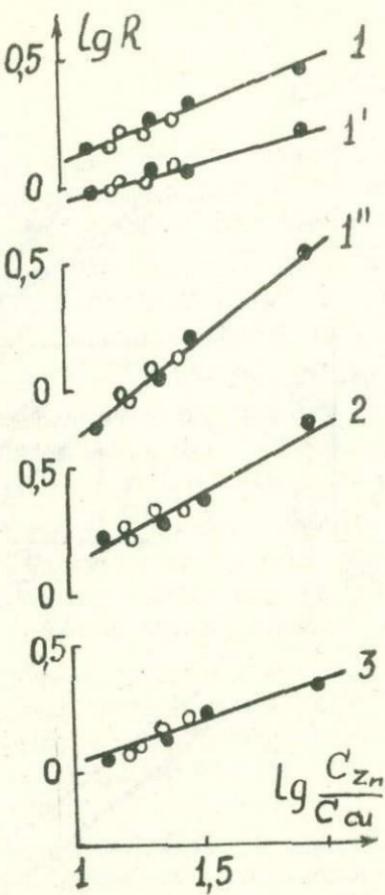


Рис. 1

радиировочные графики для определения цинка в двойных медноцинковых сплавах (черные кружки) и кремнистых латунах (белые кружки), полученные при использовании собственного излучения лазерной плазмы в хаотическом (I, I', I''), монопульсном (2) и квазистационарном (3) режимах генерации. Аналитические пары линий ZnI 330,3 нм - Cu 330,8 нм (I, 2, 3) и Zn II 255,8 нм - Cu II 254,4 нм (I', I''). Графики I и I'' получены при давлении 100 мм рт.ст., остальные - при атмосферном давлении.

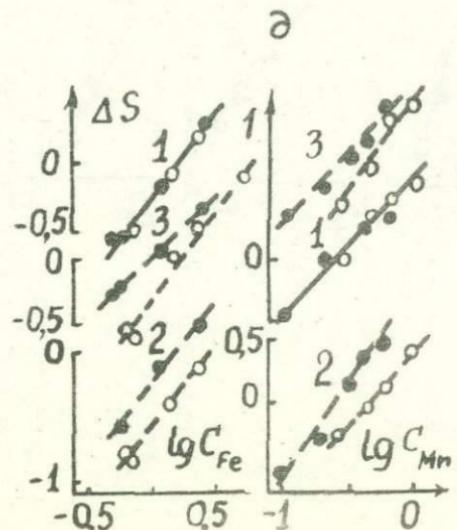
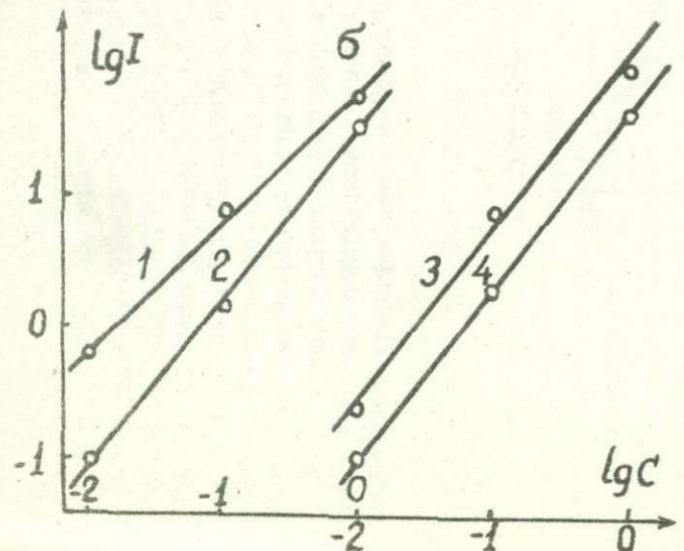
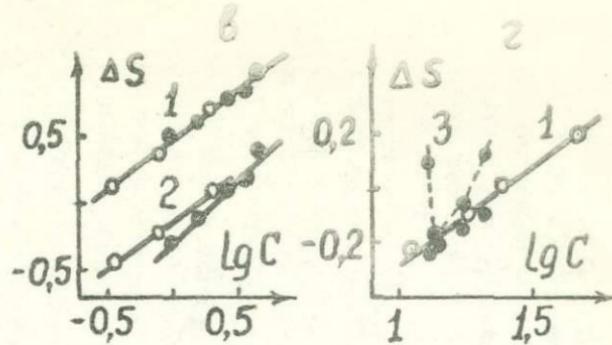
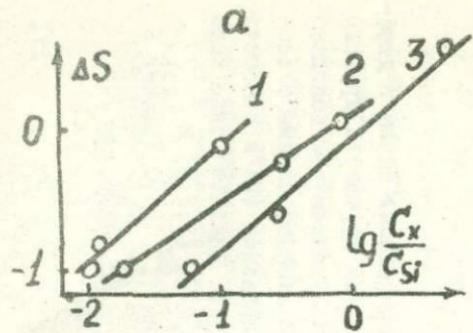


Рис.2

Градуировочные графики, полученные при лазерном отборе анализируемой пробы и сжигании ее в высоковольтной искре (а, г, д) и дуге переменного тока (б, в).

- а) определение основных компонентов осадочных пород: I -  $Mg\text{ II}$  279,5 нм -  $Si\text{ I}$  288,1 нм; 2 -  $Fe\text{ II}$  259,8 нм -  $Si\text{ I}$  251,9 нм; 3 -  $Ca\text{ II}$  317,9 нм -  $Si\text{ I}$  288,1 нм ( $x = Mg, Fe$  или  $Ca$ );
- б) определение малых примесей элементов в граните: I -  $V\text{ I}$  318,4 нм; 2 -  $Mn\text{ II}$  293,3 нм; 3 -  $Ti\text{ II}$  308,8 нм; 4 -  $Cr\text{ I}$  301,5 нм;
- в) определение кремния в чугунах (белые кружки - I8 комплект, черные - I9) по аналитической паре линий  $Si\text{ I}$  288,1 нм -  $Fe\text{ II}$  288,0 нм: I - ОКГ, 2 - высоковольтная искра;
- г) определение цинка в кремнистых латунях (белые кружки) и двойных медноцинковых сплавах (черные кружки); аналитическая пара  $Zn\text{ I}$  307,2 нм -  $Cu\text{ I}$  306,3 нм: I - ОКГ, 3 - контактно-искровой отбор;
- д) определение железа и марганца в сплавах ЖС-6 (белые кружки) по аналитическим парам линий  $Fe\text{ II}$  269,9 нм -  $Ni\text{ I}$  254,5 нм и  $Mn\text{ II}$  259,3 нм -  $Ni\text{ II}$  254,5 нм: I - ОКГ, 2 - высоковольтная искра, 3 - контактно-искровой отбор.

Изменяя энергию, фокусировку и экранировку излучения ОКГ, можно получить лунки с различными соотношением глубины и диаметра в соответствии с поставленной задачей лазерного спектрального анализа.

С помощью ОКГ можно без предварительной обработки проводить спектральный анализ различных материалов. Мы проводили исследования по разработке методик количественного лазерного спектрального анализа сталей, чугунов, сплавов на медной, никелевой и алюминиевой основах, минеральных образцов. Кроме того, мы анализировали с помощью ОКГ включения в керамике, медных сплавах, минералах, мелкие детали из полупроводниковых сплавов.

На рис.1 приведены градуировочные графики для определения цинка в медных сплавах, полученные в результате использования собственного излучения лазерной плазмы в различных режимах генерации ОКГ. На рис.2 представлены градуировочные графики, полученные при совместном использовании ОКГ и генераторов электрических дуговых и искровых разрядов, для минеральных проб и ряда сплавов. Характерная особенность лазерного анализа — практическое подавление влияния "третьих" элементов даже в тех случаях, когда эти влияния не устраняются другими методами, например, применением электроискрового отбора пробы.

Кроме твердотельных и жидкостных ОКГ для целей спектрального анализа можно применять также газовые лазеры. Лазеры на  $\text{CO}_2$  в непрерывном режиме генерации хорошо испаряют различные непроводящие материалы, в том числе стекло. Возникающая при этом плазма близка по условиям возбуждения спектров к пламенам [20]. В спектрах такой плазмы хорошо наблюдаются спектральные линии щелочных элементов и некоторые линии других элементов с низкими энергиями возбуждения. Металлы при воздействии излучения таких лазеров практически не испаряются вследствие высокого отражения излучения ОКГ с длиной волны 10,6 мкм. Понятно, более сильное испарение металлов будет происходить при воздействии на них излучения газовых лазеров в импульсных режимах генерации.

Таким образом, лазерный спектральный анализ имеет широкие перспективы. Создание надежных лазерных приборов для спектрального анализа послужит основным средством для его внедре-

ния в практику производственных и научно-исследовательских лабораторий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О.И.Путренко, А.А.Янковский. ЖПС, II, 617, 1969.
2. В.В.Жуковский, В.В.Пантелеев, А.А.Янковский. ЖПС; II, 13, 1969.
3. В.В.Пантелеев, А.А.Янковский. ЖПС, 8, 905, 1968.
4. В.В.Пантелеев, А.А.Янковский. ЖПС, 9, 923, 1968.
5. О.И.Путренко, А.А.Янковский. ЖПС, 15, 596, 1971.
6. С.И.Анисимов, Я.А.Имас, Г.С.Романов, Ю.В.Ходыко. "Действие излучения большой мощности на металлы", "Наука", М., 1970.
7. H.Klocke. Spectrochim. Acta., 24B, 263, 1969.
8. А.И.Корунчиков, А.А.Янковский. ЖПС, 7, 564, 1967.
9. А.И.Корунчиков, В.В.Пантелеев, О.И.Путренко, А.А.Янковский. ЖПС, 12, 819, 1970.
10. В.В.Пантелеев, А.А.Янковский. ЖПС, 3, 350, 1965.
11. В.В.Пантелеев, А.А.Янковский. ЖПС, 3, 96, 1965.
12. А.И.Корунчиков, А.А.Янковский. ЖПС, 5, 586, 1966.
13. К.Самадов. Автореферат канд.дисс., Душанбе, 1966.
14. А.Г.Нелюбовичкий. Автореферат канд.дисс., Минск, 1965.
15. В.В.Пантелеев, А.А.Янковский. Труды по химии и химической технологии (Горький), в. I, 232, 1970.
16. В.В.Пантелеев, М.Л.Петух, О.И.Путренко, А.А.Янковский. ЖПС, 13, 698, 1970.

17. В.В.Пантелейев, М.Л.Петух, О.И.Путренко, Т.А.Янковская, А.А.Янковский. Сб. "Использование ОКГ в современной технике и медицине", ДДНП, Л., 1971, стр. 30.
18. В.В.Пантелейев, М.Л.Петух, О.И.Путренко, Т.А.Янковская, А.А.Янковский. ЖНС, I2, II06, 1970.
19. Яманэ Цунако, Судзуки Ситару. J. Sp. Soc. Japan., 19, 147, 1970.
20. В.А.Ждановский, В.Н.Снопко. Тезисы докл. XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии, "Атомный спектральный анализ". Минск, 1971, стр.53.

ОПТИМАЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОЙ КРИВОЙ И ОЦЕНКА  
СЛУЧАЙНОЙ ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИЗА

Все аналитические методы являются косвенными методами измерений, т.е. для получения результата анализа — оценки концентрации определяемого элемента — необходимо либо построение калибровочной кривой на основании результатов отсчетов аналитического прибора по стандартным образцам (СО), либо применение аналитических выражений, в которые входят эмпирические (либо теоретически) оцениваемые параметры. Назовем эти выражения уравнениями калибровки метода анализа или аналитического прибора.

Обычно пренебрегают оценкой погрешности калибровки, и это является причиной очень распространенного мнения о высокой точности спектрального анализа, например, на квантотметрах или на атомно-абсорбционных спектрофотометрах, которые характеризуются высокой воспроизводимостью параллельных отсчетов. Опыт по выпуску стандартных образцов убеждает, что мнение о высокой точности анализа, как правило, ошибочно, если это мнение основано только на хорошей воспроизводимости параллельных результатов измерений и при этом не оценена погрешность калибровки прибора, включающая погрешности, обусловленные различием СО и проб. Это различие обычно пытаются свести к минимуму, ограничивая область вариаций состава и требуя идентичности состояния СО и проб. Однако на практике неучитываемое несоответствие СО и проб служит причиной существенных систематических ошибок анализа.

Этих ошибок можно было бы избежать, если применить математическое описание влияния на аналитический отсчет  $\hat{y}$  всех гипотетически возможных факторов  $j$  (фиксировемых на количественных или качественных уровнях  $x_j$ ) в виде многомерного полинома  $\eta(x, \delta)$  с конечным числом членов ряда Тейлора:

$$E(\hat{y}) = \eta(x, \delta) = \delta' f(x) =$$

$$= \left\| b_0 B_1 B_2 \dots B_{12} \dots B_{11} B_{22} \right\|^x \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{vmatrix} =$$

(I)

$$= b_0 + \sum_{j=1}^m b_j x_j + \sum_{j < k} b_{jk} x_j x_k + \sum_{j=1}^m b_{jj} x_j^2 + \dots$$

Здесь  $\underline{x}$  – вектор (матрица) переменных – известных функций от содержания всех влияющих элементов пробы  $C$  и от всех других влияющих фиксируемых факторов,  $\underline{b}$  – вектор параметров,  $f(\underline{x})$  – вектор известных функций от  $\underline{x}' = \|x_1, x_2, \dots, x_m\|$ . Знак  $\underline{\underline{}}(1)$  означает транспонирование матрицы.

В рамках настоящего сообщения мы ограничимся рассмотрением калибровочной кривой в виде одномерной регрессии I-го, 2-го или 3-го порядка:

$$E(y) = \eta(x, \underline{b}) = b_0 + b_1 x; \quad (2)$$

$$E(y) = \eta(x, \underline{b}) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2; \quad (2')$$

$$E(y) = \eta(x, \underline{b}) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3. \quad (2'')$$

Здесь  $x$  – известные функции концентрации  $C$  определяемой компоненты пробы, например,  $x = \underline{\underline{lg C}}$ .

Приняв, что калибровочная кривая аппроксимируется выражениями (2), (2') или (2''), мы предположили, что остальные члены ряда (I) равны нулю. Если эта гипотеза принята, то реальное значение всех не равных нулю членов разложения в ряд будет определять величину систематической ошибки калибровки. Способы ее минимизации будут рассмотрены в последующих сообщениях. Рассмотрим способы оценки погрешности калибровки, а затем перейдем к оценке погрешности и результатов анализа.

Случайные погрешности калибровки определяются:

- а) ошибками измерения отсчета  $\hat{y}_i^{co}$  по СС при калибровке с дисперсией  $D(\hat{y}_i^{co})$  ;  
 б) ошибками в оценке состава СО с дисперсией  $D(x_i^{co})$  ;  
 в) числом СО  $N$  в комплекте и набором содержаний определяемой компоненты в комплекте СС, т.е. планом эксперимента  $\mathcal{E}_N$ . Планом эксперимента  $\mathcal{E}_N$  называют [1,2] такую совокупность

$$\mathcal{E}_N = \left\{ \begin{matrix} P_1, \dots, P_i, \dots, P_n \\ x_1, \dots, x_i, \dots, x_n \end{matrix} \right\}, \quad (3)$$

где  $P_i = \frac{r_i}{N}$  — доля СО с составом, стоящим точке  $x_i$ , которую называют узком плана;  $r_i$  — число СО с одинаковым составом в узле плана  $x_i$ ; при этом  $\sum_{i=1}^n r_i = N$  и  $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ .

Отсчеты  $\hat{y}_i^{co}$  по комплекту СО образуют вектор-строку наблюдений  $\hat{y}^{co} = \|\hat{y}_1^{co} \hat{y}_2^{co} \dots \hat{y}_i^{co} \dots \hat{y}_n^{co}\|$ ;

которые могут быть неоднородными, то есть с разными дисперсиями. Тогда будет предполагать известной функцию эффективности эксперимента  $\lambda(x_i)$ , так что имеем

$$D(\hat{y}_i^{co}) = \frac{\sigma^2}{\lambda(x_i)r_i}, \quad (4)$$

откуда определим веса

$$\omega_i = D^{-1}(\hat{y}^{co}) = \lambda(x_i)r_i \sigma^{-2}. \quad (4')$$

Обычным способом калибровки является графическая аппроксимация калибровочной кривой по точкам, нанесенным на график. Этот способ зачастую вносит существенные погрешности в калибровку прибора, которые трудно учесть. Наименьшая ошибка аппроксимации кривой по точкам будет достигнута, если для оценок коэффициентов полиномов (2'), (2''), (3'') применить метод наименьших квадратов (МНК) с учетом весов [1,3]. Согласно теореме Гаусса-Маркова [3], с применением МНК будет получена нечувствительная к виду распределения оценка  $\hat{b}_i$  с наименьшей дисперсией  $D(\hat{b}_i)$ . из всех возможных. МНК незаслуженно редко применяется в анали-

тической практике. За оценки коэффициентов полиномов

$$\hat{\beta} = \|\hat{\beta}_0 \hat{\beta}_1 \dots \hat{\beta}_j \dots \hat{\beta}_m\|$$

по МНК [1] принимают

$$\hat{\beta} = \underline{M}^{-1}(\underline{\mathcal{E}}_N) \underline{Y}(\underline{\mathcal{E}}_N \hat{y}^{co}). \quad (5)$$

Здесь  $\underline{M}(\underline{\mathcal{E}}_N)$  — информационная матрица Фишера, элементы которой определяются соотношением:

$$\begin{aligned} \underline{M}(\underline{\mathcal{E}}_N) &= \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) f'(x_i) = \\ &= \sigma^{-2} N \sum_{i=1}^n p_i \lambda(x_i) f(x_i) f'(x_i) = \sigma^{-2} N \underline{A}(\underline{\mathcal{E}}_N), \end{aligned} \quad (6)$$

$\underline{A}(\underline{\mathcal{E}}_N)$  — нормированная матрица Фишера;

$$\begin{aligned} \underline{Y}(\underline{\mathcal{E}}_N, \hat{y}^{co}) &= \sum_{i=1}^n \omega_i y_i f(x_i) = \\ &= \sigma^{-2} N \sum_{i=1}^n p_i \lambda(x_i) y_i f(x_i). \end{aligned} \quad (7)$$

Для моделей (2'), (2'') и (2''') имеем соответственно

$$f'(x_i) = \| |x_i| \|, \quad (8')$$

$$f'(x_i) = \| |x_i \ x_i^2| \|, \quad (8'')$$

$$f'(x_i) = \| |x_i \ x_i^2 \ x_i^3| \|, \quad (8''')$$

дисперсии оценок коэффициентов полиномов рассчитывают как диагональные элементы обращенной информационной матрицы:

$$D(\hat{\beta}) = \underline{M}^{-1}(\underline{\mathcal{E}}_N) = \sigma^2 N^{-1} \underline{A}^{-1}(\underline{\mathcal{E}}_N). \quad (9)$$

Из выражений (5), (6) и (7) видно, что дисперсии оценок коэффициентов  $D(\hat{\beta})$  определяются величинами  $\sigma^2$ ,  $N$  и планом эксперимента  $\underline{\mathcal{E}}_N$ .

Существует теория, рассматривающая оптимальность планов эксперимента [1, 4, 5]. Воспользуемся некоторыми выводами этой теории применительно к рассматриваемой задаче получения калибровочной кривой в виде одномерной регрессии. Ранее было показано, что при получении уравнения калибровки в виде многомерной регрессии целесообразно использовать комплект CO, составленный по  $D$  или  $\underline{D}$  оптимальному плану [6]. Дисперсия оценок коэффициентов  $D(\underline{E}_N)$  будут минимальны, если план  $\underline{E}_N$  будет  $D$ -оптимальным.

В случае полиномов  $(2')$ ,  $(2'')$ ,  $(2''')$   $D$ -оптимальными планами будут [7]

$$\underline{E}_N^{(1)} = \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1,0 & 1,0 \end{Bmatrix}; \quad (IO')$$

$$\underline{E}_N^{(2)} = \begin{Bmatrix} 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1,0 & 0 & 1,0 \end{Bmatrix}; \quad (IO'')$$

$$\underline{E}_N^{(3)} = \begin{Bmatrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ -1,0 & -0,477 & 0,477 & 1,0 \end{Bmatrix}. \quad (IO''')$$

Здесь область изменения  $x$  положена без нарушения общности в интервале  $(-1,0, 1,0)$ .

Таким образом, оптимальное (в смысле наибольшей точности оценки коэффициентов  $\underline{E}_N$ ) расположение составов CO по оси концентраций будет, во-первых, равномерным по узлам плана. Во-вторых, узлы плана расположены согласно  $(IO')$  на краях интервала определяемых концентраций при линейной модели; при аппроксимации выпуклой или вогнутой параболой согласно  $(IO'')$  добавляется третий узел в середине интервала; при аппроксимации кривой 3-го порядка, например, при  $S$ -образной форме калибровочной кривой оптимально иметь четыре узла плана в точках, определяемых выражением  $(IO''')$ .

Если составы CO соответствуют планам  $\underline{E}_N^{(1)}$ ,  $\underline{E}_N^{(2)}$  или  $\underline{E}_N^{(3)}$  (а это совсем просто выполнить при синтезировании CO), то оценка коэффициентов полиномов  $(2')$ ,  $(2'')$  или  $(2''')$  и их дисперсионной матрицы может быть очень легко проведена без вычислительных машин, если воспользоваться операторами в виде матриц

$D(\underline{E}_N)$  и  $\underline{L}(\underline{E}_N)$ , которые были рассчитаны в работе [7].

Плану  $\mathcal{E}_N^{(1)}$  и модели (2') соответствуют

$$\underline{D}(\mathcal{E}_N^{(1)}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}; \quad \underline{\mathcal{L}}(\mathcal{E}_N^{(1)}) = \begin{vmatrix} 0,5 & 0,5 \\ -0,5 & 0,5 \end{vmatrix}. \quad (\text{II}')$$

Равные нулю недиагональные элементы матрицы  $\underline{D}(\mathcal{E}_N^{(1)})$  свидетельствуют, что ошибки оценки коэффициентов не коррелированы.

Плану  $\mathcal{E}_N^{(2)}$  и модели (2'') соответствуют

$$\underline{D}(\mathcal{E}_N^{(2)}) = \begin{vmatrix} 3,0 & 0 & -3,0 \\ 0 & 1,5 & 0 \\ -3,0 & 0 & 4,5 \end{vmatrix}; \quad \underline{\mathcal{L}}(\mathcal{E}_N^{(2)}) = \begin{vmatrix} 0 & 1,0 & 0 \\ -0,5 & 0 & 0,5 \\ 0,5 & -1,0 & 0,5 \end{vmatrix}. \quad (\text{II}'')$$

Плану  $\mathcal{E}_N^{(3)}$  и модели (2''') соответствуют

$$\underline{D}(\mathcal{E}_N^{(3)}) = \begin{vmatrix} 3,248 & 0 & -3,748 & 0 \\ 0 & 15,757 & 0 & 16,254 \\ -3,748 & 0 & 6,247 & 0 \\ 0 & -16,257 & 0 & 18,756 \end{vmatrix}; \quad (\text{III}''')$$

$$\underline{\mathcal{L}}(\mathcal{E}_N^{(3)}) = \begin{vmatrix} -0,1248 & 0,6248 & 0,6248 & -0,1248 \\ 0,1248 & -1,3978 & 1,3978 & -0,1248 \\ 0,6248 & -0,6248 & -0,6248 & 0,6248 \\ -0,6248 & 1,3978 & -1,3978 & 0,6248 \end{vmatrix}.$$

При условии, что во всех точках плана дисперсии постоянны и равны  $D(\hat{y}^{co}) = G_0^2$  (т.е.  $\lambda(x) = 1$ ), имеем [7] дисперсионную матрицу оценок коэффициентов полиномов:

$$\underline{D}(\hat{\underline{b}} \mathcal{E}_N) = \frac{G_0^2}{N} \underline{D}(\mathcal{E}_N), \quad (\text{I2})$$

а дисперсиями оценок  $\hat{\underline{b}}$  являются диагональные элементы матрицы  $\underline{D}(\mathcal{E}_N)$ , умноженные на  $\frac{G_0^2}{N}$ .

Оценки  $\hat{\underline{b}}$  получим [7] как произведение матриц

$$\hat{\underline{b}} = \underline{\mathcal{L}}(\mathcal{E}_N) \hat{\underline{y}}^{co}. \quad (\text{I3})$$

Например, измерения разности оптической плотности для альфа-лучистической линии и внутреннего стандарта на спектрограммах, проведенные с дисперсией  $\sigma_i^{co}$ , дали вектор отсчетов

$$\underline{y}^{co} = \begin{vmatrix} 0,25 \\ 0,50 \\ 1,50 \end{vmatrix} .$$

для трех СО, синтезированных согласно плану  $E_N^{(2)}$  ( $10''$ ). Надо получить калибровочную кривую в виде полинома  $(2'')$  и найти дисперсию оценок коэффициентов  $D(\hat{b})$ . Из выражений  $(II'')$  и  $(I2)$  имеем

$$D(\hat{b}, E_3^{(2)}) = \frac{\sigma_0^2}{3} \begin{vmatrix} 3,0 & 0 & -3,0 \\ 0 & 1,5 & 0 \\ -3,0 & 0 & 4,5 \end{vmatrix} ,$$

т.е.  $D(\hat{b}_0) = \sigma_0^2$ ;  $D(\hat{b}_1) = \frac{1}{2} \sigma_0^2$ ;  $D(\hat{b}_2) = \frac{3}{2} \sigma_0^2$   
и при этом оценки  $\hat{b}_0$  и  $\hat{b}_2$  отрицательно коррелированы.

Оценки коэффициентов  $\hat{b}$  согласно  $(I3)$  и  $(II'')$  будут

$$\begin{aligned} \hat{b} &= \begin{vmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1,0 & 0 \\ -0,5 & 0 & 0,5 \\ 0,5 & -1,0 & 0,5 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 0,25 \\ 0,50 \\ 1,00 \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} 0 \cdot 0,25 + 1,0 \cdot 0,50 + 0 \cdot 1,00 \\ -0,5 \cdot 0,25 + 0 \cdot 0,50 + 0,5 \cdot 1,00 \\ 0,5 \cdot 0,25 + (-1,0 \cdot 0,50) + 0,5 \cdot 1,00 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0,50 \\ 0,375 \\ 0,125 \end{vmatrix} . \end{aligned}$$

Калибровочная кривая в рассмотренном примере аппроксимируется параболой

$$y = 0,50 + 0,375x + 0,125x^2 .$$

Так же просто могут быть получены линейные  $(2')$  и кубические  $(2'')$  модели калибровочной кривой, если CO изготовлены по D-оптимальным планам  $E_N^{(1)}$   $(II')$  и  $E_N^{(2)}$   $(II'')$ .

Дисперсия ошибок в установлении состава CO  $D(x_i^{co})$  может быть учтена методом конфлюентного анализа [8-10] с применением ЭВМ. Здесь же отметим, что если величиной  $D(x_i^{co})$  нельзя пренебречь, то для расчета весов CO измерений  $y_i^{co}$  в

каждой точке плана  $x_i$  будет использоваться выражение

$$\omega_i = \left[ \sigma_0^2 + \left( \frac{d\eta(x, \hat{\beta})}{dx} \right)_{x=x_i}^2 D(x^{co}) \right]^{-1} \quad (14)$$

Для линейной модели (2'), полученной по плану эксперимента (IO'), наличие ошибок независимых переменных с равными дисперсиями  $D(x^{co})$  в обоих узлах плана не меняет оценок  $\hat{\beta}_0$  и  $\hat{\beta}_1$ , а дисперсионная матрица оценок  $\hat{\beta}$  становится такой:

$$D(\hat{\beta}) = \frac{\sigma_0^2 + \hat{\beta}_1^2 D(x^{co})}{N} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Если при тех же условиях полагать, что квадратичная (2'') и кубическая (2''') модели калибровочной кривой, полученные по планам (IO'') и (IO'''), не сильно отличаются от линейной (2'), т.е. коэффициенты  $\hat{\beta}_2$  и  $\hat{\beta}_3$  существенно меньше  $\hat{\beta}_1$ , то дисперсионные матрицы  $D(\hat{\beta})$  моделей (2'), (2'') и (2''') будут

$$D(\hat{\beta}) \approx \frac{\sigma_0^2 + \hat{\beta}_1^2 D(x^{co})}{N} D(\mathcal{E}_N), \quad (15)$$

где  $D(\mathcal{E}_N)$  операторы матрицы согласно (II'), (II'') или (II''').

Дисперсионные матрицы оценок коэффициентов полиномов позволяют [I] определить дисперсию рассчитанной величины  $\hat{y}(x, \hat{\beta})$ , так называемую дисперсию предсказания  $d(x)$ :

$$d(x) = d(\hat{y}(x, \hat{\beta})) = d[f'(x) \hat{\beta}] = f'(x) D(\hat{\beta}) f(x). \quad (16)$$

Из выражений (15) и (16) имеем, что для линейной модели (2') и  $D(\mathcal{E}_N)$  согласно (II')

$$\begin{aligned} d^{(1)}(x) &= \frac{\sigma_0^2 + \hat{\beta}_1^2 D(x^{co})}{N} \|x\| \|x\| \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ x \end{vmatrix} = \\ &= \frac{\sigma_0^2 + \hat{\beta}_1^2 D(x^{co})}{N} (1+x^2). \end{aligned} \quad (17)$$

Аналогично для квадратичной модели

$$d^{(2)}(x) \approx \frac{G_0^2 + \hat{b}_1^2 D(x^{co})}{N} \| \begin{pmatrix} x & x^2 \end{pmatrix} \| \begin{pmatrix} 3,0 & 0 & -3,0 \\ 0 & 1,5 & 0 \\ -3,0 & 0 & 4,5 \end{pmatrix} \| \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ x^2 \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{G_0^2 + \hat{b}_1^2 D(x^{co})}{N} (3,0 - 3,0x^2 + 1,5x^4 - 3,0x^2 + 4,5x^4) = (I7')$$

$$+ 4,5x^4) = \frac{3}{N} (G_0^2 + \hat{b}_1^2 D(x^{co})) (1 - 1,5x^2(1 - x^2)).$$

Легко видеть, что в узлах плана дисперсия предсказания максимальна и составляет соответственно для планов I-го и 2-го порядков  $\frac{2}{N} (G_0^2 + \hat{b}_1^2 D(x^{co}))$  и  $\frac{3}{N} (G_0^2 + \hat{b}_1^2 D(x^{co}))$ . Дисперсия предсказания очень быстро увеличивается за областью плана, т.е. при экстраполяции калибровочной кривой. Вывод и анализ выражения для  $d^{(3)}(x)$  при кубической модели (2'') представляем самостоятельно.

Анализ пробы заключается в оценке неизвестного состава по калибровочной кривой и отсчету по пробе  $\hat{y}^{np}$ . Для определения состава надо решить уравнение

$$\eta(x, \hat{b}) - \hat{y}^{np} = 0. \quad (I8)$$

Действительный корень этого уравнения  $\hat{x}^{np} = \varphi(c^{np})$  позволит определить искомую величину  $\hat{c}^{np}$ .

Решение уравнения (I8) может быть графическим, т.е. обычным способом используется калибровочная кривая, проведенная на графике. Наиболее высокая точность расчета  $\hat{x}^{np}$  будет получена при аналитических методах решения уравнения (B). При линейном полиноме  $\eta(x, \hat{b})$  это решение тривиально, при квадратичных и кубических моделях калибровочной кривой можно применить несложные способы хорд, касательных (способ Ньютона) или метод итераций [II, I2]. Аналитические методы обеспечивают近乎 небрежимо малую погрешность расчета  $\hat{x}^{np}$  и могут быть легко выполнены на клавишных вычислительных машинах.

Интересующая нас дисперсия  $D(\hat{c}^{np})$  связана с дисперсией  $D(c^{np})$  и определяется по правилам переноса ошибок

[3, I3] из соотношения

$$D(\hat{x}^{np}) = \left( \frac{dx}{dc} \Big|_{x=\hat{x}^{np}} \right)^2 D(\hat{c}^{np}) ; \quad (19)$$

т.к.  $E(y) = \eta(x, b)$ , то  $D(y) = \left[ \frac{d\eta(x, b)}{dx} \Big|_{x=\hat{x}^{np}} \right]^2 D(x) .$

$$(20)$$

Если при анализе пробы был получен отсчет  $\hat{y}^{np}$  с дисперсией  $D(\hat{y}^{np})$ , то величина  $D(y)$  в выражении (16) будет

$$D(y) = D(\hat{y}^{np}) + d(x) . \quad (21)$$

Из выражений (19), (20), (21) получим интересующую нам зависимость:

$$D(\hat{c}^{np}) \approx (D(\hat{y}^{np}) + d(x)) \left( \frac{d\eta(x, b)}{dx} \Big|_{x=\hat{x}^{np}} \cdot \frac{dx}{dc} \right)^{-2} . \quad (22)$$

В частных случаях применения линейных и квадратичных моделей (2') и (2''), полученных по комплектам СО согласно планам  $E_N^{(1)}$  (IO') и  $E_N^{(2)}$  (IO''), имеем на основании (22), (17) и (17') соответственно:

$$D(\hat{c}^{np}) \approx [D(\hat{y}^{np}) + \frac{c_0^2 + b_1^2 D(x^{co})}{N} (1+x^2)] b_1^{-2} \left( \frac{dx}{dc} \right)^{-2} , \quad (22')$$

$$D(\hat{c}^{np}) \approx [D(\hat{y}^{np}) + 3 \frac{c_0^2 + b_1^2 D(x^{co})}{N} (1-1,5x^2(1-x^2))] b_1^{-2} \left( \frac{dx}{dc} \right)^{-2} . \quad (22'')$$

Аналогично получается выражение для  $D(c^{np})$  при кубической модели калибровочной кривой.

Выражения (22), (22'), (22'') позволяют определить дисперсию или доверительные интервалы каждого результата анализа.

Из этих выражений также можно, например, вывести требования к максимально допустимой величине  $D(x^{\circ})$  в каждом узле плана комплекта СО, если задать остальные величины, входящие в эти выражения.

Строгая оценка дисперсии или доверительных интервалов важна при метрологических исследованиях, в частности, при выпуске стандартных образцов. Для практических целей обычного анализа вполне допустимо упростить эти выражения.

Например, при логарифмической шкале концентраций ( $x = M \lg c + K$ , где  $M$  - масштабирующий множитель) имеем  $\frac{dx}{dc} = 0,43 M c^{-1}$ . Приняв значения дисперсии калибровки за ее значение в узлах плана и положив соответственно  $N = 2$  и  $N = 3$  в выражениях (22') и (22''), имеем:

$$D(c^{\circ}) \approx [D(\hat{y}^{\circ p}) + D(\hat{y}^{\circ o}) + \hat{b}_1 D(x^{\circ o})] \left( \frac{c}{0,43 \hat{b}_1 M} \right)^2.$$

Выражение в квадратных скобках приближенно равно  $3G_0^2$ , если предположить, что выполняется соотношение

$$D(\hat{y}^{\circ p}) \approx D(y^{\circ o}) = \hat{b}_1 D(x^{\circ o}) \approx G_0^2.$$

Поэтому коэффициент вариации будет равен

$$V = \frac{\sqrt{D(c^{\circ p})}}{c} \cdot 100\% \approx \frac{G_0 \cdot 100}{0,43 \hat{b}_1 M} \sqrt{3} \% \approx 4 \frac{G_0}{\hat{b}_1 M} \cdot 100\% (23)$$

Это выражение рекомендуется применять для оценок коэффициента вариации результатов спектрального анализа взамен известного [14] выражения

$$V = 2,3 \frac{G_0}{\hat{b}_1 M} \cdot 100\%,$$

выведенного без учета погрешности калибровочной кривой.

В качестве еще одного примера применения полученных выражений разберем задачу об оценке предела обнаружения примесей в пробе. Под пределом обнаружения [15] будем понимать такое значение концентрации примеси в пробе

$$C_{min}^{np} = t_p \sqrt{D(C^{np})},$$

которое с заданной доверительной вероятностью  $P$  приводит к отклонению статистической гипотезы  $H_0 : C^{np} = 0$  ( $t_p$  - квантиль распределения Стьюдента). Могут быть две ситуации: либо оценка отсчета по холостой пробе  $\hat{y}_{kol}$  производится непосредственно с помощью холостой пробы, достаточно чистой по определяемой примеси; либо оценка отсчета холостой пробы  $\hat{y}_{kol}$  производится экстраполяцией калибровочной кривой до значения  $C = 0$ .

В первой ситуации имеем

$$C_{min}^{np} = \frac{t_p}{\hat{b}_1 M} \sqrt{D(\hat{y}^{np}) + D(\hat{y}^{kol})}, \quad (24)$$

положив в выражении (22'), что

$$G_o^2 = D(\hat{y}^{kol}), D(x^{co}) = 0 \text{ и } x = M(C - C^o),$$

где  $M$  - масштабирующий множитель;  $C^o M$  - начало координат по оси  $x$ . Полагая, что  $D(\hat{y}^{np}) \approx D(\hat{y}^{kol}) \approx G_o^2$ , имеем

$$C_{min}^{np} \approx \frac{t_p G_o}{\hat{b}_1 M} \sqrt{2}.$$

Это выражение наиболее удобно для оценок предела обнаружения.

Во второй ситуации из (22') при  $x = M(C - C^o)$  получим

$$C_{min}^{np} = \frac{t_p}{\hat{b}_1 M} \sqrt{D(\hat{y}^{np}) + \frac{G_o^2 + \hat{b}_1^2 D(x^{co})}{N} (1-x^2)}. \quad (26)$$

По-прежнему полагая, что  $D(\hat{y}^{np}) \approx \hat{b}_1^2 D(x^{co}) \approx G_o^2$ , имеем

$$C_{min}^{np} \approx \frac{t_p G_o}{\hat{b}_1 M} \sqrt{1 + \frac{2}{N} (1-x^2)}. \quad (27)$$

Выражения (26) и (27) пригодны для оценки предела обнаружения и при методе добавок, если положить  $x = M(C^{kol} - C^o)$

( $\hat{C}^{exp}$  – оценка концентрации определяемой примеси в холостой пробе по методу добавок) и заменить  $D(\hat{Y}^{\prime\prime})$  на  $D(\hat{Y}^o)$ . Здесь необходимо подчеркнуть, что для оценки погрешности при применении метода добавок необходимо априорное знание оценки величины отсчета  $\hat{Y}_0$  при отсутствии примеси в пробе ( $C = 0$ ) и значение дисперсии  $D(\hat{Y}^o)$ .

Перечень практических приложений выражений (22') и (22'') может быть продолжен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.В.Федоров. Теория оптимального эксперимента, "Наука", М., 1971.
2. В.В.Федоров, И.С.Дубова. Методы построения оптимальных планов регрессионных экспериментов, Препринт № 4 ЛСМ, изд.МГУ, 1968.
3. Д.Худсон. Статистика для физиков. Дж.Малви. Статистические методы обработки экспериментальных данных. У.К.Гамilton. Метод наименьших квадратов и проверка линейных гипотез, М., "Мир", 1970.
4. J.Kiefer. J. Roy. Statist.Soc., B 21, 272, 1959.
5. Т.И.Голикова, Н.Г.Микешина. Свойства D-оптимальных планов и методы их построения. В сб. Новые идеи в планировании эксперимента, "Наука", 1969.
6. Н.А.Макулов. Приложение теории эксперимента к задачам спектрального анализа. Материалы УП Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1971.
7. И.С.Дубова, Т.В.Птиладзе, В.В.Федоров. Таблицы оптимальных планов I (непрерывные D-оптимальные планы), Препринт № 16 ЛСМ, Изд. МГУ, 1970.
8. Н.П.Клепиков, С.Н.Соколов. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия, М., "Наука", 1964.

9. В.В.Федоров. Анализ экспериментов при наличии ошибок в определении контролируемых переменных, Препринт № 2 ЛСМ, Изд. МГУ, 1968.
10. Л.С.Николаева. Программа по регрессионному и конфлюентному анализу (ЭЦВМ "БЭСМ-ЗМ"), препринт № 9 ЛСМ, Изд. МГУ, 1969.
11. Р.С.Гутер, Б.В.Овчинский. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта, М., "Наука", 1970.
12. Р.С.Гутер, П.Т.Резниковский. Программирование и вычислительная математика. Выпуск второй, М., "Наука", 1971.
13. Е.С.Вентцель. Теория вероятностей, М., "Наука", 1969.
14. С.Л.Мандельштам. Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, М., 1946.
15. Спектральный анализ чистых веществ, под редакцией Х.И.Зильберштейна, Изд. "Химия", 1971.

Н.А.Макулов, В.А.Славный, Ю.Н.Кузнецов

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ  
СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Точность и чувствительность спектрального анализа ограничивается влиянием на результаты измерений многих мешающих непредсказуемых факторов. Их действие приводит к тому, что связь между результатом измерения (отсчетом) и концентрацией определяемого элемента в пробе оказывается неоднозначной: при повторных анализах одной и той же пробы получаются с той или иной вероятностью различные значения отсчетов и, наоборот, один и тот же отсчет может получаться при различных концентрациях определяемого элемента. Вследствие этого по величине отсчета нельзя определить точное значение концентрации, а возможны лишь вероятностные оценки, учитывающие статистический характер связи между отсчетом и концентрацией. Естественно ожидать, что чем больше сведений о характере этой связи используется при оценке, тем точнее будет оценка. Однако на практике, как правило, эти априорные сведения известны далеко не полностью. Поэтому возникает вопрос, насколько эта неполнота отражается на качестве оценки. Ниже мы рассмотрим некоторые простейшие способы оценок, в различной мере требующие знания закона распределения ошибок, и сопоставим эффективность этих способов.

Математически связь между отсчетом и концентрацией можно представить следующим образом. Обозначим математическое ожидание отсчета  $X$  при концентрации  $C$  через  $a$ . Тогда можно записать:

$$X = a + \xi , \quad (1)$$

$$a = f(C) , \quad (2)$$

где  $\xi$  - случайная величина с математическим ожиданием, равным нулю, характеризующаяся функцией плотности распределения вероятностей  $p(\xi/a)$ ;  $f(C)$  - некоторая вполне определенная функция, в аналитической практике иногда называемая аналитиче-

ской функцией  $I/$ . Таким образом, задача определения концентрации сводится к оценке величины  $\alpha$  по полученному значению отсчета (или отсчетов, если выполняется несколько параллельных измерений) и к последующему определению концентрации с помощью аналитической функции. Способы оценки математического ожидания  $\alpha$  по результатам измерений мы и рассмотрим.

Используются оценки двух типов: точечные и доверительные (или интервальные). При точечных оценках указывают лишь единственное значение искомого параметра (например, за его оценку принимают выборочное среднее или выборочную медиану и т.д.). Однако в аналитической практике они могут иметь лишь ограниченное применение, так как они не содержат сведений о точности каждой конкретной оценки. Более предпочтительны интервальные оценки, когда указывают доверительный интервал, в котором с известной и достаточно высокой доверительной вероятностью заключено истинное значение параметра, соответствующее результатам измерений. В дальнейшем мы ограничимся лишь интервальными оценками.

I. Рассмотрим, прежде всего, наиболее благоприятный случай оценки, когда функция распределения  $p(\{/\alpha)$  полностью известна. Тогда вероятность  $P(\{\leq \{ \leq \}_{2})$  того, что в результате измерения величина  $\{$  примет значение между  $\{_{1}$  и  $\{_{2}$ , равна

$$P(\{_{1} \leq \{ \leq \}_{2}) = \int_{\{_{1}} p(\{/\alpha) d\{ = P_{12}. \quad (3)$$

Но неравенство  $\{_{1} \leq \{ \leq \}_{2} \Leftrightarrow X - \alpha \leq \{ \leq \}_{2}$  эквивалентно неравенству  $X - \{_{2} \leq \alpha \leq X - \{_{1}$ . Следовательно, можно утверждать, что

$$P(X - \{_{2} = \alpha_{1} \leq \alpha \leq \alpha_{2} = X - \{_{1}) = P_{12}. \quad (4)$$

I/ Следует отметить, что обычно эта функция определяется экспериментально по ограниченному числу измерений и поэтому известна неточно. Мы эти погрешности учитывать не будем.

Выражение (4) определяет двусторонний доверительный интервал  $(\alpha_1, \alpha_2)$  для величины  $a$ , соответствующий полученному значению отсчета  $X$ , при доверительной вероятности  $P_{12}$ . Заметим, что значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  не должны зависеть от  $a$ , это выполняется при условии, что функция  $P(\{a\})$  одинакова для всех  $a$ , т.е. что  $P(\{a\}) = P(\{\})$ .

Пусть случайная величина  $\{$  подчиняется нормальному распределению с дисперсией  $\sigma^2$  и пусть выполняется  $n$  параллельных измерений. Тогда нижняя  $\alpha_1$  и верхняя  $\alpha_2$  односторонние доверительные границы при доверительной вероятности  $P$  равны

$$\alpha_{1,2} = \bar{X} \mp \Delta_H , \quad (5)$$

где  $\bar{X}$  - выборочное среднее, равное

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i ; \quad (6)$$

величина  $\Delta_H$  равна

$$\Delta_H = \frac{U_P \sigma}{\sqrt{n}} , \quad (7)$$

где  $U_P$  - квантиль стандартизованного нормального распределения для вероятности  $P$ . Следовательно, неравенства  $\alpha \geq \alpha_1$  и  $\alpha \leq \alpha_2$  выполняются с доверительной вероятностью  $P$ , а неравенство  $\alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_2$  - с вероятностью  $2P-1$ . Некоторые часто применяемые значения  $U_P$ ,  $P$  и  $2P-1$  приведены в таблице I.

Таблица I

Квантили  $U_P$  и соответствующие им односторонние  $P$  и двусторонние  $2P-1$  доверительные вероятности

| $U_P$  | 1,000 | 2,000 | 3,000  | 1,281 | 1,645 | 1,960 | 2,326 |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| $P$    | 0,841 | 0,977 | 0,9987 | 0,900 | 0,95  | 0,975 | 0,99  |
| $2P-1$ | 0,683 | 0,954 | 0,9973 | 0,80  | 0,90  | 0,95  | 0,98  |

2. Пусть теперь нам известно, что ошибки распределены по нормальному закону, но не известна дисперсия  $\sigma^2$ . Тогда величина  $t = \frac{\bar{X} - \alpha}{S/\sqrt{n}}$  подчиняется  $t$ -распределению Стьюдента. Здесь  $S^2$  — выборочная дисперсия, равная

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 . \quad (8)$$

Те же рассуждения, что и в предыдущем случае, приводят к доверительным границам  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , равным

$$\alpha_{1,2} = \bar{X} \mp \Delta_t , \quad (9)$$

где

$$\Delta_t = \frac{t_p S}{\sqrt{n}} . \quad (10)$$

Величина  $t_p$  зависит от выбранной доверительной вероятности  $P$  и от числа степеней свободы, равного  $n-1$ , и находится из таблиц.

Эффективность этого способа оценки по сравнению со случаем известной дисперсии можно характеризовать отношением доверительных интервалов, получаемых, в среднем, тем и другим способом при одной и той же доверительной вероятности. Для этого достаточно найти отношение  $(\Delta_t / \Delta_H)$ , равное

$$\left( \frac{\Delta_t}{\Delta_H} \right) = \frac{t_p}{U_p} \frac{S}{\sigma} , \quad (II)$$

где  $\bar{S}$  — математическое ожидание выборочного стандартного отклонения  $S$ . Поскольку величина  $Z_{n-1} = (n-1)S^2/6^2$  подчиняется  $\chi_{n-1}^2$ -распределению с  $n-1$  степенями свободы, то величина  $\bar{S}/\sigma$  равна:

$$\frac{\bar{S}}{\sigma} = \left( \frac{Z_{n-1}}{n-1} \right)^{1/2} = \frac{1}{(n-1)^{1/2}} \int_0^\infty Z_{n-1}^{1/2} P(Z_{n-1}) dZ_{n-1} , \quad (II)$$

где  $P(Z_{n-1})$  — функция распределения  $\chi_{n-1}^2$ . Результаты вычислений величины  $\bar{S}/\sigma$  при различных значениях  $n$  и соответствующие значения отношения  $(\Delta_t / \Delta_H)$  при трех значениях доверительной вероятности  $P$  приведены в таблице 2.

Таблица 2

Относительная эффективность оценки нормально распределенной величины при известной и неизвестной дисперсии

| $n$ | $\bar{S}/\sigma$ | $(\Delta_t/\Delta_n)$ |          |           | $n$ | $\bar{S}/\sigma$ | $(\Delta_t/\Delta_n)$ |          |           |
|-----|------------------|-----------------------|----------|-----------|-----|------------------|-----------------------|----------|-----------|
|     |                  | $P=0,90$              | $P=0,95$ | $P=0,975$ |     |                  | $P=0,90$              | $P=0,95$ | $P=0,975$ |
| 2   | 0,798            | 1,916                 | 3,062    | 5,171     | 9   | 0,969            | 1,056                 | 1,096    | 1,140     |
| 3   | 0,886            | 1,304                 | 1,573    | 1,945     | 10  | 0,972            | 1,049                 | 1,084    | 1,122     |
| 4   | 0,921            | 1,177                 | 1,318    | 1,496     | 15  | 0,982            | 1,031                 | 1,051    | 1,075     |
| 5   | 0,940            | 1,124                 | 1,218    | 1,331     | 20  | 0,987            | 1,022                 | 1,037    | 1,053     |
| 6   | 0,951            | 1,096                 | 1,165    | 1,248     | 30  | 0,991            | 1,014                 | 1,024    | 1,034     |
| 7   | 0,959            | 1,078                 | 1,133    | 1,197     | 40  | 0,993            | 1,010                 | 1,017    | 1,025     |
| 8   | 0,965            | 1,065                 | 1,111    | 1,164     | 50  | 0,994            | 1,008                 | 1,013    | 1,019     |

Из таблицы видно, что, как и следовало ожидать, величина  $(\Delta_t/\Delta_n)$  во всех случаях больше единицы, в соответствии с тем, что при оценке по  $t$ -распределению мы используем меньше априорных сведений о распределении ошибок. Вместе с тем, величина  $(\Delta_t/\Delta_n)$  при увеличении  $n$  довольно быстро стремится к единице, поскольку  $t$ -распределение при больших  $n$  приближается к нормальному, и это происходит тем быстрее, чем меньше доверительная вероятность  $P$ . В частности, при выбранных значениях  $P$  величина  $(\Delta_t/\Delta_n)$  отличается от единицы не более, чем на 20%, при  $n = 4 + 7$  и выше.

3. До сих пор мы считали, что вид функции распределения ошибок известен, и, в частности, рассмотрели случай нормального распределения. Однако на практике закон распределения очень редко точно известен. Действительно, чтобы установить его экспериментально, требуется очень большое число наблюдений, в особенности тогда, когда нас интересуют оценки с большой доверительной вероятностью, так как в этом случае требуется знание "крыльев" распределения. Более того, методы математической статистики в лучшем случае позволяют лишь утверждать, что результаты измерений не противоречат выдвинутой гипотезе о виде распределения,

но не могут доказать, что распределение именно то, а не иное (см., например, [1]). Поэтому точное знание закона распределения возможно лишь при наличии определенных физических оснований. Например, в спектральном анализе такая ситуация может иметь место, если ошибки полностью определяются дробовым эффектом фототока, либо при фотографической регистрации зернистой структурой фотэмulsionий. Тогда можно было бы принять нормальный закон распределения ошибок. Однако обычно нормальным распределением пользуются без должных на то оснований, а это, естественно, приводят к ошибочным выводам. Например, Х. Кайзер [2] пишет, что "нормальное распределение — не нормальный случай в химическом анализе" и что совершенно неправильно приписывать односторонней  $ZG$ -границе доверительную вероятность  $P = 99,86\%$ ; вместо этого значения, по его мнению, можно ожидать в большинстве случаев лишь значение 95%. И он выражает сожаление, что ранее в течение 15 лет безоговорочно принимал нормальное распределение.

Из сказанного ясно, что важное значение имеют способы оценок, которые не требуют знания закона распределения, тем более, что если бы и удалось по большому числу наблюдений установить этот закон, то нет никаких гарантий, что он сохранится и в дальнейшем, поскольку роль различных мешающих факторов изменяется со временем.

Один из таких способов состоит в применении неравенства Чебышева, указывающего минимально возможную доверительную вероятность для двустороннего доверительного интервала:

$$P(\bar{X} - \Delta_{4,\delta} \leq \alpha \leq \bar{X} + \Delta_{4,\delta}) \geq 1 - \frac{\sigma^2}{\Delta_{4,\delta}^2/n}. \quad (13)$$

Неравенство Чебышева дает очень завышенные оценки, в особенности при больших  $P$ , т.е. мало эффективно. Например, если в действительности выполняется нормальный закон распределения, то

$\Delta_{4,\delta}/\Delta_n = 1,74$  при  $P = 0,95$ , а уже при  $P = 0,975 -$

$\Delta_{4,1}/\Delta_n = 2,28$ . Если известно, что распределение симметрично и имеет лишь один максимум, то имеет место более склонное неравенство и доверительный интервал оказывается в 1,5 раза меньше, чем по неравенству Чебышева. Однако и в этом случае эффектив-

ность оценки остается невысокой. Кроме того, оценки по этим неравенствам требуют знания величины  $\sigma$ , но, во-первых, ее определение трудоемко, а, во-вторых, она может изменяться со временем.

4. Если не известен ни закон распределения ошибок, ни его параметры, то оценку можно производить, используя методы непараметрической статистики. Одна из простейших непараметрических способов оценки состоит в том, что за нижнюю (верхнюю) доверительную границу для математического ожидания случайной величины принимают минимальное (максимальное) значение отсчета, полученное в серии из  $n$  параллельных измерений. Найдем доверительную вероятность такой оценки при единственном предположении о характере распределения ошибок, а именно, будем считать, что математическое ожидание совпадает с медианой распределения.

Вероятность того, что отсчет примет значение больше (меньше) медианы, равна, по определению медианы,  $1/2$ . Вероятность того, что все  $n$  независимых отсчетов примут значения больше (меньше) медианы, равна  $(1/2)^n$ . А это означает, что

$$P(X_{\min} \leq a) = P(X_{\max} \geq a) = P = 1 - (1/2)^n. \quad (14)$$

Большина  $X_{\max} - X_{\min}$  называется размахом выборки и определяет, в нашем случае, доверительный интервал, в котором с доверительной вероятностью  $2P - 1$  заключено математическое ожидание  $a$ .

Заметим, что, в отличие от неравенства Чебышева, выражение (14) дает точное значение вероятности  $P$ , независимо от фактического распределения ошибок. Особенность такой оценки состоит также в том, что доверительная вероятность полностью определяется числом параллельных измерений  $n$ . Увеличение величины  $P$  возможно лишь за счет увеличения объема выборки  $n$ .

Сопоставим описанный непараметрический способ оценки с рассмотренными выше для случая, когда в действительности выполняется нормальное распределение, хотя при оценке мы считаем, что это нам не известно. Для этого воспользуемся табличными значениями математического ожидания  $X_{\max} - X_{\min}$  размаха выборки из нормальной совокупности (3) и сравним их с величинами

$2\Delta_n$  и  $2\Delta_t$ , вычисленными при тех же доверительных вероятностях  $P$  и для тех же  $n$ . Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Относительная эффективность непараметрической оценки нормально распределенной случайной величины

| $n$ | $P$     | $\bar{X}_{\max} - \bar{X}_{\min}$ | $\frac{\bar{X}_{\max} - \bar{X}_{\min}}{2\Delta_n}$ | $\frac{\bar{X}_{\max} - \bar{X}_{\min}}{2\Delta_t}$ |
|-----|---------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 2   | 0,75    | 1,128                             | 1,18                                                | 1,00                                                |
| 3   | 0,875   | 1,692                             | 1,27                                                | 1,03                                                |
| 4   | 0,9375  | 2,059                             | 1,34                                                | 1,06                                                |
| 5   | 0,96875 | 2,326                             | 1,40                                                | 1,08                                                |
| 6   | 0,98438 | 2,534                             | 1,44                                                | 1,10                                                |
| 7   | 0,99219 | 2,704                             | 1,48                                                | 1,12                                                |
| 8   | 0,99609 | 2,847                             | 1,51                                                | 1,14                                                |
| 9   | 0,99805 | 2,970                             | 1,54                                                | 1,15                                                |
| 10  | 0,99902 | 3,078                             | 1,57                                                | 1,16                                                |
| 15  | 0,99997 | 3,472                             | 1,67                                                | 1,22                                                |

Из таблицы видно, что хотя эффективность непараметрической оценки и хуже по сравнению со способом, основанным на полном знании функции распределения, включая ее параметры, она практически совпадает с эффективностью оценки, основанной на применении  $t$ -распределения: даже при  $n = 15$ , когда вероятность  $P$  достаточно большая, разница составляет лишь 22%.

5. В предыдущем случае по результатам измерений случайной величины оценивалось ее математическое ожидание. Представляет интерес другая задача — оценка математического ожидания разности двух случайных величин. В спектральном анализе она возникает, например, когда математическое ожидание отсчета "холосного опыта" не известно заранее из-за изменения условий анализа, в частности, степени загрязнения электродов и реактивов. Чтобы исключить эти влияния, каждый раз измеряют не только ис-

следуемую, но и "холостую" пробу. Рассмотрим простой непараметрический способ оценки, применимый в этом случае.

Пусть получены отсчеты  $X_1, X_2, \dots, X_m$  для "холостой" и  $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$  для исследуемой пробы. Если функции распределения величин  $X$  и  $Y$  одинаковы (за исключением математического ожидания), то значения  $Y_i - a$ , где  $a$  — математическое ожидание разности  $Y - X$ , и значения  $X_k$  можно рассматривать как значения одной и той же случайной величины. Нетрудно убедиться, что

$$P(Y_{\min} - a \geq X_{\max}) = \frac{m!n!}{(m+n)!}. \quad (15)$$

Действительно, число всех возможных вариантов последовательного расположения значений  $X_k$  и  $Y_i - a$  равно  $(m+n)!$ , а число случаев, удовлетворяющих неравенству в левой части выражения (15), равно  $m!n!$ . Из (15) следует, что

$$P(a \geq Y_{\min} - X_{\max}) = P(a \leq Y_{\max} - X) = 1 - \frac{m!n!}{(m+n)!}. \quad (16)$$

Чтобы сопоставить этот способ оценки с рассмотренными выше, заметим, что доверительный интервал в этом случае равен сумме размахов выборок из  $m$  и из  $n$  измерений. Будем, как и прежде, считать, что фактическое распределение помехи — нормальное, и для численных оценок положим  $m=n$ . Тогда для сопоставления эффективности различных способов оценки достаточно сравнить математическое ожидание размаха выборки объема  $n$ , равное  $X_{\max} - X_{\min}$ , с  $\Delta_H$  и  $\Delta_t$ , вычисленными для тех же доверительных вероятностей. Результаты сравнения для нескольких значений  $n$  приведены в таблице 4.

Таблица 4  
Относительная эффективность непараметрической оценки  
разности нормально распределенных величин

| $n$ | $P$    | $X_{\max} - X_{\min}$ | $\frac{X_{\max} - X_{\min}}{\Delta_H}$ | $\frac{X_{\max} - X_{\min}}{\Delta_t}$ |
|-----|--------|-----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 2   | 0,833  | 1,128                 | 1,16                                   | 1,01                                   |
| 3   | 0,950  | 1,692                 | 1,25                                   | 1,03                                   |
| 4   | 0,986  | 2,059                 | 1,33                                   | 1,05                                   |
| 5   | 0,9960 | 2,326                 | 1,38                                   | 1,08                                   |

Из таблицы видно, что эффективность этого способа оценки практически не отличается от эффективности оценки по  $t$ -распределению.

Таким образом, непараметрические оценки достаточно эффективны по сравнению с оценками, использующими знание функции распределения ошибок. В тех же случаях, когда распределение не известно, непараметрические оценки заведомо более предпочтительны по сравнению с оценками, основанными на предположении о нормальном распределении, так как в последнем случае фактическая доверительная вероятность оценок будет отличаться от предполагаемой, в то время как при непараметрических оценках доверительная вероятность известна точно. Немаловажным достоинством непараметрических оценок является также простота нахождения доверительных интервалов. По этим причинам непараметрические способы оценок заслуживают, на наш взгляд, самого пристального внимания.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.В.Налимов. Теория эксперимента. Изд-во "Наука", М., 1971.
2. H.Kaiser. Anal. Chem., 42, 26A, 1970.
3. Л.Н.Большев, Н.В.Смирнов. Таблицы математической статистики. Вычислительный центр АН СССР, М., 1968.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Б.И.СТЕПАНОВ, А.Н.РУБИНОВ, В.А.МОСТОВНИКОВ.<br>"Оптические квантовые генераторы на органических соединениях и их применения в спектроскопии" .....         | 3   |
| С.Э.ФРИШ. "Роль атомно-атомных и атомно-молекулярных столкновений в процессах возбуждения и ионизации газов" .....                                         | 21  |
| В.Е.ЗУЕВ, С.Д.ТВОРСКИЙ, В.В.ФОМИН. "Некоторые вопросы теории уширения спектральных линий и формирования контура полос поглощения" .....                    | 41  |
| Я.С.БОБОВИЧ. "Резонансные эффекты комбинационного рассеяния" .....                                                                                         | 67  |
| М.И.СУЩИНСКИЙ. "Явление ВКР и его аномалии"                                                                                                                | 85  |
| М.С.СОСКИН. "Спектроскопическое исследование твердых тел с помощью вынужденного излучения" .....                                                           | 107 |
| Л.А.ГРИБОВ. "О возможности полной автоматизации исследования строения и свойств многоатомной молекулы по ее колебательным спектрам" .....                  | 121 |
| Р.Г.ЖБАНКОВ, В.П.КОМАР, М.Е.КОЛОСОВА,<br>В.А.КУЛАКОВ, Н.В.ИВАНОВА, С.П.ФИРСОВ,<br>В.М.АНДРИАНОВ. "Колебательные спектры и<br>строение углеводородов" ..... | 131 |

|                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| А.В.ИОГАНСЕН. "Интенсивности в инфракрасных спектрах и межмолекулярные взаимодействия в жидкостях" .....                                                                                                       | 167 |
| А.Ф.ПРИХОТЬКО, О.С.ПАЛОМОВА, М.Л.ПУША,<br>Л.И.ЩАНСКИЙ, В.С.ОСТРОВСКИЙ. "Поглощение<br>света кристаллическим кислородом в области<br>$13000-42000 \text{ см}^{-1}$ " .....                                      | 195 |
| А.К.РУСАНОВ, Я.Д.РАЙХАУМ, С.К.КАЛИНИН,<br>О.В.ФАЛЬКОВА. "Современные методы спектраль-<br>ного анализа в геологии и геохимии" .....                                                                            | 203 |
| Ю.Н.КУЗНЕЦОВ, И.А.КУЗОВЛЕВ, В.Л.САБАТОВСКАЯ,<br>О.А.СВЕРДЛИНА. "Некоторые проблемы спект-<br>рального анализа материалов и изделий полу-<br>проводниковой электронной техники" .....                           | 219 |
| Н.В.БУЯНОВ, А.А.ПЕТРОВ, С.А.СКОТНИКОВ,<br>Р.Б.ШУБИНА. "Спектроскопические методы оп-<br>ределения газов в металлах" .....                                                                                      | 237 |
| О.П.БОЧКОВА, Л.Е.ГАРДАШНИКС, Ю.И.ТУРКИН.<br>"Спектрально-хроматографическое определение<br>микропримесей в инертных газах при атмосфер-<br>ном давлении с низкочастотным безэлектрод-<br>ным детектором" ..... | 247 |
| В.В.ПАНТЕЛЕЕВ, М.Л.ПЕТУХ, О.И.ПУТРЕНКО,<br>Т.А.ЯНКОВСКАЯ, А.А.ЯНКОВСКИЙ. "Спектральный<br>анализ с применением оптических квантовых<br>генераторов" .....                                                      | 263 |
| Н.А.МАКУЛОВ. "Оптимальное построение калиб-<br>ровочной кривой и оценка случайной погреш-<br>ности анализа" .....                                                                                              | 277 |
| ЗИР                                                                                                                                                                                                            |     |

Стр.

Н.А.МАКУЛОВ, В.А.СЛАВНЫЙ, Ю.Н.КУЗНЕЦОВ.

"Статистическая интерпретация результатов  
спектроаналитических измерений" .....

291



ПРИКЛАДНАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ

СБОРНИК  
ОБЗОРНЫХ ДОКЛАДОВ 17 ВСЕСОЮЗНОГО СЪЕЗДА  
ПО СПЕКТРОСКОПИИ

(Минск, 5-9 июля 1971 г.)

Редактор М.Л.Петух.

Тех. редактор Л.В.Шибцикай.

Корректор О.И.Путренко.

|                   |                    |                 |
|-------------------|--------------------|-----------------|
| АТ 12317          | Подписано к печати | Сдано в печать  |
| Формат 60x84 1/16 | 25/XI-73           | 16/I-74         |
| Уч.-изд.л. 12,5   | Бумага тип № I     | Печ.лист. 19    |
| Цена 1 р. 06 к.   | Заказ № 69         | Усл.печ.л. 17,6 |
|                   |                    | Тираж 700       |

Отпечатано на ротапринте ИФ АН БССР  
Минск, Ленинский пр., 70

1130