

Бугера—Ламберта—Бера законом: $I(v) = I_0(v) \exp \times [-k(v)cd]$, где $k(v)$ — показатель поглощения, характеризующий поглощающее вещество, c — концентрация поглощающего вещества в растворе ($c=1$ для чистого вещества), d — толщина поглощающего слоя вещества (кюветы), $I_0(v) = \beta I_0(v)$, $I_0(v)$ — интенсивность излучения, падающего на кювету (перпендикулярно к её окнам), β — коэф. пропускания самой кюветы, учитывающий потери на отражение от окон кюветы. Обычно ИК-спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от ν (или λ) величин, характеризующих только поглощающее вещество: коэф. пропускания

$$T(v) = \frac{I(v)}{I_0(v)},$$

коэф. поглощения

$$A(v) = \frac{I_0'(v) - I(v)}{I_0'(v)} = 1 - T(v),$$

оптич. плотности

$$D(v) = \ln \frac{I_0'(v)}{I(v)} = \ln \frac{1}{T(v)} = k(v)cd,$$

и показателя поглощения

$$k(v) = \frac{D(v)}{cd}.$$

Величина $D(v)$ линейно связана с $k(v)$ и c , потому её обычно используют при количеств. анализе по спектрам поглощения. На практике закон Бугера — Ламберта — Бера также выражают в виде: $I(v) = I_0'(v) 10^{-\varepsilon(v)cd}$, где $\varepsilon(v) = 0,434 k(v)$ — показатель ослабления. В этом случае

$$D(v) = \lg \frac{I_0'(v)}{I(v)} = \varepsilon(v)cd.$$

Закон Бугера — Ламберта — Бера справедлив при невысокой интенсивности потока падающего излучения, т. е. в том случае, когда населённость осн. уровня энергии меняется незначительно и $T(v)$ не зависит от величины $I_0(v)$. Кроме того, пучок монохроматич. излучения, проходящего через кювету, должен быть параллельным, а молекулы поглощать излучение независимо друг от друга (т. е. $k(v)$ не должно зависеть от c). Последнее допущение позволяет обобщить этот закон на случай смеси из неск. поглощающих веществ: $I(v) = I_0'(v) 10^{-D(v)}$, где $D(v) = \sum_j D_j(v) = \sum_j \varepsilon_j(v)c_j d$ — сумма

оптич. плотностей отд. компонентов смеси. Это соотношение лежит в основе количеств. абсорбц. молекулярного спектрального анализа (однако в нек-рых реальных смесях оно не выполняется).

Определение $T(v)$ и соответственно $A(v)$ и $D(v)$ сводится к независимому последовательному измерению

величин $I(v)$ и $I_0(v)$ и последующему определению $I(v)/I_0(v) = \beta T(v)$. Для получения величины β разработан ряд методов. Двухлучевые спектрофотометры непосредственно регистрируют отношение $I(v)/I_0(v)$.

Осн. параметры ИК-спектра поглощения — число полос поглощения, их положение (определяемое ν или λ в максимуме поглощения), ширина и форма полос, величина поглощения в максимуме. Они определяются хим. составом и структурой молекул поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, темп-ры, давления, природы растворителя (в случае растворов) и др. ИК-спектры газообразных веществ при низких давлениях, полученные с помощью спектрометров высокой разрешающей силы, имеют характерную колебательно-вращат. структуру (рис. 2) с большим числом узких вращат. линий (см. Молекулярные спектры). Ширина отд. компонентов вращат.

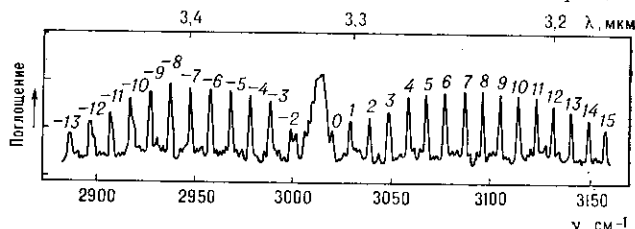
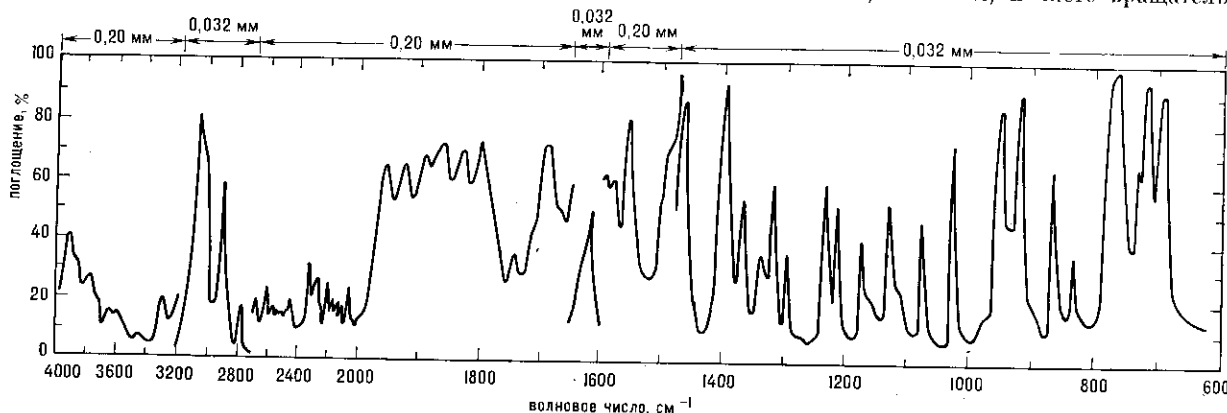


Рис. 2. Спектр поглощения газообразного метана (CH_4) (вращательно-колебательная полоса в области $\lambda = 3,3 \mu\text{м}$).

структуры составляет десятые и даже сотые доли см^{-1} и увеличивается с давлением газа. Колебательно-вращат. полосы в спектрах жидкостей расширяются и сливаются в широкие, практически бесструктурные полосы, ширина к-рых составляет $5-20 \text{см}^{-1}$ (рис. 3). Ширина полос в ИК-спектрах кристаллов несколько меньше, чем у жидкостей, что связано с упорядоченным расположением частиц в кристаллич. решётке.

ИК-спектры поглощения сложных молекул состоят из большого числа полос (часто перекрывающихся) разл. интенсивности, и потому анализ такого спектра и отнесение тех или иных полос поглощения к соответствующим валентным и деформационным колебаниям молекул связано с большими трудностями. Однако колебат. полосы поглощения определ. хим. связей и групп атомов, как показал опыт, имеют близкие частоты независимо от того, в состав каких молекул они входят. Пределы характеристич. частот нек-рых хим. связей и групп атомов приведены в табл. Анализ ИК-спектров поглощения с помощью ЭВМ позволяет разложить сложные перекрывающиеся полосы поглощения на отдельные составляющие, к-рые затем уже легче отнести к определ. видам нормальных колебаний молекул.

Колебательно-вращат. спектры (расположенные в основном в области $2,5-50 \mu\text{м}$) и чисто вращательные



180 Рис. 3. Спектр поглощения жидкого индена в области $2,5-16 \mu\text{м}$. Сверху указаны толщины кювет, при которых получен данный участок спектра.