

УДК 535.338.334

ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ КОНТУРОВ ПОЛОС ИК ПОГЛОЩЕНИЯ

Шейх-Заде М. И.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: ems@kipu-rc.ru*

Предложена эмпирическая функция, которая может быть использована для аппроксимации контуров полос ИК поглощения. Проиллюстрировано применение этой функции для аппроксимации высокочастотной ветви экспериментального контура полосы 1035 см^{-1} бензола и модельного (расчётного) контура.

Ключевые слова: ИК поглощение, полоса, контур, аппроксимация.

ВВЕДЕНИЕ

При анализе спектров ИК поглощения чаще всего рассматривают такие характеристики полос как волновое число в максимуме, полуширина, интенсивность, реже – форму контура полос. Между тем, изучение формы контуров полос может позволить получить информацию о различных процессах, происходящих в веществе при испускании или поглощении ИК излучения. Не следует также упускать из виду тот факт, что при одной и той же полуширине контуры могут иметь различную форму.

Для описания формы контуров полос ИК поглощения используют функции Коши, Гаусса, Лорентца [1, 2]. Наиболее универсальной функцией для аппроксимации контуров полос ИК поглощения, а также контуров спектральных линий, является функция Фойгта [1–6]. Все указанные функции связаны с определенными физическими процессами, которые приводят к формированию контуров определённой формы.

Целью данной работы является попытка найти эмпирическую функцию для аппроксимации контуров полос ИК поглощения безотносительно к процессам, определяющим форму этих контуров. В силу эмпирического характера функции не предполагается рассматривать вопрос о физической интерпретации этой функции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тестирование аппроксимирующей функции необходимо проводить на экспериментальных контурах, представленных в табличной форме. Такие данные имеются в работах [7, 8] для полосы бензола 1035 см^{-1} , которые получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В этих работах получена

зависимость показателя поглощения α от волнового числа ν . В практической спектроскопии обычно используется не показатель поглощения α , а коэффициент поглощения ε , который входит в закон Бугера $I(\nu) = I_0 \cdot \exp[-\varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d]$ или $D(\nu) = \varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d$, где $D(\nu) = \ln[I_0/I(\nu)]$ – оптическая плотность, c – концентрация поглощающего ИК излучение вещества, d – толщина поглощающего слоя. Как видно из закона Бугера, контур $D(\nu)$ подобен контуру $\varepsilon(\nu)$. Значения $\varepsilon(\nu)$ были получены из значений $\alpha(\nu)$ по формуле $\varepsilon(\nu) = 4\pi\nu\alpha(\nu)$. Аппроксимирующая функция апробирована также на модельном контуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для аппроксимации контуров полос ИК поглощения предлагается эмпирическая функция, которая в центрированном и нормированном к единице в максимуме виде выглядит следующим образом:

$$f(k, x) = \left\{ 1 + \frac{[1 + (2 \ln 2)(k - 1)]x^2}{k^2} \right\}^{-(k+1)/2},$$

где k -параметр, значение которого должно быть определено для аппроксимируемого контура, $x = 2(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_{1/2}$, ν_0 – волновое число в максимуме контура, $\Delta\nu_{1/2}$ – полуширина контура (ширина контура на половине высоты). Функция $f(k, x)$ обладает предельными свойствами: при $k=1$ превращается в функцию Коши, а при $k \rightarrow \infty$ превращается в функцию Гаусса.

Для оценки качества аппроксимации необходимо выбрать критерий наилучшего приближения. В качестве такого критерия выбран минимум значения суммы среднеквадратических отклонений

$$S = \sum_j [f(x_j) - f(k, x_j)]^2,$$

где $f(x_j)$, $f(k, x_j)$ – соответственно значения ординат экспериментального (или модельного) контура и аппроксимирующей функции при значениях абсциссы x_j . В литературе часто в качестве критерия наилучшего приближения используют значение коэффициента детерминации R^2 . Поэтому в данной работе в окончательном виде приводятся значения R^2 , которые легко вычисляются из полученных значений S .

Тестирование функции $f(k, x)$ проведено на экспериментальном контуре полосы 1035 см^{-1} бензола, который приведён в работе [7]. Этот контур асимметричен, поэтому для тестирования использована только одна половина контура, а именно, высокочастотная (ВЧ) ветвь, которая в центрированном и нормированном к единице по интенсивности в максимуме виде приведена на рис. 1 (точки).

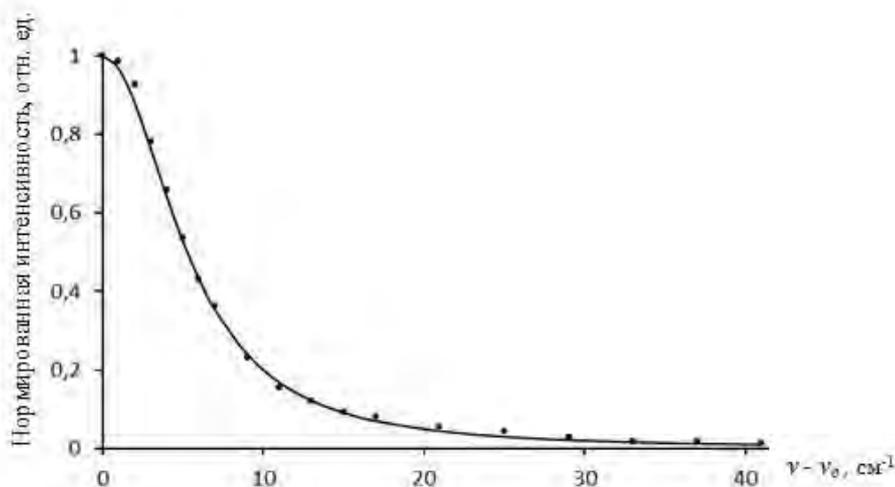


Рис.1. ВЧ ветвь экспериментального контура полосы 1035 см^{-1} бензола (точки) и её аппроксимация функцией $f(k, x)$ (сплошная линия).

ВЧ ветвь этого контура аппроксимируется функцией $f(k, x)$, $k = 1,41$ ($R^2 = 0,9983$). Результат такой аппроксимации приведён в графическом виде на рис.1 (сплошная линия). Как видно из рис.1, качество аппроксимации не вполне удовлетворительное. Можно предположить, что это обусловлено экспериментальными погрешностями. Основанием для такого предположения служит тот факт, что числовые данные, полученные в работах [7, 8] для полосы 1035 см^{-1} бензола одним и тем же методом НПВО, отличаются в центральной части полосы на 5–19 %, а на крыльях – на 20–100 %. Например, при $\nu = 1068 \text{ см}^{-1}$ значения α равны 0,0012 и 0,0025 по данным работ [7] и [8] соответственно. В такой ситуации представляется целесообразным апробировать функцию $f(k, x)$ на модельном (расчётом) контуре, который хорош для этих целей тем, что является симметричным и не содержит экспериментальных погрешностей. Точность задания координат точек модельного контура ограничивается только конечностью разрядной сетки вычислительного устройства.

Функция $f_M(x)$, представляющая модельный контур, выбрана как линейная комбинация функции Коши и функции Гаусса со значениями ν_0 и $\Delta\nu_{1/2}$ как у рассмотренной выше ВЧ ветви контура полосы 1035 см^{-1} бензола. Так как модельный контур симметричен, то достаточно рассмотреть только одну ветвь контура, например, ВЧ ветвь. Эта ветвь контура $f_M(x)$ приведена на рис. 2 (точки).

На этом же рисунке сплошной линией показан результат аппроксимации ВЧ ветви модельного контура функцией $f(k, x)$, $k = 1,44$ ($R^2 = 0,9999$). Из рис. 2 можно видеть, что функция $f(k, x)$, удовлетворительно аппроксимирует данный модельный контур.

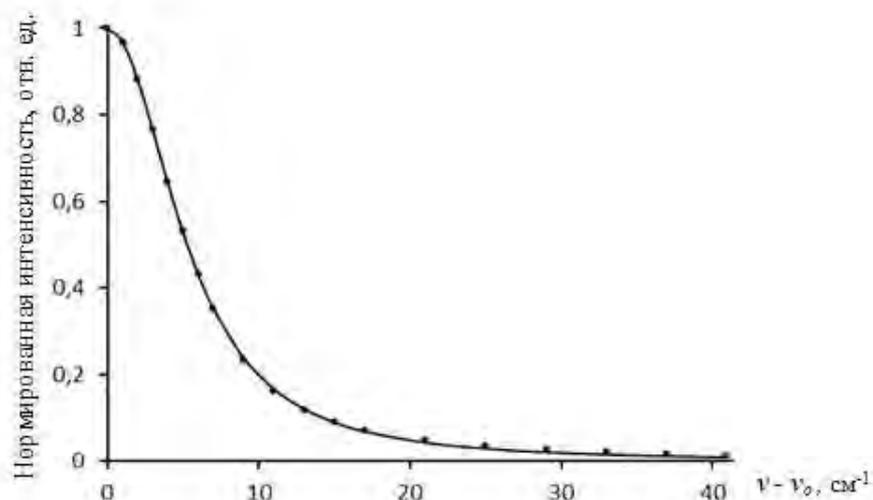


Рис. 2. V4 ветвь модельного контура (точки) и её аппроксимация функцией $f(k, x)$ (сплошная линия).

Из полученных данных можно сделать вывод предварительного характера о том, что функция $f(k, x)$ может быть использована для аппроксимации контуров полос ИК поглощения. Необходимо дальнейшее тестирование функций $f(k, x)$ на одиночных, симметричных экспериментальных контурах полос ИК поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена эмпирическая функция $f(k, x)$, которая может быть использована для аппроксимации контуров полос ИК поглощения.

Список литературы

1. Сешадри К. Форма и интенсивность инфракрасных полос поглощения / К. Сешадри, Р. Джонс // УФН. – 1965. – Т. 85, Вып.1. – С. 87–145.
2. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов / С. С. Пеннер. – М.: ИЛ, 1963. – С. 36–60.
3. Митчелл А. Резонансное излучение и возбужденные атомы / А. Митчелл, М. Земанский. – М.:ОНТИ, 1937. – С. 87–277.
4. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте – Хольтгревена. – М.: Мир,1971. – С. 103–105.
5. Харрис Д. О коэффициенте поглощения в линии, обусловленном эффектом Доплера и затуханием / Д.Харрис // Сб.: Современные проблемы астрофизики и физики Солнца. – М.: ИЛ, 1951. – С. 50–55.
6. Наумова Н.Н. Определение температуры и давления газов по фойгтовскому профилю спектральной линии / Н. Н. Наумова, В. Н. Хохлов // Оптич.журн. – 2006. – Т. 73, № 8. – С. 23–26.
7. Gilby A.C. Vibrational intensities. XIII. Reduction of attenuated total reflection data to optical constants / A. C. Gilby, J. Burr Jr., W. Krueger, B. Growford Jr. // J.Phys. Chem. – 1966. – Vol. 70, № 5. – P. 1525–1535.
8. Золотарёв В. М. Оптические постоянные природных и технических сред / В. М. Золотарёв, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова. – Л.: Химия, 1984. – С. 64.

EMPIRICAL FUNCTION FOR APPROXIMATION OF INFRARED ABSORPTION BAND CONTOURS

Sheikh-Zade M.-I.

Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: ems@kipu-rc.ru

For approximation of infrared absorption band contours functions of Cauchy, Gauss, Lorentz are often used. The most flexible and universal function for approximation of infrared absorption band contours and also spectral line contours is the Voigt function. All specified functions are connected to particular physical processes which lead to formation of contours of definite form.

In this work for approximation of IR absorption band contours the empirical function is offered, which is not bound with processes definite these contours form. This function in aligned and the normalized to unit in a maximum looks as follows:

$$f(k, x) = \left\{ 1 + \frac{[1 + (2 \ln 2)(k-1)]x^2}{k^2} \right\}^{-(k+1)/2},$$

were the k – parameter which value has to be defined for an approximable contour, $x = 2(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_{1/2}$, ν_0 – wave number in a maximum of contour, $\Delta\nu_{1/2}$ – half-width of a contour (contour width on a half of height). Function $f(k, x)$ has the extreme properties: at $k = 1$ turns into function of Cauchy, and at $k \rightarrow \infty$ turns into function of Gauss.

For evaluation of approximation quality the value of coefficient of determination R^2 is used. Testing of function $f(k, x)$ is carried out on high-pitched branches of the experimental contour of 1035 cm^{-1} band of benzene. The result of approximation of this contour was not quite satisfactory ($R^2 = 0,9983$). The explanation of the presumable reason of such result is offered. Function $f(k, x)$ approbation is carried also on a model contour which doesn't contain the experimental errors. In this case the result of approximation was satisfactory ($R^2 = 0,9999$).

On the basic of the obtained data the conclusion of preliminary character is drawn that function $f(k, x)$ can be used for approximation of IR absorption band contours.

Keywords: IR absorption, band, contour, approximation.

References

1. Seshadri K.S., Jones R.N., The shapes and intensities of infrared absorption bands, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **85** (1), 87 (1965). (in. Russ.).
2. Penner S. S., *Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities*, p. 36. (IL, Moscow, 1963). (in. Russ.).
3. Mitchell A.C.G., Zemansky M.W., *Resonance radiation and excited atoms*, p. 87 (ONTI, Moscow, 1937). (in. Russ.).
4. *Plasma research methods*, Ed. by Lokhte Kholtgreven V., p. 103. (Mir, Moscow, 1971). (in. Russ.).
5. Harris D., *On the line-absorption coefficient due to Doppler effect and damping. In: Modern problems of astrophysics and Physics of Sun*, p. 50. (IL, Moscow, 1951). (in. Russ.).
6. Naumova N. N., Khokhlov V. N., Temperature and gas pressure determination by spectral line Voigt profiles, *Opt. Zhurn.*, **73** (8), 23 (2006). (in. Russ.).
7. Gilby A. C., Burr J. Jr., Krueger W., Growford B. Jr., Vibrational intensities. XIII. Reduction of attenuated total reflection data to optical constants, *J. Phys. Chem.*, **70** (5), 1525 (1966).
8. Zolotaryov V. M., Morozov V. N., Smirnova E. V., *Optical constants of natural and technical substances*, p. 64. (Khimiya, Leningrad, 1984). (in. Russ.).