

УДК 535.33+534.4

АНАЛИЗ ФОРМЫ КОНТУРОВ ПОЛОС В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ЖИДКОСТЕЙ

© В.В. Лазарев, А.С. Краузе

Рассматривается метод анализа формы контуров полос на основе вычисления второго частотного момента спектра и его зависимости от пределов интегрирования. Приводятся такие зависимости для контуров различного типа при значительном изменении их ширины. Показано, что такие зависимости позволяют анализировать форму различных участков контура.

Ключевые слова: колебательный спектр, форма контура, частотные моменты спектра, пределы интегрирования.

Форма контуров полос в колебательных спектрах жидкостей содержит большую информацию о происходящих в них динамических процессах. Однако при рассмотрении формы контура полос часто ограничиваются их полушириной (FWHM – полной шириной на полувысоте). При этом значительная часть информации теряется. Кроме этого, при одной и той же ширине контуры могут иметь различную форму. Наиболее полную информацию о динамике молекул в жидкости можно получить, исследуя весь контур спектральной полосы, а не только его ширину.

Причина уширения полос в колебательных спектрах жидкостей и формирование контура полос гораздо более строго решается в рамках представлений о временной зависимости моментов перехода в поглощении и рассеянии [1–3].

В жидкостях колебательная координата Q является случайной функцией времени, поскольку сам молекулярный осциллятор участвует в тепловом движении [4], и поэтому, Q является случайной функцией времени и имеет место случайная частотная модуляция. Распределение вероятности этого случайного процесса по частотам отражает контур полосы, а интенсивность – плотность вероят-

ности. Любую ограниченную нормированную функцию $y = f(X)$ можно рассматривать как плотность распределения случайной величины X и применять к ней понятия математической статистики.

Одним из общих методов определения характера статистического распределения случайной величины по результатам наблюдений в математической статистике является метод моментов.

Анализ формы контуров колебательных полос с помощью частотных моментов спектра и их зависимостью от пределов интегрирования известен [5–7].

Форму контура полосы можно характеризовать некоторым коэффициентом формы, вычисленным на основе экспериментальных значений частотных моментов спектра M_k . Так, например, в [8] коэффициентом формы служит величина $F = \frac{M_4}{3M_2^2}$ (здесь M_k – частотный момент k -го порядка). Для гауссова и лоренцева контуров соответственно $F = 1$ и $F = \infty$. Недостаток такого подхода в том, что он позволяет характеризовать форму контура «в целом», а не отдельных его частей. Различные участки контура полосы описывают динамическое поведение изучаемой системы на

ЛАЗАРЕВ Владимир Валентинович – к.ф.-м.н., Уфимский государственный авиационный технический университет, e-mail: lvlad@inbox.ru

КРАУЗЕ Александр Сергеевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: askrauze@inbox.ru

малых (крылья полосы) и больших (центральная часть) временах, когда становится применимым гидродинамический подход. Кроме этого, величина частотных моментов очень сильно зависит от выбора линии фона, а экспериментальный контур необходимо задавать в возможно более широких пределах (до нескольких десятков его ширин). Сделать это обычно

сложно из-за перекрывания полос. Упростить эту задачу можно путем аппроксимации наблюдаемого контура какой-либо аналитической зависимостью (что обычно и делается при разделении перекрывающихся полос). Однако аппроксимация – это, по сути, уже принятие априори какой-либо модели релаксационного процесса в жидкости и фактически замена экспериментального контура модельным. Поэтому точность аппроксимации оказывает влияние на получаемый результат.

Существует и другой метод анализа формы контура полос, основанный на зависимости величины частотных моментов спектра от пределов интегрирования (т.е. фактически от диапазона задания контура) [5].

Для описания распределения случайной величины используют два типа моментов – начальный и центральный (табл. 1).

M_1 определяет положение максимума полосы, а моменты выше первого характеризуют ее форму.

Моменты показывают:

M_1 – математическое ожидание случайной величины;

M_2 – разброс распределения вокруг среднего значения (дисперсия ($M_2 = \sigma^2$) распределения);

M_3 – асимметрию распределения (M_3/σ^3 – коэффициент асимметрии);

M_4 – остроту пика распределения (M_4/σ^4 – коэффициентом эксцесса распределения X).

Низший из моментов, описывающих форму контура полосы, – второй частотный момент спектра M_2 .

Экспериментально зарегистрированная оцифрованная спектральная полоса является

Моменты случайной величины X

Моменты	Случайная величина	
	дискретная	непрерывная
Начальный	$M_k = \sum_{i=1}^n x_i^k \cdot I(x_i)$	$M_k = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k I(x) dx$
Центральный	$M_k = \sum_{i=1}^n (x_i - a)^k \cdot I(x_i)$	$M_k = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - a)^k I(x) dx$

массивом конечного числа значений интенсивности $I(v_i)$ в дискретных точках значений частоты v_i , диапазон ее задания всегда конечен. Если полоса задана в интервале частот от $-a$ до $+a$, то при расчете бесконечные пределы интегрирования заменяются конечными и бу-

дет $M_k = \int_{-a}^{+a} x^k I(x) dx$. Для дискретной вели-

чины M_2 будет $M_2 = \sum_{i=1}^N (v_i)^2 I_i$, где $I(v_i) \equiv I_i$.

Для получения истинного контура, не искаженного перекрыванием, приходится прежде всего разлагать сложный спектр на составляющие. Разложение на составляющие предполагает задание формы составляющих. При этом нельзя накладывать жестких ограничений на их форму, поскольку это априори предопределяет модель процессов в жидкости, и все расчеты сведутся фактически к уточнению параметров этой модели. Составляющие обычно аппроксимируются симметричными кривыми, в твердых телах в некоторых случаях теоретически предсказываются и асимметричные контуры [9–10].

Достаточно универсальным и гибким аппроксимирующим контуром является контур, описываемый функцией Фойгта. Теоретическое описание релаксационных процессов в жидкостях приводят к форме контуров колебательных полос, достаточно хорошо описываемых такой функцией. Контур Фойгта близок к контуру вида произведения функций Гаусса и Коши, называемой также функцией Лоренца ($G \times L$). Функцией Коши обычно описывают профили однородно уширенных спектральных линий. Они представлены в табл. 2.

Контурь спектральных полос

Контур $I(\nu)$			
Гаусса (G)	Лоренца (L) Коши	G×L	Фойгта (V)
$I_0 \cdot \exp\left[-4\ln 2 \frac{\nu^2}{\Delta_G^2}\right]$	$\frac{I_0}{1 + \frac{\nu^2}{\Delta_L^2}}$	$\frac{I_0}{1 + \frac{\nu^2}{\Delta_L^2}} \cdot \exp\left[-4\ln 2 \frac{\nu^2}{\Delta_G^2}\right]$	$I_0 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-4\ln 2 \frac{\gamma^2}{\Delta_G^2}\right]}{1 + \frac{(\nu - \gamma)^2}{\Delta_L^2}} \cdot d\gamma$

Примечание. ν – частота. Коэффициент $(4\ln 2)$ введен для того, чтобы ширины гауссова и лоренцева контуров (Δ_G, Δ_L) задавались одинаково как полная ширина на полувысоте (FWHM).

Хотя, например, в [8] используется симмет-

ричная кривая вида $I(\nu) = I_0 \frac{\sqrt{1 - B^2 \nu^2}}{1 + \sum_{n \geq 1} d_{2n} \nu^{2n}}$, где

d_{2n} и B – известные функции частотных моментов.

Контур Фойгта является сверткой функций Гаусса и Лоренца. На рис. 1 показаны контуры вида G×L и Фойгта с одинаковыми ширинами. Заметное расхождение между ними наблюдается только в «крыльях». Эти кривые не накладывают жестких ограничений на форму контура и в процессе аппроксимации экспериментального контура могут изменяться от гауссовой до лоренцевой кривой.

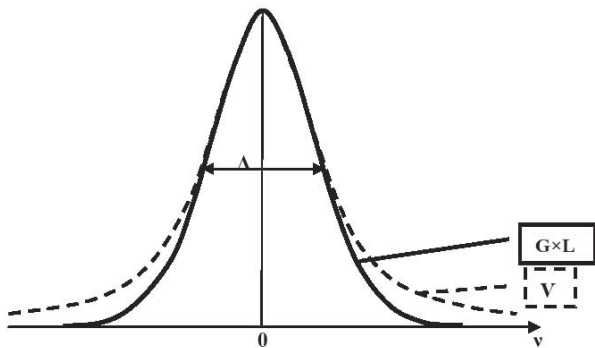


Рис. 1. Контурь вида функций Фойгта и G×L

Распределение Коши (Лоренца) является стандартным примером случайной величины, не имеющей математического ожидания и дисперсии. Ни дисперсия, ни моменты старших порядков (выше первого) этого рас-

пределения не определены (они бесконечны) в отличие от распределения Гаусса.

Второй частотный момент для распределения Гаусса:

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot \exp[-kx^2] \cdot dx = \frac{1}{2k} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{k}} \quad [7].$$

Здесь $k = \frac{4\ln 2}{\Delta_G^2}$, откуда

$$M_2 = \frac{\Delta_G^3}{16 \cdot \ln 2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = 0.19196266 \, 1 \Delta_G^3 \approx 0.2 \Delta_G^3.$$

Для гауссова контура $M_2 \approx 0.2 \cdot \Delta_G^3$.

Для лоренцева контура

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2}{1 + kx^2} dx = (x - \arctg x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} \rightarrow \infty.$$

Если частоту ν отсчитывать от максимума полосы (где $\nu = 0$ или $x = 0$), то для любого контура $M_k(0) = 0$. Для симметричного контура $I(\nu) = I(-\nu)$ и в $M_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^k I(\nu) d\nu$ подынтегральная функция $\nu^k I(\nu)$ – четна при четном k . Поэтому для симметричных контуров

$$M_k = 2 \int_0^{+\infty} \nu^k I(\nu) d\nu \text{ и моменты можно рассчитывать по одной половине полосы (низкочастотной или высокочастотной, которые в случае симметричного контура совпадают).}$$

Для гауссова контура M_2 конечен, для лоренцева – бесконечен. Если рассмотреть зависимость M_2 от предела интегрирования a ,

т.е. функцию $M_2(a) = \int_0^a \nu^2 I(\nu) d\nu$, то для гаус-

сова контура при $a \rightarrow \infty$ она будет достигать конечного предела ($M_2 \rightarrow 0.2 \cdot \Delta_G^3$), а для лоренцева контура предела не будет ($M_2 \rightarrow \infty$). Это является основой анализа формы контуров полос по зависимости второго частотного момента от предела интегрирования $M_2(a)$. Вычисляя $M_2(a)$ для $0 \leq a < \infty$ и сравнивая различные участки этой кривой с аналогичными зависимостями для гауссова и лоренцева контуров, можно анализировать форму различных участков исследуемого контура (центральной части или «крыльев»). Так, в [11] на зависимости $M_2(a)$ отчетливо видно, что изменение силы межмолекулярных взаимодействий влияет больше на центральную часть полос.

На рис. 2 показаны зависимости $M_2(a)$ для гауссова и лоренцева контуров.

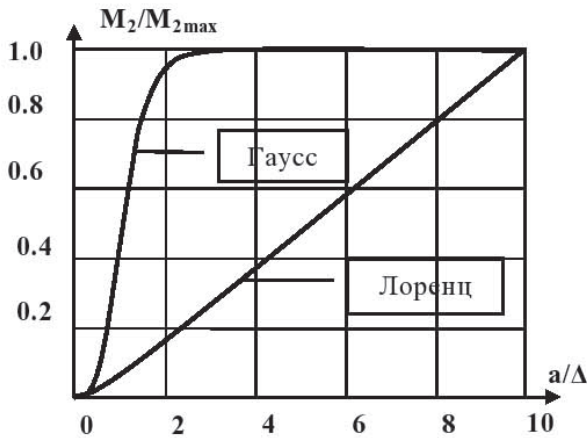


Рис. 2. Зависимость второго частотного момента от предела интегрирования $M_2(a)$ для гауссова и лоренцева контуров

Из рисунка видно, что если для нахождения M_2 для гауссова контура достаточно задать контур в пределах ≈ 3 -х ширин (в этом случае M_2 уже достигает своего предела), то для лоренцева контура величина M_2 всегда будет зависеть от диапазона задания контура. Это же справедливо и для контуров, близких по форме к гауссовой (хотя интервал задания контура будет другим) или лоренцевой.

Изменение ширины контуров не меняет характер этих зависимостей. На рис. 4 показаны зависимости $M_2(a)$ для гауссова и лоренцева контуров с различной шириной.

На рис. 3 показана зависимость второго частотного момента от пределов интегрирования для контура вида $G \times L$ при различном соотношении ширин составляющих (Δ_G, Δ_L). В некоторых случаях аппроксимация контуров кривой вида $G \times L$ оказывается удобнее кривой Фойгта. Кривая $G \times L$ позволяет по вычисленным значениям полуширин, составляющих (Δ_G, Δ_L), аналитически рассчитать корреляционные функции ориентационной и колебательной релаксации молекул [12].

Если экспериментальный контур представляет массив значений интенсивностей I_i , заданный в равноотстоящих точках значений частоты (с шагом h), то при расчете по одной половине полосы будет (рис. 5):

а) для НЧ крыла

$$M_2 = \sum_{i=1}^m (v_i)^2 I_i \quad \text{и} \quad v_i = h \cdot (m - i),$$

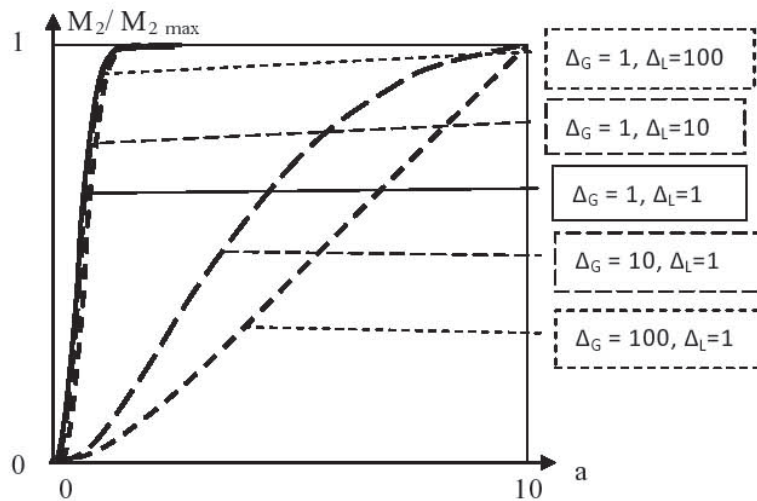


Рис. 3. Зависимость $M_2(a)$ для контура вида $G \times L$ при различном соотношении ширин, составляющих Δ_G и Δ_L

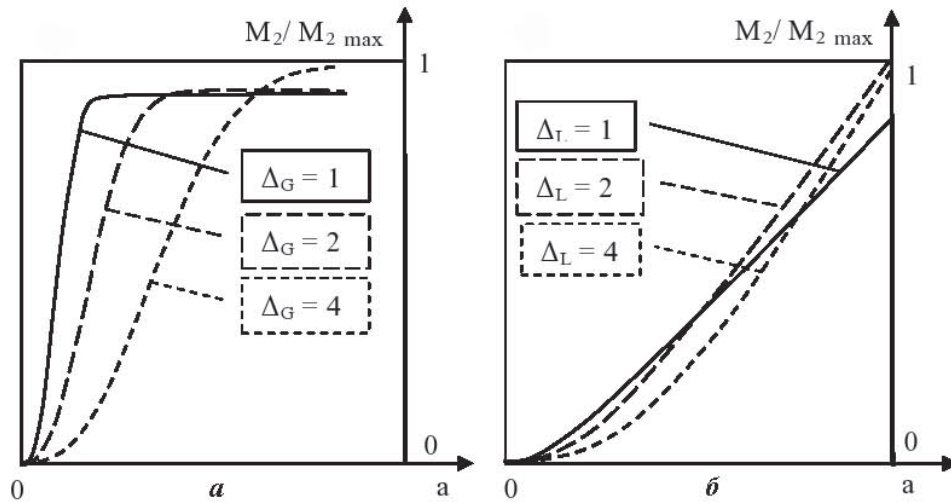


Рис. 4. Зависимость M_2 от пределов интегрирования для гауссова (а) и лоренцева (б) контуров с различной шириной (ширина контура Δ_G или Δ_L в условных единицах)

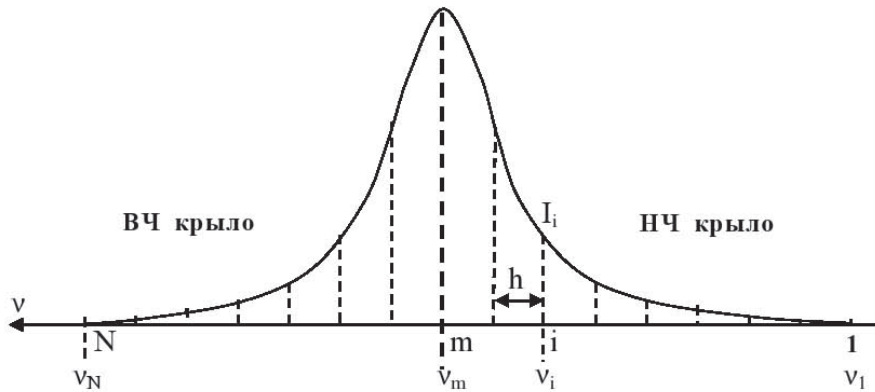


Рис. 5. Экспериментальный контур

б) для ВЧ крыла

$$M_2 = \sum_{i=m}^N (\nu_i)^2 I_i \text{ и } \nu_i = h \cdot (i - m).$$

Или

а) для НЧ крыла $M_2 = h^2 \sum_{i=1}^m (m - i)^2 I_i$

б) для ВЧ крыла $M_2 = h^2 \sum_{i=m}^N (m - i)^2 I_i$.

Эти выражения отличаются только интервалами изменения i : $(1 \div m)$ НЧ крыло и $(m \div N)$ ВЧ крыло. Здесь m – номер точки максимума полосы, N – номер последней точки (общее число точек в оцифрованном спектре). На рис. 5 показан экспериментальный контур, оцифрованный справа налево от меньших частот к большим (как обычно записывается спектр комбинационного рассеяния).

Зависимость M_2 от пределов интегрирования будет фактически зависимостью M_2 от значения i .

Постоянный множитель (h^2) изменяет масштаб, но не изменяет характера зависимости M_2 от пределов интегрирования, поэтому формулу можно упростить $M_2 = \sum_{i=m}^N (m - i)^2 I_i$ и использовать рекуррентное соотношение, вычисляя следующее значение момента через предыдущее:

$$(M_2)_i = (M_2)_{(i-1)} + \nu_i^2 I_i.$$

Приведенные выражения применимы для вычисления второго частотного момента непосредственно по экспериментально зарегистрированному спектру и не требуют предварительной аппроксимации контуров кривыми заданной формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Е.Н., Валиев К.А. // УФН. 1973. Т. 109, № 1. С. 31–64.
2. Gordon R.G. // Adv. Magn. Resonans. 1968. V. 3, №1. P. 1–42.
3. Gordon R.G. // Adv. Magn. Resonans. 1968. V. 3, № 2. P. 458–480.
4. Bratos S., Tarjus G. // Phys. Rev. 1981. V. A24, № 3. P. 1591–1600.
5. Kakimoto M., Fujiyama T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 3021–3026.
6. Перелыгин И.С., Краузе А.С. // Журн. Прикл. спектр. 1987. 46(6). С. 962–969.
7. Young R.P., Jones R.N. // Chem. Rev. 1971. V. 71, № 2. P. 219–228.
8. Эшбуриев Р.М., Умидуллаев Ш.У., Холмуродов М.П. // Укр. физич. журнал. 2000. 45(7). С. 827–831.
9. Doniach S. and Sunjic M. // J. Phys. 1970. 4C31. 285.
10. Klein M.V. // Light Scattering in Solids I, edited by M. Cardona. Berlin, 1983. P. 169–172.
11. Лазарев В.В., Краузе А.С. // Известия УНЦ РАН. 2013. № 1. С. 5–10.
12. Краузе А.С., Михайлов Г.П., Шатохин С.А., Хатмуллина М.Т. Программа по анализу сложных колебательных спектров (комбинационное рассеяние и ИК-поглощение) и расчету корреляционных функций колебательной релаксации молекул в жидкостях. Зарегистрирована в ВНИИЦ №50200500711 от 27.05.2005.

**BAND SHAPE ANALYSIS OF THE CONTOURS
IN THE VIBRATIONAL SPECTRA OF LIQUIDS**

© V.V. Lazarev, A.S. Krauze

The paper is discussed a method of analysis forms of the band contours, based on calculation of the second frequency moment of the spectrum and of its dependence on the limits of integration. The paper give such relationships for different types of contours with a significant change in the width. It is shown, that these relationships allow us to analyze the form of various sections of the contour.

Key words: the vibrational spectrum, the shape of the contour, the frequency moments of the spectrum, the limits of integration.