

44. Theorie der Form von Absorptionsbanden suspendierter Substanzen und deren Anwendung auf die Nujolmethode in der Infrarotspektroskopie

von H. Primas und Hs. H. Günthard.

(7. XII. 53.)

1. Einleitung.

In der Infrarotspektroskopie ist man aus praktischen Gründen oft gezwungen, organische Substanzen in Form von Suspensionen (z. B. in Paraffinöl) zu untersuchen¹⁾. An solchen Suspensionen beobachtet man oft eigentümliche Veränderungen der Bandenformen, insbesondere im kurzwelligen Teil der Spektren (zwischen 2 ... 6 μ). Besonders häufig findet man asymmetrische Linienkonturen. Beispiele solcher Bandenformen in routinemässig hergestellten Infrarotspektren repräsentieren die Banden bei 2,9 und 5,9 μ in Fig. 1a²⁾ und fast sämtliche Banden in Fig. 1b³⁾. Diese Störungen der normalen (*Lorentz*)-Form der Absorptionslinien müssen durch Streueffekte an der Suspension zumindest mitbedingt sein. Zahlreiche Beobachtungen bestätigen, dass die Verzerrung der Bandenkontur sehr stark von dem mittleren Durchmesser der suspendierten Teilchen abhängt. Experimentell wurde auch gefunden, dass bei hinreichend kleinen Teilchenradien die Störung der Linienform bei gewissen Substanzen gänzlich verschwindet. Oft aber müssen Substanzen in Nujol-Suspension spektroskopiert werden, bei denen auch fortgesetztes Zerreiben nicht zu einer Normalisierung der Bandenform führt. In solchen Fällen ist die Frage von Bedeutung, ob mit der Verzerrung der Bandenveloppe auch merkliche Veränderungen der beobachtbaren Energie-Resonanzfrequenz verbunden sind und welches Ausmass derartige Veränderungen gegebenenfalls annehmen. Ferner ist die Frage nach dem scheinbaren Absorptionskoeffizienten von Banden solcher Suspensionen, verglichen mit dem Absorptionskoeffizienten derselben Bande des homogenen Materials, von praktischem Interesse⁴⁾.

¹⁾ Über die Nujolmethode in der Infrarotspektroskopie siehe z. B. *H. M. Randall, N. Fuson, R. G. Fowler & J. R. Dangle*, *Infrared Determination of Organic Structures*.

²⁾ Fig. 1a ist ein an der Suspension eines unbekanntes Additionsproduktes $C_{18}H_{22}O_3$ in Nujol mittels eines *Baird*-Infrarotspektrophotometers (mit NaCl-Optik) beobachtetes Spektrum. Die starken Banden bei 3,45, 6,80 und 7,25 μ rühren vom Dispersionsmittel (Nujol) her und haben deshalb die normale Form.

³⁾ Infrarotspektrum von Azulen-(6)-carbonsäure suspendiert in Nujol; Versuchsbedingungen wie Fussnote 2.

⁴⁾ Bezüglich der scheinbaren Extinktionskonstante von IR.-Banden bei Suspensionen wurden schon wiederholt Untersuchungen veröffentlicht, so z. B. von *R. N. Jones*, *Am. Soc.* **74**, 2681 (1952). Die letztere Arbeit vernachlässigt den Einfluss der Beugung vollständig und ersetzt die Suspension durch ein zu sehr vereinfachtes Modell.

Im folgenden werden wir zeigen, dass die erwähnten Phänomene durch Streuung (und Absorption) des Lichtes an den suspendierten Teilchen vollständig erklärt werden können. Dabei wird sich einerseits zeigen, wie unter ungünstigen Versuchsbedingungen noch viel extremere Veränderungen der Linienform auftreten können. Andererseits ergibt sich als praktisch wichtige Folgerung die theoretische Möglichkeit, durch genügend feine Verteilung jeder Substanz in den heute üblichen Dispersionsmitteln (Nujol, Perfluorkerosen, Kaliumbromid) die Bandenform wieder normal (d. h. vom Verteilungsgrad unabhängig) zu machen. Als weiteres praktisch interessierendes Resultat nennen wir eine Abschätzung der Abweichung der scheinbaren, an der Suspension beobachtbaren (Energie-)Resonanzfrequenz von der wahren Resonanzfrequenz des Materials.

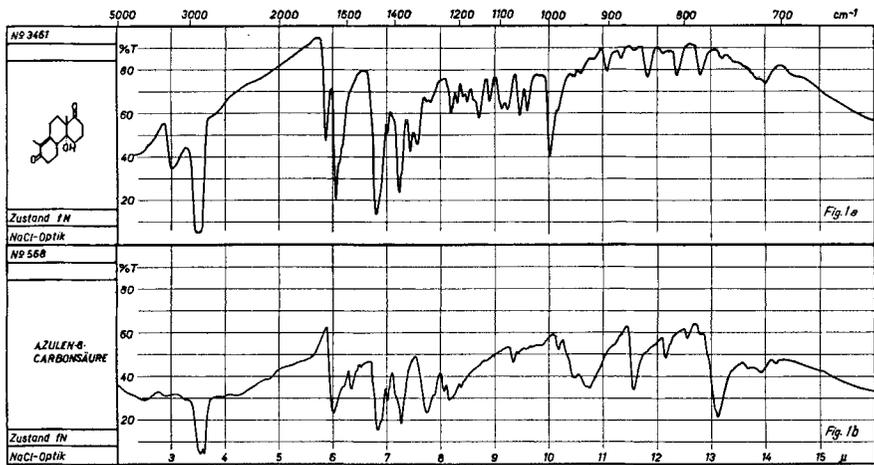


Fig. 1.

Infrarotspektren von in Nujol suspendierten organischen Substanzen.

Die folgenden Betrachtungen sind im wesentlichen unabhängig von den speziellen Voraussetzungen der Infrarotspektroskopie durchgeführt. Sie haben allgemeine Gültigkeit für die Streuung und Absorption elektromagnetischer Wellen an Kugeln in der Umgebung von Absorptionsbanden des Kugelmateri als.

2. Theoretische Behandlung.

2.1. Bezeichnungen und Definitionen.

- $\tilde{\nu}$ Wellenzahl.
- $\tilde{\nu}_0$ Resonanz-Wellenzahl einer Absorptionslinie.
- $\Delta \tilde{\nu}$ Halbe Halbwertsbreite der Absorptionslinie.
- $\xi = (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) / \Delta \tilde{\nu}$ Reduzierte Frequenz.
- $\bar{\epsilon} = \xi \cdot \text{sgn}(\Delta n)$
- $n(\tilde{\nu}) = n_1 + in_2$ Komplexer Brechungsindex der Partikelsubstanz, relativ zum umgebenden Medium (n_1, n_2 reell).

\bar{n}	Mittlerer Brechungsindex der Partikelsubstanz relativ zum umgebenden Medium.
$\Delta n = \bar{n} - 1$	Differenz der relativen mittleren Brechungsindices zwischen Partikelsubstanz und umgebendem Medium (in genügendem Abstand von Absorptionslinien).
$\kappa(\tilde{\nu})$	Absorptionskoeffizient der Partikelsubstanz.
$\kappa_0 = \text{Max}(\kappa)$	
$\chi = 4\pi\kappa\tilde{\nu}$	
$\chi_0 = 4\pi\kappa_0\tilde{\nu}$	
R	Teilchenradius.
N	Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit.
C	(Volumen der suspendierten Substanz)/(Gesamtvolumen der Suspension).
F(R)	Verteilungsfunktion der Kugelradien (F(R) dR ist die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit mit Radien zwischen R und R + dR).
$z = x + iy$ $= 4\pi i R \tilde{\nu}(n-1) = i\alpha(n-1)$	Komplexer Streuparameter (x, y reell, $i^2 = -1$).
E(x, y)	Relative Extinktionsfunktion (E ist die von einer Partikel pro Zeiteinheit absorbierte und nach allen Seiten gestreute Energie, bezogen auf den pro geometrischen Partikelquerschnitt einfallenden Energiestrom).
$\bar{E}, e_1, e_2, \bar{e}_1, \bar{e}_2$	Im Text durch die Gl. (9), (21), (22) und (24) definiert.
$\epsilon = 3E/(4\chi_0 R)$	
$\epsilon_0 = 3E(0, \alpha \Delta n)/(4\chi_0 R)$	
Q	Geometrischer Streuquerschnitt pro Volumeneinheit.
T = I/I ₀	Transmission (I = Intensität).
$\alpha = 4\pi R \tilde{\nu}$	
$\alpha_0 = 4\pi R \tilde{\nu}_0$	
Absorptionskurve	Unter einer „Absorptionskurve“ verstehen wir den Verlauf der Lichtabsorption in Funktion der Frequenz, falls die Substanz molekulardispers verteilt ist.
Extinktionskurve	Unter der „Extinktionskurve“ verstehen wir den Verlauf des relativen totalen Intensitätsverlustes eines Lichtstrahles, der geradlinig durch eine Suspension absorbierender Teilchen läuft, in Funktion der Frequenz.

2.2. Extinktionsfunktionen optisch weicher Partikel. Das Randwertproblem der Streuung und Absorption elektromagnetischer Wellen an Teilchen beliebigen Materials ist auf Grund der *Maxwell'schen* Theorie nur für sehr einfache Unstetigkeitsflächen explizite lösbar. Insbesondere liegen exakte und explizite Lösungen für den Fall einer Kugel¹⁾ (*Mie'sche* Theorie) und eines unendlich langen Zylinders²⁾ vor. Diese Lösungen sind unendliche Reihen nach Kugelfunktionen, deren Koeffizienten komplizierte Ausdrücke mit *Bessel-Funktionen* halbzahliger Ordnung sind, die als Argumente u. a. den komplexen Brechungsindex enthalten. Für den Fall eines reellen Brechungsindex (keine Absorption) liegen neuerdings für diese Funk-

¹⁾ G. Mie, Ann. Phys. (4) **25**, 377 (1908). Man vergleiche auch die zusammenfassenden Darstellungen bei H. Bateman, „Electrical and Optical Wave Motion“, 1915; M. Born, „Optik“, 1933, S. 274 ff.; J. A. Stratton, „Electromagnetic Theory“, 1941, S. 563 ff.

²⁾ Vgl. z. B. Cl. Schäfer, „Theoretische Physik“, Bd. 3, S. 635 ff.

tionen sehr ausführliche Tabellen vor¹⁾, doch wurden für den allgemeinen Fall eines komplexen Brechungsindex bis heute nur spezielle Werte berechnet²⁾.

Sobald der Teilchendurchmesser wesentlich grösser als die Lichtwellenlänge wird, wachsen die numerischen Schwierigkeiten zufolge der schlechten Reihenkonvergenz enorm an. Deshalb wurde oft versucht, durch Reihenumformungen asymptotische Lösungen zu erhalten³⁾. Für unsere Zwecke sind jedoch diese Lösungen noch recht un bequem zu handhaben und meist auch ziemlich ungenau.

Nun hatte *H. C. van de Hulst*⁴⁾ die bemerkenswerte Idee, den Grenzfall

$$\left. \begin{array}{l} n \rightarrow 1 \\ R \rightarrow \infty \end{array} \right\} (n-1)R = \text{const}, \quad (1)$$

d. h. den Fall optisch weicher und geometrisch grosser Partikel zu betrachten⁵⁾, und konnte für den Fall der Kugel und für reelle Brechungsindices ein sehr einfaches Resultat erhalten. Durch numerischen Vergleich mit der exakten *Mie*'schen Theorie konnte *van de Hulst* zeigen, dass der erwähnte Grenzfall (1) praktisch sehr grosszügig interpretiert werden darf. Die Methode von *van de Hulst*, um aus der exakten Lösung den Grenzfall (1) zu erhalten, lässt sich leicht auch auf komplexe Brechungsindices verallgemeinern, und man erhält so für die Extinktionsfunktionen⁶⁾ E_K für den Fall der Kugel, bzw. E_Z für den Fall eines unendlich langen Zylinders:

$$E_K(x, y) = 2 - 4 \int_0^1 e^{-xt} \cos(yt) t dt \quad (2a)$$

$$= 2 - \frac{4}{(x^2 + y^2)^2} \left\{ (x^2 - y^2) - e^{-x} [(x^3 + x^2 + xy^2 - y^2) \cos y - (x^2y + 2xy + y^3) \sin y] \right\} \quad (2b)$$

$$E_Z(x, y) = 2 - 2 \int_0^1 e^{-xt} \cos(yt) \cdot t(1-t^2)^{-1/2} dt. \quad (3)$$

¹⁾ Man vergleiche die in *Math. Rev.* **8**, 491 (1947); **10**, 625 (1949); **13**, 585 (1952), referierten Tabellenwerke, weiter die Arbeiten von *H. Holl*, *Optik* **1**, 213 (1946); **4**, 173 (1948); von *Gumprecht, Sung, Chin & Shiepevich*, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 226 (1952), und von *Kerker & Perlee*, *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 49 (1953).

²⁾ Z. B. von *Lowan & Hohrenstein*, „Total Scattering Functions for Complex Indices of Refractions“, NBS.

³⁾ Man vergleiche z. B. *P. Debye*, *Phys. Z.* **9**, 775 (1908); *G. Jobst*, *Ann. Phys.* (4) **76**, 863 (1925); *v. d. Pol & Bremmer*, *Phil. Mag.* (7) **24**, 141, 825 (1937); *H. Brucerius*, *Optik* **1**, 188 (1946); *T. Ljunggren*, *Ark. Math. Astron. Fysik A* **36**, Nr. 14 (1948); *Ark. Fysik* **1**, 1 (1949).

⁴⁾ *H. C. van de Hulst*, „Optics of Spherical Particles“, Thesis Utrecht 1946.

⁵⁾ Auch *Hart & Monroll*, *J. Appl. Phys.* **22**, 376 (1951), betrachten die Streuung an optisch weichen Partikeln. Obwohl diese Autoren z. T. richtige Schlussresultate erhalten, sind die angewandten mathematischen Methoden nicht durchweg korrekt.

⁶⁾ Definiert in Kap. 2.1. — Zur Ableitung benützt man die asymptotischen Formeln von *Debye* für die Zylinderfunktionen und diejenigen von *McDonald* für die Kugelfunktionen, unter Beachtung der Tatsache, dass die Extinktion im Wesentlichen der Realteil des genau nach vorne gestreuten Feldes ist.

$E_Z(x, y)$ ist nicht auf elementare Funktionen zurückführbar. Für den Spezialfall eines reellen Brechungsindex ($x=0$) liegen diese Funktionen z.T. in tabellierter Form¹⁾ vor:

$$E_K(0, y) = \sqrt{8\pi/y} \cdot H_{3/2}(y),$$

$$E_Z(0, y) = \pi H_1(y),$$

wobei H_k eine *Struve-Funktion*²⁾ ist.

Fig. 2a zeigt die Funktion $E_K(x, y)$ über der (x, y) -Ebene als Relief dargestellt³⁾. Die Funktion $E_Z(x, y)$ verläuft qualitativ genau gleich, nur sind die Maxima und Minima gegenüber E_K etwas verschoben. Man überlegt sich leicht, dass der typische Verlauf der Extinktionsfunktion, wie ihn Fig. 2 darstellt:

$$\begin{aligned} E(0, 0) &= 0, \\ E(x, 0) &= \text{eine um } E = 2 \text{ oszillierende Funktion,} \\ E(0, y) &= \text{eine monoton wachsende Funktion,} \\ E(x, \infty) &= 2, \\ E(\infty, y) &= 2, \end{aligned} \quad (4)$$

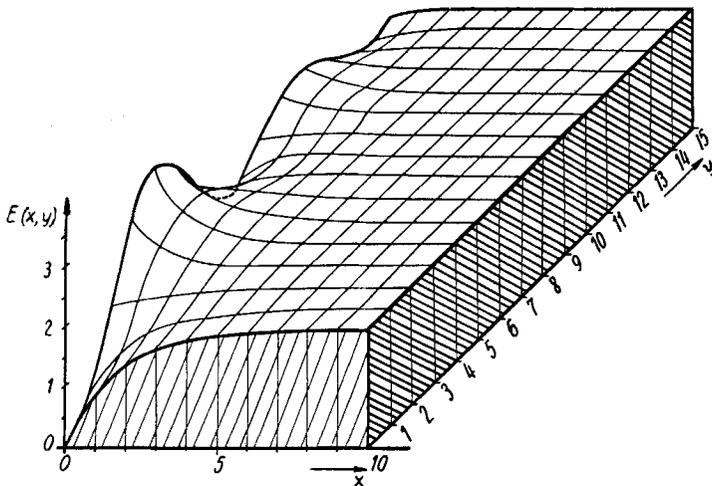


Fig. 2a.

Die Funktion $E_K(x, y)$ über der (x, y) -Ebene.

von der geometrischen Form der Partikel unabhängig ist⁴⁾. In allen praktisch vorkommenden Fällen wird der Verlauf der Extinktionskurve einer Spektrallinie suspendierter Teilchen qualitativ durch (4)

¹⁾ Siehe z. B. *G. N. Watson*, „A Treatise on the Theory of *Bessel Functions*“, *Jahnke-Emde*, „Tabellen höherer Funktionen“, und *J. Research NBS* **50**, 21 (1953).

²⁾ Siehe z. B. *G. N. Watson*, l. c.

³⁾ Dass die Funktion $E_K(x, y)$ asymptotisch gegen 2 strebt, könnte auf den ersten Blick widerspruchsvoll erscheinen, da man nach der geometrischen Optik $E \rightarrow 1$ erwarten würde. Diese Frage wurde durch die Arbeiten von *v. d. Hulst*, l. c.; *L. Brillouin*, *J. Appl. Phys.* **20**, 1110 (1949); *D. Sinclair*, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 475 (1947), geklärt.

⁴⁾ Vgl. auch die Resultate in *D. E. Kerr*, „Radiation Laboratory Series“ (M.I.T.), Vol. 13, Chap. 6.

bestimmt, so dass die Voraussetzung, dass die streuenden Teilchen Kugelgestalt aufweisen, keine wesentlich einschränkende Bedingung darstellen dürfte.

2.3. Behandlung des Problems auf Grund des Modells kugelförmiger Teilchen. Das vorliegende Problem ist leicht zu behandeln, wenn man folgende Voraussetzungen trifft:

- a) Die streuenden Teilchen seien kugelförmig.
- b) Der Brechungsindex n sei eine skalare Grösse.
- c) Der absolute Betrag des komplexen Brechungsindex sei nur wenig von Eins verschieden.
- d) Die streuenden Teilchen seien so weit voneinander entfernt, dass nur Einfachstreuung zu berücksichtigen ist und sich somit die totale Extinktion additiv aus den Extinktionen der Einzelteilchen zusammensetzt.

e) Der Empfänger befindet sich in der Wellenzone des Streufeldes.

f) Absorption und Dispersion in der Nähe einer Spektrallinie können durch die *Lorentz'sche Relation*¹⁾

$$n(\xi) = \bar{n} + \kappa_0 \left[\frac{\xi}{1 + \xi^2} - \frac{i}{1 + \xi^2} \right] \quad (5)$$

dargestellt werden, wobei der mittlere Brechungsindex \bar{n} reell und frequenzunabhängig sei.

Die folgenden Bemerkungen zeigen, dass in praktisch vorkommenden Fällen die Voraussetzungen a) bis f) zu keinen einschränkenden Konsequenzen für die (qualitative) Gültigkeit der damit erhaltenen Ergebnisse führten.

Bemerkungen:

ad a) Diese Bedingung wurde bereits in Kap. 2.2 diskutiert.

ad b) Praktisch kann es sehr wohl vorkommen, dass der Tensorcharakter des Brechungsindex berücksichtigt werden muss, was näherungsweise durch die Betrachtung eines Gemisches von drei Substanzen mit verschiedenen, skalaren Brechungsindices geschehen kann. Die so entstehende Extinktionskurve ist sehr ähnlich derjenigen einer Substanz mit skalarem Brechungsindex, wenn die Verteilungsfunktion der Kugelradien drei stark ausgeprägte Maxima hat.

ad c) Falls $1 \leq |n| \leq 1,1$, ist der Grenzfall (1) eine ausgezeichnete Approximation. Praktisch ist diese Bedingung wohl meistens erfüllt. Für $|n| > 1,1$ ist lediglich die Genauigkeit der Approximation schlechter, ohne deshalb gänzlich unbrauchbar zu werden.

ad d) Von *Trinks*²⁾ wurde gezeigt, dass sich für sehr kleine Teilchen die resultierende Streufunktion additiv aus den Streufunktionen der Einzelteilchen zusammensetzt, sofern nur der Abstand zweier Teilchen grösser als 2–3 Teilchendurchmesser ist. Da *van de Hulst* (l.c.) zeigen konnte, dass die Lösungen, die der Grenzfall (1) des *Maxwell'schen* Randwertproblems liefert, exakt die gleichen sind, die das *Huygens-Kirchhoff'sche* Prinzip liefert, so ist zu erwarten, dass die *Trinks'sche* Bedingung der Einfachstreuung auch für beliebig grosse, aber hinreichend weiche Kugeln Geltung hat.

¹⁾ Diese Beziehung gilt klassisch (vgl. z.B. *M. Born*, „Optik“, S. 476) oder quantenmechanisch (vgl. z.B. *Van Vleck* in „Radiation Laboratory Series“ (M.I.T.), Vol. 13, S. 644), falls nur $\Delta\tilde{\nu} \ll \tilde{\nu}_0$, d.h. die Halbwertsbreite hinreichend klein ist.

²⁾ *W. Trinks*, Ann. Phys. (5) 22, 561 (1935).

ad e) Praktisch ist diese Bedingung selbstverständlich immer erfüllt.

ad f) Da der Realteil n_1 und der Imaginärteil n_2 des Brechungsindex ganz allgemein¹⁾ durch eine *Hilbert-Transformation* zusammenhängen müssen:

$$n_1(\nu) - n_\infty = \frac{1}{\pi} \text{HW} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_2(\nu')}{\nu - \nu'} d\nu' \quad (6)$$

$$n_2(\nu) = -\frac{1}{\pi} \text{HW} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_1(\nu')}{\nu - \nu'} d\nu'$$

ist der Verlauf der Extinktionskurve in der Nähe einer Spektrallinie durch die Absorptionskurve völlig bestimmt. Ist die Absorptionskurve nicht durch eine *Lorentz-Kurve* darstellbar, so kann $n(\nu)$ leicht durch die Reziprozitätsbeziehungen (6) berechnet werden, und man findet dann ganz analoge Resultate, wie sie in Kap. 3 für eine *Lorentz-Kurve* dargestellt sind.

Mit (5) lautet somit der komplexe Streuparameter $z = x + iy$

$$z(\xi) = 4\pi i \cdot R \tilde{\nu}(n-1) = \alpha \left(\frac{\alpha_0}{1 - i\xi} + i\Delta n \right) \quad (7a)$$

$$\approx \alpha_0 \alpha_0 \frac{1}{1 + \xi^2} + i \left[\alpha_0 \alpha_0 \frac{\xi}{1 + \xi^2} + \alpha \Delta n \right], \quad (7b)$$

wobei wir in (7b) wegen $\Delta \tilde{\nu} \ll \tilde{\nu}$ in der Nähe einer Spektrallinie α approximativ durch α_0 ,

$$\alpha_0 = 4\pi R \tilde{\nu}_0,$$

ersetzt haben.

Die Abbildung der Geraden $-\infty \leq \xi \leq +\infty$ durch die Funktion $z(\xi)$ (Gl. (7a)) ergibt in der z -Ebene einen Kreis mit dem Radius $\alpha \alpha_0/2$ und dem Mittelpunkt $(\alpha \alpha_0/2) + i\Delta n$. Projiziert man diesen Kreis (vgl. Fig. 2b) auf das Relief (Fig. 2a) der Funktion $E(x, y)$ und beachtet, dass E eine in y gerade Funktion ist,

$$E(x, y) = E(x, -y),$$

so erhält man eine gute Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten des Verlaufes der Extinktionskurve.

Gemäss Gl. (7) ist die Extinktionsfunktion auch eine Funktion des Teilchenradius

$$E(z) = E'(R), \quad (8)$$

und die über alle Teilchenradien gemittelte Extinktion \bar{E} ist gegeben durch

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E'(R) F(R) R^2 dR}{\int_0^\infty F(R) R^2 dR} \quad (9)$$

¹⁾ Siehe *R. de Kronig*, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926); *H. A. Kramers*, Atti congresso internaz. fisici Como **2**, 545 (1927); *H. Takahasi*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **24**, 63 (1942). Diese Beziehungen gelten völlig unabhängig von irgendeinem Modell, vorausgesetzt wird lediglich eine lineare Elektrodynamik und die Gültigkeit des Kausalitätsprinzips.

wenn $F(R)$ die Verteilungsfunktion der Kugelradien ist. Falls eine Tabelle der Funktion $E(z)$ vorliegt, ist das Problem durch Gl. (9) mit Gl. (7) (oder allgemeiner mit Gl. (6)) leicht numerisch zu lösen.

Da der totale geometrische Streuquerschnitt pro Volumeneinheit durch

$$Q = \pi \int_0^{\infty} F(R) \cdot R^2 dR, \tag{10}$$

gegeben ist, findet man durch Integration über die Zellenlänge l für die Intensität I des durchgehenden Strahles¹⁾

$$I = I_0 \cdot e^{-Q \bar{E} l}. \tag{11}$$

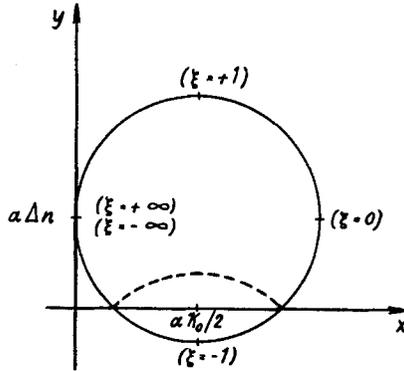


Fig. 2b.

Das Bild der Geraden $-\infty \leq \xi \leq +\infty$ in der z -Ebene.

Für den Spezialfall, dass die Verteilungsfunktion eine Deltafunktion ist,

$$F(R) = N \delta(R - R_0), \tag{12}$$

wird

$$Q = \pi N R_0^2, \quad \bar{E} = E, \tag{13}$$

wobei N die Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit ist. Führen wir die Abkürzungen

$$\chi_0 = 4 \pi \kappa_0 \bar{v} \tag{14}$$

$$C = (4 \pi/3) R_0^3 N \text{ (Volumenkonzentration)} \tag{15}$$

$$\varepsilon = 3 E / (4 \alpha \kappa_0) \text{ (Extinktionsfaktor)} \tag{16}$$

ein, so lautet die Gl. (11):

$$T = I/I_0 = e^{-\chi_0 C l \varepsilon}. \tag{17}$$

¹⁾ Dies ist exakt nur bei unendlicher Schichtdicke l gültig. Bei endlicher Zellenlänge wird das Licht i. M. q -fach,

$$q = 1 \cdot N^{1/2},$$

gestreut. Für additive q -fache Streuung ergibt sich an Stelle von (11)

$$I_q = I_0 [1 - (Q \bar{E} l / q)]^q,$$

welcher Ausdruck für $q \rightarrow \infty$ in (11) übergeht.

2.4. Diskussion eines Spezialfalles.

Man erhält für den Spezialfall

$$\chi_0 R = \alpha_0 \kappa_0 \ll 1 \quad (18)$$

sehr leicht einen Überblick über den Verlauf der Extinktionsfunktion, wenn man um die Stellen

$$x = 0, \quad y = y_0 = \alpha \Delta n \quad (19)$$

nach *Taylor* entwickelt und für z Gl. (7) einsetzt:

$$E(x, y) = E(0, y_0) + \alpha_0 \kappa_0 \left\{ e_1 \frac{1}{1 + \xi^2} + e_2 \frac{\xi}{1 + \xi^2} \right\} + O(\alpha_0 \kappa_0)^2, \quad (20)$$

wobei

$$e_1(y_0) = (\partial E / \partial x)_{0, y_0} = (8 \cdot \cos y_0) / y_0^2 + (4 / y_0^3) (y_0^2 - 2) \cdot \sin y_0, \quad (21)$$

$$e_2(y_0) = (\partial E / \partial y)_{0, y_0} = (8 \cdot \sin y_0) / y_0^2 - (4 / y_0^3) (y_0^2 - 2) \cdot \cos y_0 - 8 / y_0^2. \quad (22)$$

$e_1(y_0)$ und $e_2(y_0)$ sind um $e_1 = 0$ bzw. $e_2 = 0$ oszillierende Funktionen mit

$$\lim_{y_0 \rightarrow \infty} e_j(y_0) = 0, \quad (j = 1, 2)$$

$$e_1(0) = 4/3,$$

$$e_2(0) = 0.$$

Bezeichnen wir analog zu Gl. (8) und (9) mit

$$e_j(y_0) = e_j'(R), \quad (23)$$

$$\bar{e}_j = \frac{\int_0^\infty e_j'(R) F(R) R^2 dR}{\int_0^\infty F(R) R^2 dR}, \quad (j = 1, 2) \quad (24)$$

so folgt aus Gl. (20) für hinreichend kleine $\alpha_0 \kappa_0 = \chi_0 R$

$$\bar{E} = \bar{E}(0, y_0) + \alpha_0 \kappa_0 \left\{ \bar{e}_1 \frac{1}{1 + \xi^2} + \bar{e}_2 \frac{\xi}{1 + \xi^2} \right\}. \quad (25)$$

Für $\alpha_0 \kappa_0 \ll 1$ erhalten wir also das wichtige Resultat:

Die Extinktionskurve einer Suspension, die aus absorbierenden kugelförmigen Partikeln besteht, ist darstellbar durch Superposition:

- a) eines langsam mit der Frequenz variablen Anteils $E(0, y_0)$;
- b) einer Absorptionskurve (wobei der Gewichtungsfaktor sowohl $e_1 > 1$ als auch $e_1 \leq 0$ sein kann!);
- c) einer Dispersionskurve.

Für den Sonderfall, dass der mittlere Brechungsindex der Substanz gleich dem des umgebenden Mediums ist,

$$\Delta n = 0,$$

findet man

$$E = (4/3) \alpha \kappa = (4/3) \chi R, \quad (26)$$

und damit wird:

$$Q \bar{E} = \chi \int_0^\infty F(R) \cdot (4 \pi / 3) \cdot R^3 dR = \chi C. \quad (27)$$

Somit ist:

$$T = I/I_0 = e^{-\chi C}. \quad (28)$$

Das heisst, für diesen Spezialfall ist die Extinktionskurve genau gleich der üblichen Absorptionskurve.

3. Numerische Berechnung von Extinktionsfunktionen $E(x, y)$.

Wir betonten bereits unter Kap. 2.3 im Zusammenhang mit den Gleichungen (8), (9) und folgende, dass zur Berechnung der Transmission einer Suspension in der Umgebung einer Absorptionslinie eine Kenntnis des numerischen Verlaufes der Funktionen $E_K(x, y)$ im Falle kugelförmiger Teilchen benötigt wird. Diese durch Gl. (2a) und (2b) explizit dargestellte Funktion wurde daher in dem durch Tab. 1 angegebenen Rechteck der z-Ebene berechnet.

Tabelle 1.

x		y	
Intervall	Schritt	Intervall	Schritt
0 ... 15,00	1,00	0 ... 15,00	1,00
0 ... 7,75	0,25	0 ... 4,00	0,25
0 ... 6,75	0,25	4,25 ... 6,75	0,25
0 ... 3,75	0,25	7,00 ... 11,00	0,25
0 ... 2,75	0,25	11,25 ... 14,00	0,25
0 ... 1,75	0,25	14,25 ... 18,00	0,25
0 ... 1,875	0,125	0 ... 6,875	0,125

Die Berechnung der Funktionswerte wurde auf vier signifikante Stellen nach dem Komma ausgeführt¹⁾. Die hierzu erforderlichen recht erheblichen numerischen Arbeiten wurden auf der programmgesteuerten Rechenmaschine *Zuse Z4* am Institut für angewandte Mathematik der ETH. vorgenommen.

Wir danken an dieser Stelle auch dem Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Herrn Prof. Dr. *H. Pallmann*, für die Erlaubnis zur Durchführung dieser numerischen Arbeiten am Institut für angewandte Mathematik. Ferner danken wir den HH. Prof. Dr. *E. Stiefel* und Dr. *H. Rutishauser* für die Ausführung der Rechnungen.

4. Resultate und Beispiele.

Fig. 3 und 4 zeigen die „Extinktionsfunktion“

$$\epsilon - \epsilon_0 = 3/(4 \chi_0 R_0) \cdot [E(x, y) - E(0, \alpha \Delta n)]$$

in Funktion der reduzierten Frequenz. Da diese Funktionen vom Vorzeichen der Differenz Δn der mittleren Brechungsindices abhängig sind, wurde als Abszisse

$$E = \xi \cdot \text{sgn}(\Delta n)$$

aufgetragen.

Fig. 3 gibt die Extinktionskurven für den Spezialfall, dass der Absorptionskoeffizient bzw. die Teilchenradien genügend klein sind:

$$\chi_0 R_0 \ll 1 \tag{29}$$

und für verschiedene Differenzen Δn der mittleren Brechungsindices zwischen Teilchen und Medium. Für $\Delta n = 0$ hat die Extinktionskurve den Charakter der normalen Absorptionskurve, für $\Delta n = 2,08$ den der zu der Absorptionskurve zugeordneten Dispersionskurve; für $\Delta n = 4,09$

¹⁾ Die Tabelle der Funktionswerte wird eventuell an anderer Stelle veröffentlicht.

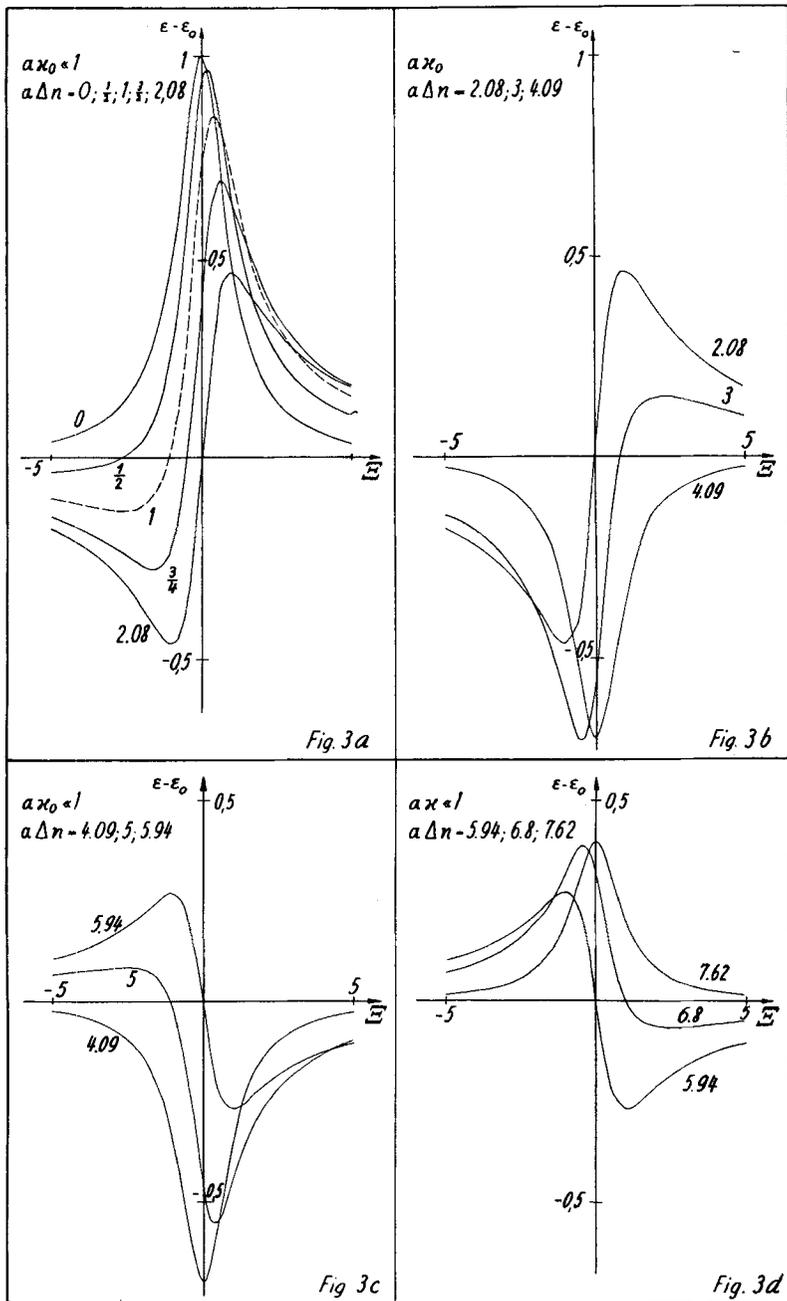


Fig. 3.

Extinktionskurven absorbierender K ugelchen f ur kleine αK_0 und verschiedene Δn .

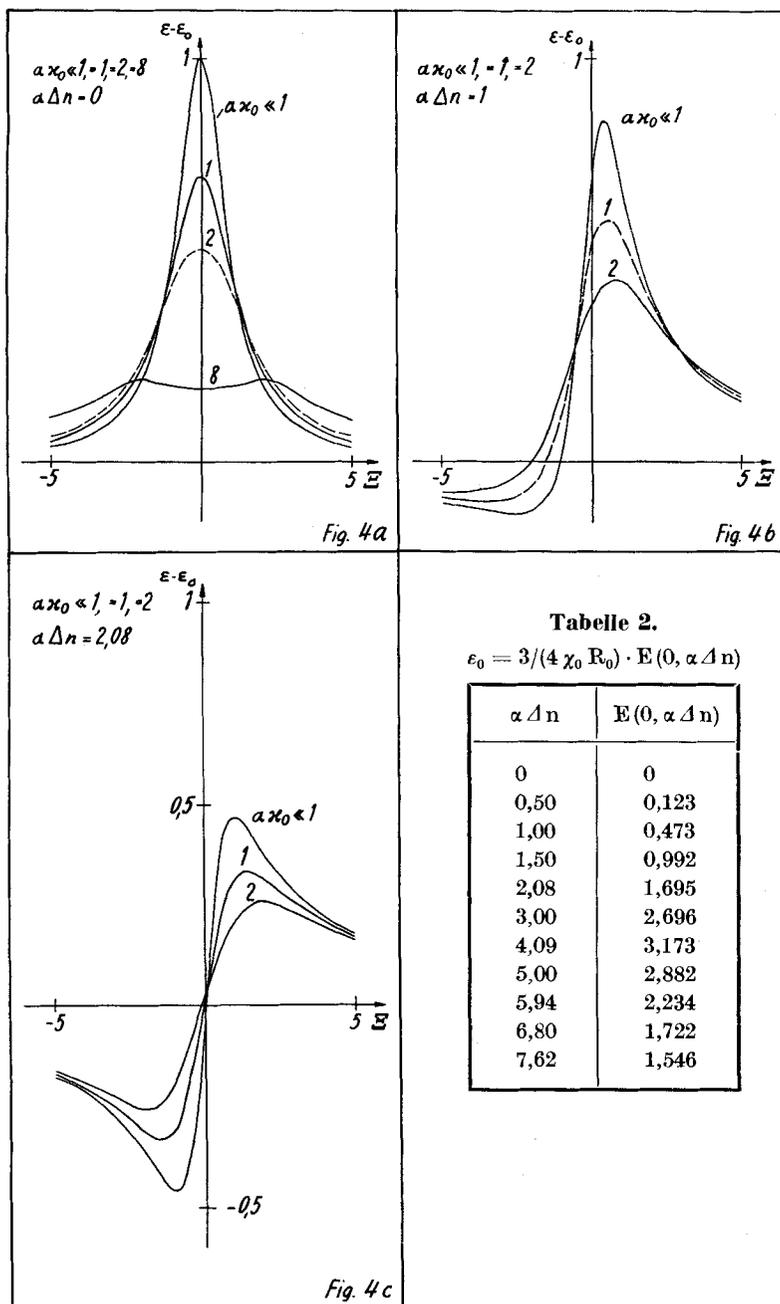


Fig. 4.

Extinktionskurven absorbierender K ugelchen f ur verschiedene αK_0 und $\alpha \Delta n$.

den einer Emissionskurve, für $\Delta n = 5,94$ den einer Dispersionskurve und für $\Delta n = 7,62$ endlich wieder den Charakter einer reinen Absorptionskurve. Mit wachsendem Δn wiederholt sich dieses Verhalten beliebig oft, wobei allerdings die Amplituden der Extinktionskurven beträchtlich abnehmen. Besonders überraschend ist, dass bei $\Delta n = 4,09$ die Extinktionskurve genau den Charakter einer *Lorentz'schen* Emissionskurve mit einem scheinbaren Emissionskoeffizienten von 70% des Absorptionskoeffizienten aufweist, so dass lediglich durch Betrachtung der Extinktionskurve Absorption und Emission nicht unterschieden werden kann¹⁾.

In Fig. 4 haben wir sodann einige Beispiele gerechnet, die nicht durch die Bedingung (29) eingeschränkt sind. Sobald $\chi_0 R_0$ in der Gegend von Eins oder grösser ist, machen sich Sättigungserscheinungen bemerkbar, die in praktisch vorkommenden Fällen ein beträchtliches Mass annehmen können. Wie Fig. 4a zeigt, kann man auch in dem Idealfall $\Delta n = 0$ aus der Extinktionskurve nicht auf die Intensität der Absorptionslinie schliessen, ausser wenn Kugelradien, Verteilungsfunktion usw. genau bekannt sind.

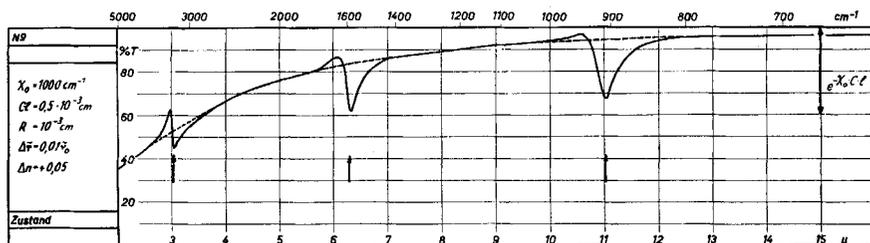


Fig. 5.

Transmissionskurve für eine Suspension absorbierender Kugeln ($\chi_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$; $C \cdot l = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; $R = 10^{-3} \text{ cm}$; $\Delta n = +0,05$; $\Delta \bar{\nu} = 0,01 \bar{\nu}_0$).

Praktisch wird in der Infrarotspektroskopie nicht die Extinktion, die durch ein einziges Teilchen verursacht wird, sondern die Transmission T einer Suspension in einer Zelle mit der Schichtdicke l beobachtet. Bei Kenntnis der Verteilungsfunktion $F(R)$ kann man vermittle der Gl. (17) aus den Extinktionsfunktionen ε die Transmission T berechnen. Da bei dieser Umrechnung aber verschiedene Parameter der experimentellen Anordnung eingehen, möchten wir lediglich ein Beispiel aufführen (vgl. Fig. 5), das typische Verhältnisse der IR.-Spektroskopie berücksichtigt. Der Einfachheit halber nahmen wir als Verteilungsfunktion eine Deltafunktion an (Kugelradius $R_0 = 10 \mu$). Der Unterschied der mittleren Brechungsindizes wurde zu $\Delta n = 0,05$ angenommen. Dieser bewirkt das langsame Abfallen der Transmission gegen das kurzwellige Gebiet hin, wie es experimentell bei allen Spek-

¹⁾ Die „Absorptions“-koeffizienten κ_0 , χ_0 sind durchaus nicht auf positive Grössen beschränkt. Mit negativen κ_0 , χ_0 sind alle unsere Formeln auch für die Emission elektromagnetischer Strahlung gültig.

tren mit Störungen der Linienkontur durch Streueffekte beobachtet wurde. Bei drei verschiedenen Wellenlängen wurde ein absorbierender Resonator mit dem Absorptionskoeffizienten $\chi_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ und der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu} = 0,01 \tilde{\nu}_0$ angenommen. Die in Fig. 5 gezeigte resultierende Extinktionskurve steht mit dem Experiment in bestem Einklang¹⁾. Ein solches Verhalten ist aber nur das einfachst mögliche, welches bei skalaren Brechungsindizes und fast monodispersen Suspensionen die Verhältnisse richtig beschreibt. Ist der Brechungsindex merklich tensoriell, oder hat die Verteilungsfunktion mehrere ausgeprägte Maxima (was beides praktisch vorkommen kann), sind wesentlich verwickeltere Verhältnisse zu erwarten. Das empirische Spektrum Fig. 1b gibt ein Beispiel für diesen komplizierteren Fall (Substanz mit wesentlich tensoriellem Brechungsindex und mit ausgesprochen pinakoidaler Spaltbarkeit).

5. Schlussfolgerungen.

a) Sind in einer Suspension die Teilchen hinreichend klein und hinreichend schwach absorbierend²⁾, d. h. ist

$$\chi_0 R = \alpha_0 \kappa_0 \ll 1 \quad (30)$$

und verschwindet die Differenz zwischen den mittleren Brechungsindizes der Teilchen und umgebendem Medium ($\bar{n} = 1$), so verläuft die Extinktionskurve exakt gleich wie die Absorptionskurve, und man beobachtet denselben Absorptionskoeffizienten.

b) Für den Spezialfall (30) ist die Extinktionskurve bei beliebigen Verteilungsfunktionen der Kugelradien immer darstellbar durch eine Superposition (ohne Vorzeichenbeschränkung!) der Absorptionskurve und der ihr (durch Gl. (6)) zugeordneten Dispersionskurve (vgl. Fig. 3).

Für hinreichend kleine Δn

$$|\Delta n| \leq 2 \quad (31)$$

ist das Maximum der Extinktionskurve gegenüber der Absorptionskurve nach der langwelligen Seite verschoben, falls $\Delta n > 0$, nach der kurzwelligen Seite verschoben, falls $\Delta n < 0$.

c) Ist die Absorptionskurve eine *Lorentz-Kurve*, so liegen im Spezialfall (30) die Extrema im Bereich

$$-1 \leq \xi \leq +1, \quad (32)$$

d. h. es können Verschiebungen der Extrema der Extinktionskurve gegenüber der Resonanzstelle um maximal die halbe Halbwertsbreite auftreten (vgl. Fig. 3). Approximativ gilt dies auch im Fall (33), solange nur die Extinktionskurve einigermaßen die Form einer Absorptions-, Dispersions- oder Emissionskurve hat (vgl. Fig. 4).

¹⁾ Die Pfeile in Fig. 5 geben die Lage der (ungestörten) Resonanzfrequenz und der Doppelpfeil $\exp(-\chi_0 c l)$ die Transmission des (ungestörten, molekulardispersen) Resonators an.

²⁾ Aus der strengen *Mie'schen* Theorie ist leicht ersichtlich, dass diese Folgerung allgemeiner auch für $\alpha \ll 1$ gilt, d. h. bei im Vergleich zu der Wellenlänge kleinen Kugeln.

d) Ist die Bedingung (30) nicht erfüllt, so treten für

$$\alpha \kappa_0 \gtrsim 1 \quad (33)$$

Sättigungserscheinungen auf, d. h. die Extinktionskurven werden gegenüber dem Fall (30) stark verbreitert (vgl. Fig. 4). Im Fall $\alpha \kappa_0 \gg 1$ können in der Extinktionskurve sogar mehrere Maxima auftreten.

e) Falls $\Delta n = 0$ ist (mittlerer Brechungsindex des Mediums = mittlerer Brechungsindex der Kugeln), so sind die Extinktionskurven immer bezüglich der Resonanzstelle symmetrisch.

f) Besonders zu betonen ist, dass man ohne eine sehr genaue Analyse der experimentellen Verhältnisse aus dem Verlauf der empirisch gemessenen Transmission von Suspensionen die Resonanzfrequenz im allgemeinen nur mit einem Fehler von der Grössenordnung der Halbwertsbreite bestimmen kann, dass man ferner kaum ohne weiteres auf eine Asymmetrie der Absorptionskurve des molekular-dispersen Resonators oder auf dessen Absorptionskoeffizienten schliessen kann. Weiter ist zu beachten, dass man allein aus der Extinktionskurve nicht schliessen kann, ob es sich um eine Absorptions- oder um eine Emissionslinie handelt.

Zusammenfassung.

Für optisch weiche Kugeln wurden Streuung und Absorption elektromagnetischer Wellen in der Gegend einer Spektrallinie theoretisch untersucht. Die sich aus der Theorie ergebenden merkwürdigen Veränderungen der Transmissionskurven wurden an zahlreichen Beispielen diskutiert.

Bei Berücksichtigung der speziell in der Infrarotspektroskopie auftretenden Verhältnisse ergab die numerische Auswertung der Theorie die folgenden praktisch wichtigen Resultate:

1. Die Bandenkontur wird im Grenzfall sehr kleiner Radien der suspendierten Teilchen in jedem Dispersionsmittel normal.
2. Für die Verzerrung der Bandenformen ist das Produkt $R(n - 1)$ massgebend (R Teilchenradius, n komplexer relativer Brechungsindex von Dispersionsmittel und dispergierter Substanz).
3. In den einfachsten Fällen setzt sich die Extinktionskurve additiv aus der Absorptionskurve und der Dispersionskurve des Resonators zusammen.
4. Bei den meisten praktisch realisierten Versuchsbedingungen ist das Maximum der Extinktionskurve gegenüber der Resonanzfrequenz des Resonators um nicht mehr als die Halbwertsbreite des Resonators verschoben.

Wir danken auch an dieser Stelle dem *Schweizerischen Nationalfonds* und der *CIBA Aktiengesellschaft* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.