

碳氢化合物 联合散射光谱的基本参量

Г.С. 兰斯贝尔格等著

科学出版社

碳氢化合物联合散射光谱的基本参量

Г. С. 兰斯贝尔格 等著

沈志鸿 关德俶 译

徐积仁 校

科学出版社

~~1960~~

Г. С. ЛАНДСВЕРГ, П. А. ВАКУЛИН И М. М. СУЩИНСКИЙ
ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ
КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Издательство Академии Наук СССР
Москва 1956

內 容 簡 介

本书共分三部分,第一部分叙述了联合散射光谱主要参量的测定方法,其中涉及在测量过程中的一般问题;对于谱线频率、强度和宽度的测量方法;对于碳氢化合物的定性、定量分析。在第二部分中整理了 278 个单体碳氢化合物联合散射谱线的主要参量的图表,其中 140 个单体碳氢化合物的数据是由著者们的实验中得到的,其他系应用了一些文献数据。第三部分是单体碳氢化合物的一些物理常数,为了便于查对,还按次序刊载了这些物质的最特征谱线表。本书可适于物理光学、光谱学、石油化学、有机化学、分析化学等的教学及研究工作者参考之用。

碳氢化合物联合散射光谱的基本参量

Г. С. 兰斯贝尔格 等著
沈志鸿 关德叔 译

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1960 年 7 月第 一 版

书号: 2232 字数: 108,000

1960 年 7 月第一次印刷

开本: 787×1092 1/18

(京) 0001—5,000

印张: 18 1/3 插页: 12

定价: 2.75 元

目 录

緒論	1
----	---

第一部分 測定联合散射光譜最重要参量的方法

第一章 測量联合散射光譜中譜綫参量的一般問題	9
第二章 決定光的联合散射譜綫頻率的方法	18
第三章 測量強度的方法	23
緒言	23
測量強度的照象方法	25
測量強度的光电方法	36
样品的純度	47
溫度和物質的折射率對於強度測量結果的影響	49
第四章 联合散射光譜譜綫寬度的測量	52
第五章 碳氫化合物混合物的定性和定量分析	67
第六章 所採用的文獻數據的處理原則	69

第二部分 联合散射光譜譜綫的基本参量表

第一章 我們測定的數據	85
第二章 經過處理的文獻數據	227

第三部分 輔助表

表 1. 經過研究的碳氫化合物的物理常數	299
表 2. 碳氫化合物光譜中最特征的譜綫	305
參考文獻	319
化合物的索引	321
經過研究的碳氫化合物的联合散射光譜照象	327

緒 論

在研究分子結構或確定物質分子組成的廣泛且重要的研究領域內，分子光譜學占有極其重要的地位；它在這些問題中的作用正如原子光譜學在原子理論及在解決實際光譜分析的問題中所起的卓越作用一樣。

近代理論化學的中心問題是在於確定多原子分子的實際結構；在分子光譜學的数据中、特別是在用光的聯合散射方法所得到的結果中，現代理論化學找到了可靠的支柱。

決定分子結構的光譜方法是基於分子的結構特性與大量光譜特征間的關係上的。

應當指出：在我們現有的知識水平下，對於與電子躍遷有關的可見和紫外區域內的分子光譜研究得較少。已有的資料主要是雙原子分子的；這個光譜學的領域對於雙原子分子提供了充分肯定的價值。至於多原子分子，特別是有機分子，則主要是靠振動光譜（聯合散射光譜和紅外吸收光譜）來探明其結構。在這裡，分子光譜學使我們有很大可能去作出關於分子結構特性的結論。分子本征振動的數目，即其內部的（振動的）自由度的數目，與分子內的原子數目 N 有關；其數目由 $3N-6$ 所決定（對於綫形分子，則為 $3N-5$ ）。但由於分子的對稱性，某些振動頻率則可以是彼此相同的；因此，在實驗中所測出的該分子的不同本征振動的數目就決定了分子的對稱性。在尋求分子的對稱類型時，除了各種振動的數目外，強度、特別是聯合散射譜綫的偏振度的数据，也都起着重要的作用。本征振動的頻率可用來決定表征分子特性的力率數；確定了某些“特征”的頻率，有時可以解決在分子的組成中是否存在著一定的分子團的問題。觀察到分子光譜中的某些譜綫強度高得反常，就可提供關於分子的某些結構特性的重要資料。最後，譜綫形狀和寬度的数据，還可看成是與分子的一定結構元素有關的參量；因此，譜綫的形狀、寬度、強度、偏振度以及頻率的總和，就用為描述分子的特征參量。此外，譜綫的寬度和形狀，還可用來研究分子自由度之間以及相鄰分子之間的能量交換過程。

應當着重指出：為了確定分子的幾何參量（鍵長和鍵角的大小），我們除光譜學的数据之外，假如同時還具有另一些強有力的物理方法的話，例如X射綫攝影法、電子衍射法以及最近採用的中子衍射法，那麼對於分子的動力學的參量（非彈性鍵常數及

非諧性常数)來講,我們几乎只是基于光譜學的数据(其中也包括了無線電光譜學的数据)來得到它們的。甚至在確定一些重要組成的幾何特性(轉動慣量,因而即原子間的相互距離)方面,例如確定自由基(在現代化學的概念中自由基的作用是在不斷地提高的)的幾何特性,光譜學也是一種有特別價值的方法;這是因為由于基上的原子並不穩固,使得一般的研究基上原子的空間排列的方法都是不適用的。

實驗指出:用光譜方法去解決結構的問題,需要系統地研究一系列的化合物的光譜、同系物的和取代物的光譜,特別是異構取代的化合物的光譜。早先,僅僅研究自己所感興趣的一種物質的光譜,因此所下的結論自然就很少有成功的。因此,在解決這樣的結構問題時,一般地是要進行專門性的研究;而已有的文獻資料,主要是用來指出方向或是供制訂研究計劃之用的。在進行這樣的工作時,關於已確定了結構的實際資料的報導是有很大的用處;同時,在已確定了結構的資料中,在一些具體的例子還指出了這些結構問題的解決方法。關於這類的知識可以在現有的文獻中找到,例如在倫達耳(Randall)等所著的书^[1]中就包括有相當大量的紅外吸收光譜的資料;這些資料都是作者們在確定青霉素結構的過程中所累積起來的。某些類似的材料也被收集在光的聯合散射效应的領域內,例如柯尼拉施所著的“聯合散射光譜”一書;此書不久前,已出版了俄譯本^[2]。

除了解決分子結構的問題外,分子光譜的数据還有其它的重要功用。分子光譜的知識可以用來解決複雜混合物的分子分析問題,首先是有机化合物的分析問題。在研究石油產品的組成方面,分子分析方法幫助解決了一些重要的國民經濟問題,這些國民經濟問題都是與我們對石油資源的認識有關的。

為了解決這樣的問題,對於測定光譜数据的準確度的要求是相當地高的。在研究結構的問題時,對於頻率和強度的了解常可能因準確度不高而有所限制,這是因為理論上只能極粗略地來確定這些數值;而在測定偏振度時,則常常滿足于差不多是定性的估計。反之,要解決分析問題是不能缺少準確的譜綫頻率和強度的數值的。此外,還要說明的是,聯合散射譜綫的寬度不論在理論上或是實際的意義上都是一種重要的參量。因此人們曾制定出一些專門方法,這些方法保證了能得到具有很高準確度的全部所必需的參量。

考慮到有机化合物的無窮無盡的多样性,就必需有限制地選擇和安排被研究的對象。我們的選擇首先是从解決我國天然石油中低沸點汽油馏分的分析任務這一角度出發的。所以我們首先研究了沸點約在 150° 以下的烷烴和芳香烴以及某些不飽和烴,今後還將繼續出版一些補充的資料。

不言而喻,首次收集在本書中的碳氫化合物同系物的一些可靠数据(不僅是聯合

散射譜綫的頻率,还包括譜綫的积分強度和寬度的数据),使我們有可能利用这些結果来研究各种各样的理論性的問題,其中也包括了从理論上去計算力学参量的問題.大家知道,在这类的問題里,被研究的光譜的完整性乃与消除杂綫一样(出現这些杂綫是由于試剂的不純或由于将这些譜綫誤归之于一个激发綫的結果),都是具有很大意义的;所以,人們对这一方面給予了特別的注意.当然,除此之外可能还有某些弱綫不是基頻,而是合頻和泛頻;为了解决这种問題,必需要由除去某些譜綫的观点出发,进行光譜的补充分析,提出了进一步的独立的任务.

本书中也列有关于退偏振度的文献数据,这些数据在光譜的理論解釋上是有重要意义的.我們根据以下的理由,可以认为独立地进行譜綫退偏振系数的測量乃是多余的.虽然如所周知,光譜仪器对于瑞利散射譜綫的影响是很显著的,但我們卻不能指望光譜仪器的参量(尤其是狹縫寬度)对于联合散射譜綫退偏振度会有很大的影响;因此,不同的实验条件(这些实验条件其所以有差异乃与所用的光譜仪器不同有关),对于所测定的联合散射譜綫的退偏振系数是不应当有显著的影响的.另一方面,这个系数对于分析問題來說又仅有次要的意义;而对于結構問題來講,在現在的理論水平下主要的也只需知道我們所研究的譜綫是強偏振的还是弱偏振的譜綫就行了.至于說到要使理論深入一步,以便能够利用准确的退偏振系数的数值^[3]的話,这种企图是还处在开始的阶段.因此,現在甚至对于准确度不很高的退偏振系数的数值,照例也可以认为是足够用了.当然,理論的进一步的发展能使我們較好地利用上述参量.但是,这样我們暫且尽可能不以很大的力量去确定这些数据,而只是利用文献上已有的資料;虽然这样有时也会遇到一些与实际不相符合之处.照例,我們利用的是兰克(Rank)等的数据^[4];这是因为在这些工作中,他們是应用同一种方法来求出大量碳氢化合物的許多譜綫的退偏振系数的;这些数据也被列于本书中了.

再論及譜綫的頻率、強度和寬度的数值,它們乃都是分析工作中所必需的最主要的参量.所以我們在第一部分的表中,就彙集了碳氢化合物的这些数据;它們都是經我們仔細測量出来的,而已有的文献中的数据(頻率和強度),則被用作結果的討論.由于在一般的文献上沒有寬度的数据,且強度的数据既不完全、亦不系統、并且还不統一,所以我們有必要重新确定这些参量.

此外,特別重要的是,本书作者們的工作目的之一就是要將本书中的数据表綜合地介紹給研究者們,使他們有可能在混合物中对于表中所列的这些碳氢化合物去进行定量分析.但是,只有在仪器設備的工作再現性的条件相同时才能够利用表中的这些数据(一般說来,再現性是随着測量譜綫強度所用仪器的不同而异).所以,我們就必須确定光譜仪器和激发光源的参量对于所測量的譜綫強度值的影响,并且指明

用那种方式可以保证表上的数据在新的设备上具有再现性。只有完成了这些工作以后,我們才有可能开始編纂另一些合理的表格。应当注意,对于表征紅外吸收的常数来说,这类的工作到现在为止还没有完成。因此,我們暫且还不可能提供出一套能够在任何仪器上运用吸收光谱去进行定量分析的吸收系数。

根据以上所述,本书不仅批判地审查了那些在表征联合散射谱线特征时所必需的常数(即频率、谱线的极大强度和积分强度,以及谱线宽度)的测定方法,而且还确定了适合于本书中所得到的光谱的照相方法;并且也指出了在利用这些数据时的条件。其后,就是我們实验室中所研究过的碳氢化合物的全部必需的数据表。并且,如以前所說的,还列入了由别的文献借用来的谱线退偏振度的数据。除了数字資料和光谱图象(它可以使讀者对谱线在光谱中的分布及其强度的对比关系一目了然)外,还列有用不同的曝光時間所拍摄的两条重复光谱的照片,这就有可能使讀者对于所研究的碳氢化合物的光谱构成一种生动的概念。

按上述计划仔细地研究过的碳氢化合物的总数,共为 140 种;其中包括了沸点約在 150° 以下的烷烃系(即辛烷也在內的全部同分异构体以及某些壬烷)、环烷和一些不飽和烃及芳香烃。

在近期的文献上,曾出现了許多我們沒有研究过但在分析观点上卻很值得注意的新的碳氢化合物的光谱数据^[4]。可惜,在求得这些数据时他們卻并没有考虑到这样重要的因素,例如谱线的宽度;同时,这些数据又都是用光电方法去记录光谱而求得的。所以,要把它們直接应用到摄谱的实际分析工作上就不一定是可能的,并且有时还会引起相当大的誤差。但是,由于这些工作中所研究的碳氢化合物多在合成或提純上有很大困难,因此我們还是希望尽可能更合理地利用这些資料。

根据上述目的所进行的专门性研究揭示了这种可能性,虽然不可以象有谱线宽度数据时所能作到的那样具有完全单值的意义。在本书的第二部分中给出了这些文件的数据;这些数据已經过必要的修正,因此可以用在实际的分析工作上。在本书的第四章內提到在修正这些数据时所依据的原则,并指出在利用它时的一些注意之点。

如果我們自己沒有 140 种經過很仔细地合成并精制的碳氢化合物的話,則編写本书第一部分以及第二部分中的資料的批判工作当然就是不可能进行的。进行这些碳氢化合物的合成和精制工作时是需要很高的技巧的,并且还必須花費大量的人力和時間。由 Б. А. 卡贊斯基(Казанский)院士领导的苏联科学院有机化学研究所催化合成实验室的全体同志,多年来在与我們光学实验室所进行的工作密切合作之下已完成了此項工作。从 Н. Д. 泽林斯基(Зелинский)院士及 Г. С. 兰斯别尔格(Ландсберг)^[10] 院士的序文开始的一系列协同发表的工作^[5-9],是这种友誼合作

的結果。在这里，我們謹向我們的化学家同志們——Б. А. 卡贊斯基院士，А. Ф. 普拉戴 (Платэ) 教授，А. Л. 里伯曼 (Либерман)，Г. А. 搭拉索夫 (Тарасов)，М. Ю. 路金娜 (Лукина)，А. В. 科別林娜 (Коперина)，М. А. 普拉尼施尼柯娃 (Прянишникова)，О. П. 索洛沃娃 (Соловова)，Е. А. 米哈依洛娃 (Михайлова)，Т. Ф. 布兰諾娃 (Буланова)，О. Д. 斯捷里格夫 (Стерлигов)，Н. А. 別里柯娃 (Беликова)，В. А. 欧沃多娃 (Оводова) 等同志們表示衷心的感謝；由于有了他們宝貴的幫助，才使我們完成了这一工作。

本研究工作的物理部分，是通过苏联科学院物理研究所光学实验室的同志們 С. В. 馬尔柯娃 (Маркова)，С. Г. 洛烏启安 (Раутиан)，А. Н. 索考洛夫斯卡娅 (Соколовская)，Г. Г. 彼特拉施 (Петраш)，Г. В. 別列古多夫 (Перегудов)，М. Ф. 伯克施泰 (Бокштейн) 及苏联科学院物理数学学部领导下的光谱学委员会的实验室的同志們 С. А. 烏何林 (Ухолин)，Х. Е. 斯捷林 (Стерин) 及 В. Т. 亚历山年 (Алексанян) 的大力协作之下所得到的。由于有了他們的参加才在相当大的程度上保证了全部工作的完成；其中特别是光谱学委员会实验室的同志們，他們直接参与了詳細的討論并进行了一系列重要問題的檢定的試驗。此外，这些同志們还参加了一系列碳氢化合物参量的測定工作。我們謹向上面提名的全体同志表示衷心的感謝。



第一 部 分

測定聯合散射光譜最重要參量的方法

第一章 測量聯合散射光譜中譜綫參量的一般問題

將光的聯合散射效應应用于分析上乃基于聯合散射光譜是分子“單個的光學特性”。因此，聯合散射光譜可以用來可靠地鑑別散射分子。在光譜中我們常常可以確定用以表征某類化合物的某些“羣底標志”。

對於單體化合物的光譜知識，是進行定性和定量分析時的必要的先決條件。對於定性分析來講，確定分子內部振動的頻率是最重要的，這種頻率就相當於聯合散射譜綫。這些頻率的總和就成為鑑別散射物質分子的重要的分析標志。對於定量分析，還同時需要知道譜綫強度的知識。當知道了純物質光譜中任何一條譜綫的強度和混合物的同一條譜綫的強度後，就可以求出該譜綫所屬的成分在混合物中的含量。在進行定性分析的情形下，當難以判斷某些譜綫是屬於那種物質時，則譜綫的強度也是重要的分析標志。

運用聯合散射光譜進行分子分析，在很多方面是與研究原子的發射光譜的發射光譜分析相似的。原則上來講它甚至更簡單些；這是因為在進行發射光譜分析時的主要困難之一——激發條件對於譜綫強度影響的複雜問題，由於聯合散射譜綫強度首先決定於散射分子的結構，使得比起原子發射光譜分析要小得多。當然，儀器設備的幾何參量和光學參量是影響到譜綫強度的；但正如我們下面將要指出的，這可以通過選擇實驗條件并使之標準化來避免這些影響。與此相同，聯合散射譜綫強度與含量間的關係，照例是較之發射光譜中者更為簡單：當不存在顯著的分子間的作用力時，混合物中各成分的聯合散射譜綫的強度乃與其含量成正比。用聯合散射光譜進行分析時的困難在於譜綫強度微弱，而且這些譜綫又常被連續的背景所遮蓋；這就使得這種分析方法的準確度及靈敏度較之發射光譜要低得多。被分析的化合物的多樣性也是其主要困難；這種化合物種類的多樣性和大多數單體物質在合成與精制上的困難及價值高昂，都使得利用單體物質做為比較物質或用來配制標準混合物的分析方法成為極無前途的方法。被分析的混合物中的多半物質的單體化合物，僅僅在很有限的幾個最大規模的實驗室內才能獲得，且數量很少，一般講來其中某些還是僅有的。

所以，當前最迫切的任務是根據這些寶貴而稀少的單體物質所獲得的數據來制定進行分析的方法；由於這樣，就必須掌握尽可能多的單體化合物的聯合散射光譜的

完全并非常精确的一些特性。

当然,由于有机化合物为数太多(不必讲其数目为无限大),要想把它们的全部都包括进来的任务是不现实的。所以,必须合理地去选择那些首先应当研究的物质。此外,由分析的目的出发,为了正确地运用数据表就还需清楚地了解到联合散射谱线参量的知识。可惜,虽然已提出了这一任务,但却并没有被那些将力量放在研究几百种有机化合物光谱上的人们所重视。

在大多数情况下,联合散射光谱的研究仅局限于测量一种参量——联合散射谱线的频率;测量这种数值是比较简单的,而且在某些先决条件下(关于这些先决条件在第二章中还要详细地叙述)也是能得到一些足够准确和可靠的结果的。

测量强度是一件比较复杂的工作;关于强度的知识对于定量分子分析来讲乃是必需的。但是,只有在很有限的几个工作报告中有着关于联合散射谱线强度的资料;而其中所提出的数值在准确度和可靠性上都是低到无法与频率的数据相比的。在大多数的光的联合散射的工作中,一般并不测量强度,而仅是按假设的尺度予以粗略近似地估计;甚至有时候,强度虽然是测量了,但所提出的数据的确实程度仍然是很成问题的。这一切均与联合散射谱线的强度在一定的实验条件下遭受着很多因素的强烈影响有关。只有在妥善地考虑到所有这些因素之后,所得到的强度数值才能具有完全固定的性质,其强度比例也才可能相当准确地重复出现。

在用照象方法记录光谱的情形下去测量联合散射谱线的强度,当然是需要应用利用着标明强度的严格的照象光度计方法的;此时,应当考虑联合散射谱线所处的连续背景。这个背景,可能会根据试样纯度和实验条件的不同而有很大的变化;所以在任何的测量条件下,若考虑背景不够精确就会严重的影响到结果的重复性。用光电方法记录光谱时,也是有类似的困难,并且,此时还必须消除或考虑那些能够影响记录设备效率底背景的起伏(噪音);这个任务就较之考虑感光板本身的背景更为复杂了。最后,测量条件还应当保证消灭由于所研究的联合散射谱线退偏振度的不同而可能产生的误差。在专门说明测量联合散射谱线强度方法第三章中,我们将提到消灭上述因素影响的方法。

测量联合散射谱线强度时,很重要的问题是谱线具有相当大的原始宽度。不同谱线的原始宽度在很大的范围内变化着;因此,首先就产生了这样的问题:应当选择什么样的测量数值来作为谱线强度的表征。有两种数值可用来最直接地表征该谱线的强度,即谱线的最高强度 I_0 和谱线的积分强度 $I_{\text{积分}}$ (其大小为谱线轮廓的面积所决定)(图1);根据实验条件的不同,我们在测量时就可以得到这一种或那一种的数值。最后,我们也可以得到一些介于 I_0 及 $I_{\text{积分}}$ 之间的数值;这些数值并没有简单的物

理意义,故不可以看成是譜綫的单义的特征,然而实际上在分析时还是可以应用它們的。由于被测量的譜綫的強度数值与光譜仪器及激发光源的参量有关系,并且这种关系在譜綫寬度不同时具有着不同的特性,所以就使得問題更加复杂了。必須注意,無論是用照象的方法或用光电的方法去記錄光譜,所有上述的問題都是存在着的。

由于我們經常所感兴趣的只是譜綫的強度比,所以全部譜綫所共有的乘数就不起任何作用,这就大大地簡化了測量联合散射譜綫強度的方法;这在測量譜綫的积分強度时最为有效。事实上,我們可以很容易証明譜綫积分強度的比值是与光譜仪器設備的参量无关的;同时,联合散射譜綫积分強度的比值与激发光源的参量(激发綫的寬度和形状)也

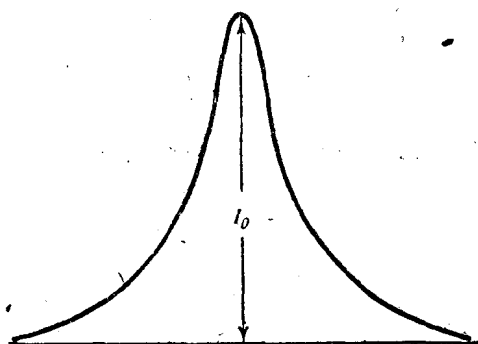


图1 光的联合散射譜綫的輪廓

是无关的。因此,利用了积分強度,就可以大大地簡化在不同試驗条件下为使数据能具有再現性所进行的一些工作。但我們在应用积分強度时,却遇到这样的困难:在測量这些数值时,摄譜仪的狹縫(照象法)或单色仪的出射准直管的狹縫(光电法)必須具有相当大的寬度。在照象法或光电法的情况下,为了測量原始寬度为 $5-6 \text{ 厘米}^{-1}$ 的譜綫的积分強度,都必須使用能够产生光譜寬度約为 30 厘米^{-1} 的狹縫;此时,这台仪器所能达到的分辨能力大大地減小了,也就相应地阻碍了分子分析的可能性。此外,利用寬的狹縫使得甚至在研究单体的物質时也会有增加譜綫互相重迭的危险,这也就妨碍了对于許多譜綫的 $I_{\text{积分}}$ 的測量工作。

測量譜綫极大值的強度有这样一种主要优点,即此时可以利用到光譜仪器的最高分辨能力。但是,在这些測量中应当考虑到光譜仪器和激发光源的参量对于所測結果的可能影响。

設 $a(x)$ 为“仪器的分布函数”,即用单色光照明摄譜仪狹縫时在象面上所得到的強度分布*。如果已知譜綫的形状 $\varphi(x)$,則在照象箱的焦面上(用照象方法記錄光譜时)或在出射准直管的焦面上(用光电方法記錄光譜时)的譜綫的強度分布为

$$F(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) a(x - \xi) dx \quad (I,1)$$

这种分布的极大值強度 I_0 可以由上式令 $\xi = 0$ 来求出,即:

* 此处的仪器函数 $a(x)$ 被理解为仪器的影响,这种影响是与由光栅孔径上的衍射所决定的仪器的有限分辨能力有关系的。也就是說,限制了分辨能力,照明相干性的作用就有了特殊的意义。激发綫的寬度和形状、狹縫的寬度、光譜仪器的衍射和象差的歪曲、光敏层結構的影响等等都是仪器設備参量的影响,关于考虑这些影响的問題,我們将在第四章討論。

$$I_0 = F(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) a(x) dx \quad (1,2)$$

因此,譜綫的极大值强度 I_0 与仪器函数 $a(x)$ 及譜綫形状 $\varphi(x)$ 的关系是很复杂的。仪器函数 $a(x)$ 的形式,不仅由设备本身的参量所决定,并且还决定于狭缝照明的方法(即这个函数的形式,随着射到狭缝上的光的相干程度而改变);这就是产生了额外的困难。

当摄谱仪狭缝用完全相干的或完全不相干的光来照明的极限情况下,仪器函数 $a(x)$ 具有比较简单的形式。实际上用聚光镜照明摄谱仪狭缝时(也就是普通研究联合散射光谱时所作的那样),射到狭缝上的光可以是部分相干的。在这种中间的照明条件下,仪器函数的形式最为复杂。

由于联合散射光谱照例有相当大的宽度,这就使工作简化了很多;因此,也就有可能利用足够宽的摄谱仪狭缝;这是因为这样就可可在一定的范围里提高了光谱的照明度,而实际上又并没有减低仪器的分辨能力。因此,在研究联合散射光谱时,狭缝的宽度总是超过该光谱仪的“正常”狭缝宽度的许多倍。光谱仪的“正常”狭缝宽度由下式表示:

$$S_0 = \frac{\lambda f}{d} \quad (1,3)$$

其中 f ——入射准直镜的焦距, d ——它的有效直径*, λ ——所研究的谱线的波长。

正如我们以前的研究所指出的^[1],当狭缝的宽度 S 远远大于正常宽度时,并且当狭缝的照明是用聚光镜将光源呈象在狭缝上时,射在摄谱仪狭缝上的光就可以认为是完全不相干的;这时,仅需要使聚光镜的孔径稍稍超过准直镜的孔径就行了,也就是说这时的准直镜全被充满且有些剩余。实际上,实现这些条件并适当地使照明的条件标准化是并不困难的;此时,可以利用较简单的公式(对应于完全不相干的光照明狭缝)来代替与狭缝照明的中间条件相对应的复杂的仪器函数;这个公式为:

$$a(x) = \pi \int_{x-b}^{x+b} \frac{\sin^2 u}{u^2} du \quad (1,4)$$

其中 $b = \frac{\pi}{2} \frac{S}{S_0}$, 为由光谱仪器设备的性能所决定的参数。对于这种函数,我们曾找到了近似的表示式;这就是,当被研究的谱线的各种形状 $\varphi(x)$ 为已知时,将(1,2)式进行积分。我们可以看到谱线的极大值强度与参数 b 的函数一样,在谱线的任何形状的情形下都是具有一段近于直线的起始部分的,即当 b 小时谱线的极大值强度 I_0 。

*. 准直镜的有效直径通常小于其常态的直径。

总是与 b 值成正比的。所研究的譜綫的寬度越大，則这种参数的直綫范围也就越大。在測量譜綫強度时，如寬度不低于某种一定的极限，則我們总可以选择出这样的狹縫寬度 S ，使得 b 值落在所要求的范围内。在这些条件下，譜綫极大值強度和狹縫寬度的綫性关系就得以保證了，并且，光譜仪器設備的全部数值就都加进了一个共同的参量——狹縫的工作寬度 S 与狹縫的正常寬度 S_0 的比例关系。

因此，在正确地选择摄譜仪狹縫寬度(参数 b)时，对于那些譜綫，其寬度不小于一已知的极限，則它們的极大值強度是与狹縫的寬度成正比的；这就和連續光譜強度的情况一样。研究了任一种具有可靠的重复性的連續光譜的能量分布之后，我們就有可能将自己所感兴趣的联合散射譜綫的強度单义地表成这种光譜的几部分，然后就可求出联合散射譜綫的相对強度；这样所得到的相对強度是与光譜仪的色散及各波段的透过能力无关的，这与感光板在各波段的的不同灵敏度无关一样。因此我們說，用这种方法所得到的联合散射譜綫的相对強度是这些譜綫的“内在特征”。

任取一条譜綫的強度为強度单位(或作为 100)，我們就可以用这种假定的尺度来衡量全部被研究的譜綫。将待測的譜綫強度与任一种已研究过的物質的光譜強度相比較的方法，同样也可以用来測出譜綫的相对強度，而不必每次采取連續光譜的中間測定。为此，我們只需要根据被比較物質的全部譜綫中最窄的寬度来选择狹縫的寬度(参数 b)；此外，相比較的譜綫在波长上的区别，不应当超过用照象光度方法时，能够不考虑波长对感光板性质的影响的范围，即彼此間相隔不超过 100 厘米^{-1} 。为了应用这种方法去測定譜綫的相对強度，人們就必需收集标准物質；这些标准物質，其譜綫的数目必須足够多，強度也相当大，而且其波长还需分布在待測譜綫所在的全部光譜范围内(即包括約 $1000-1200 \text{ 厘米}^{-1}$ 范围内的光譜段)；在譜綫不够密集的情形下，必需采取考虑到感光板性能与波长間的关系的普通方法。

根据以上所述，一方面摄譜仪狹縫的寬度应当大大地超过該仪器的正常寬度，而另一方面它又不應該大于譜綫极大值強度与参量 b 保持正比关系的极限。同时滿足这两个条件的狹縫寬度，可以很容易的在該仪器上从实验中以不同狹縫寬度測量譜綫強度来决定。对最窄的联合散射譜綫进行这种測量，可以找出极大值強度与狹縫寬度仍然保持正比关系的狹縫极限寬度。既然狹縫寬度是按最窄的譜綫来选择的，显然，对于較寬的綫也一定是适合的；在这样选择狹縫寬度时，我們明显地可以看出，联合散射譜綫的相对強度是与光譜仪器設備参量无关的。由以下的观点来看，这样的狹縫寬度也是最有力的：即在用这种寬度时，甚至最窄的譜綫也能达到最大的強度，而并不相对地提高背景強度。

做到前面所規定的照象条件实际上并不困难，例如对于 ИСП-51 型摄譜仪來說，