

Условия для резонансной передачи энергии в Ne—N₂ и Ne—CO₂ смесях гораздо лучше. В спектре люминесценции Ne—CO₂ смеси при концентрации CO₂ около 0.03% присутствуют линии переходов ($B^2\Pi_u-X^2\Pi_g$) молекулярного иона CO₂⁺ ($\lambda=3510$ и 3674 \AA), возбуждаемых, по-видимому, за счет ионизации Пеннинга.

Спектр испускания Ne—N₂ смеси содержит яркие молекулярные полосы $B^2\Sigma_u-X^2\Sigma_g$ иона N₂⁺ ($\lambda=3914, 4278$ и 4709 \AA) и полосы $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ молекулы N₂ ($\lambda=3371, 3577$ и 3805 \AA). Наивысшая яркость этих полос достигается при концентрациях N₂ в смеси, равной 1% для переходов $B^2\Sigma_u-X^2\Sigma_g$ и 10% — для переходов $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$. В последнем случае яркость линий $3p-3s$ NeI в 2-3 раза ниже, чем в смеси, содержащей 1% N₂. В механизме возбуждения Ne—N₂ смеси остается невыясненной причина увеличения примерно на 15% интенсивности красных линий и уменьшение интенсивности синих линий NeI при малых концентрациях азота в смеси, а также сильное возбуждение второй положительной системы полос молекулы N₂ при увеличении концент-

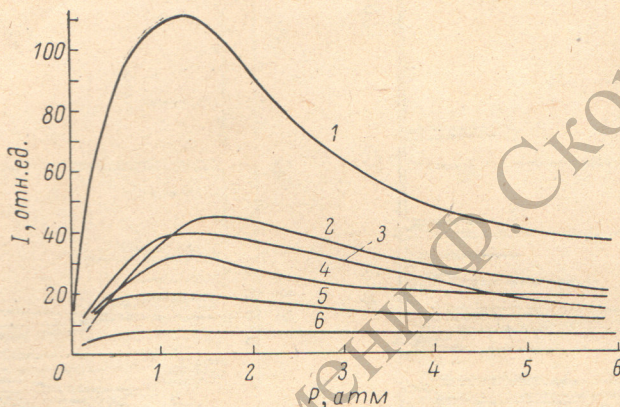
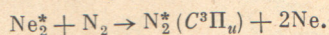
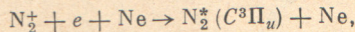


Рис. 2. Интенсивность некоторых линий переходов $2p^53p-2p^53s$ NeI в зависимости от давления.

1 — 585.2 нм ($2p_1-1s_2$); 2 — 703.2 нм ($2p_{10}-1s_2$), 3 — 614.3 нм ($2p_6-1s_2$), 4 — 638.2 нм ($2p_7-1s_2$), 5 — 594.5 нм ($2p_4-1s_2$), 6 — 602.9 нм ($2p_2-1s_2$).

рации азота в смеси до 10%. Можно предположить, что это возбуждение обусловлено рекомбинацией иона N₂⁺ и передачей возбуждения при ударах с молекулой Ne₂^{*}



Литература

- [1] W. R. Bennett. Ann. Phys., 18, 367, 1962.
- [2] P. E. Thiess, G. H. Miley. IEEE Trans. Nucl. Sci., 21, 125, 1974.
- [3] S. Dondes, P. Harteck, C. Kunz. Rad. Res., 27, 174, 1966.
- [4] J. C. Guyot et. al. In: Research on uranium plasmas and their technological application. Ed. by K. Thom and T. Schneider, NASA-SP-236, NASA, Wash., 1971, p. 357.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1976 г.

УДК 539.194+539.143.44

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

А. А. Богуславский, Р. Ш. Лотфуллин и С. К. Щербакова

Частоты крутильных колебаний молекул обычно определяются методами ИК и КР спектроскопии. На основе модели крутильных колебаний [1-4] объясняются температурные зависимости частот ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в подавляющем числе кристаллов. Однако имеется целый ряд веществ, для которых частоты крутиль-

ных колебаний молекул методами ИК и КР спектроскопии не изучены. В таких веществах при наличии в их составе квадрупольных ядер из температурной зависимости частот ЯКР можно получить информацию о динамике движения молекул в решетке, особенно в области частот 100 см^{-1} , так как именно такие низкочастотные движения молекул или их сегментов наиболее эффективно влияют на частоту ЯКР.

В данной работе авторами предлагается метод сравнительного исследования крутильных колебаний молекул в кристаллической решетке по температурным зависимостям частот ЯКР двух соединений: контрольного и исследуемого. В качестве контрольного соединения используется KClO_3 . Использование в спектрометре ЯКР этого соединения позволяет также по температурной зависимости частоты ЯКР ^{35}Cl определять температуру изучаемых соединений с точностью 0.01 К в широком диапазоне температур [5].

Было проведено совместное исследование температурных зависимостей частот ЯКР ^{35}Cl подобных по структуре соединений: AgClO_3 и KClO_3 . При этом учитывалось, что спектральные параметры ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 , ИК и КР-спектры KClO_3 исследованы достаточно подробно (см., например, [6]). В то же время параметры ИК и КР спектров AgClO_3 неизвестны.

Как видно из рисунка, взаимозависимость частот ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 и AgClO_3 во всем исследованном диапазоне температур ($20 \div 190^\circ \text{C}$) носит линейный характер, однако наклон прямых до и после фазового перехода I рода в AgClO_3 различен. Линейная взаимозависимость частот ЯКР указывает на подобие динамики движения молекул KClO_3 и AgClO_3 в кристаллической решетке.

Температурная зависимость частоты ЯКР, обусловленная крутильными колебаниями молекул, объясняется на основе теории Байера—Кушиды [3, 4]

$$\nu = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{16\pi^2} \frac{h}{I\nu_i} \text{cth} \left(\frac{h\nu_i}{2kT} \right) \right], \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, ν — частота ЯКР при температуре T , ν_0 — частота ЯКР неподвижной молекулы, которая имела бы место, если бы колебания кристаллической решетки и внутримолекулярные колебания полностью отсутствовали, ν_i — частота крутильных колебаний молекул, I — момент инерции молекулы. Формула (1) была выведена для случая аксиально-симметричного градиента электрического поля в месте расположения исследуемого ядра с квадрупольным моментом.

Все параметры в (1) для KClO_3 обозначим индексом 1, для AgClO_3 — индексом 2. Также введем обозначения

$$\Delta\nu_1 = \nu_{01} - \nu_1, \quad \Delta\nu_2 = \nu_{02} - \nu_2, \quad (2)$$

где ν_{01} и ν_{02} — частоты ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 и AgClO_3 для неподвижных молекул соответственно.

Из рис. 1 видно, что угол наклона прямой для каждой из двух фаз в AgClO_3 к оси частот ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 φ_α , φ_β имеет постоянную величину; поэтому можно написать

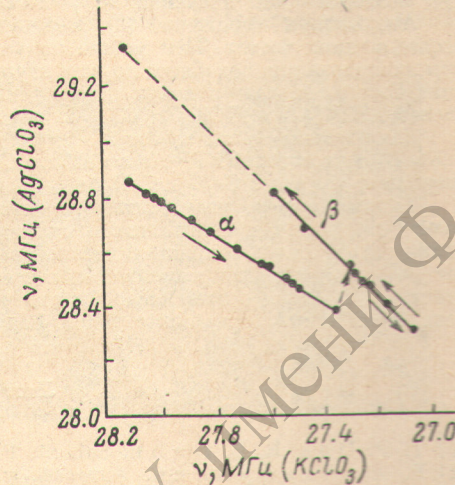
$$\frac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1} = \frac{\nu_{02}}{\nu_{01}} \frac{I_1\nu_{i1}}{I_2\nu_{i2}} \frac{\text{cth} \left(\frac{h\nu_{i2}}{2kT} \right)}{\text{cth} \left(\frac{h\nu_{i1}}{2kT} \right)} = \text{tg } \varphi = \text{const}. \quad (3)$$

Если учитывать, что обычно $(1/\nu)(d\nu/dT) \sim 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [1], то, пользуясь выражением (1), легко вывести соотношение

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\nu_{01}}{\nu_{02}}. \quad (4)$$

При наличии крутильных колебаний $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и при температурах $\sim 300 \text{ К}$, $h\nu_i/2kT < 1$. Пользуясь выражениями (3), (4) и предполагая, что $h\nu_i/2kT < 1$ для рассматриваемого случая, можно вывести формулу, при помощи которой можно вычислить частоту крутильных колебаний ν_{i2} , например, для β -фазы AgClO_3 в виде

$$\nu_{i2\beta} = \sqrt{\frac{I_1\nu_2}{I_2\nu_1} \frac{1}{I_2\nu_1} \frac{1}{12} \frac{(\frac{h\nu_{i1}}{kT})^2 - 1}{\frac{1}{12} \left(\frac{h\nu_{i1}}{kT} \right)^2 - 1 - \text{tg } \varphi_\beta}} \nu_{i1}. \quad (5)$$



Взаимозависимость частот ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 и AgClO_3 .

Аналогичное выражение можно записать для частот крутильных колебаний и для α -фазы AgClO_3 . Температурная зависимость частоты ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 в основном определяется двукратно вырожденными крутильными колебаниями ClO_3 -группы около двух ортогональных осей, перпендикулярных оси симметрии молекулы с частотой 102 см^{-1} [6]. Очевидно, температурная зависимость частоты ЯКР ^{35}Cl в AgClO_3 имеет аналогичную природу. При значениях $\nu_i \sim 100 \text{ см}^{-1}$, $T \geq 300 \text{ К}$ величина $(1/12) \times (h\nu_i/kT)^2 \ll 1$, и поэтому выражение (5) с большой степенью точности будет иметь вид

$$\nu_{i2\beta} = \sqrt{\frac{I_1 \nu_2}{I_2 \nu_1} \frac{1}{\text{tg } \varphi_\beta}} \nu_{i1}.$$

Предполагая, что моменты инерции ClO_3 -групп в KClO_3 и AgClO_3 равны ($I_1 = I_2$) и подставляя значения $\nu_2/\nu_1 = 1.04$ и $\text{tg } \varphi_\beta = 1$ ($\varphi_\beta = 45^\circ$) в (6), получим значение $\nu_{i2\beta} = 1.02 \nu_{i1} = 104 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные вычисления дают значение $\nu_{i2\alpha} = 152 \text{ см}^{-1}$ при использовании значений $\nu_2/\nu_1 = 1.025$ и $\text{tg } \varphi_\alpha = 0.46$.

Анализируя выражение (3), можно сделать вывод о том, что при совместных исследованиях частот ЯКР можно получить линейную взаимозависимость не только при исследовании подобных по структуре веществ, но и при одинаковом характере динамики движения молекул. Проведенные нами исследования взаимозависимости частот ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 и CaCl_2O_2 подтверждают этот вывод.

Взаимозависимости частот ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 с частотой ^{63}Cu в Cu_2O ; частот ^{35}Cl в KClO_3 с частотой ЯКР ^{75}As в CsH_2AsO_4 носят нелинейный характер. Этот факт подтверждает то, что в Cu_2O и CsH_2AsO_4 динамика движения молекул отлична от KClO_3 .

Таким образом, результаты проведенных в данной работе исследований показывают, что метод сравнительного исследования крутильных колебаний (динамики движения) молекул в кристаллической решетке по температурным зависимостям частот ЯКР представляет несомненный интерес при определении параметров ИК и КР спектров. В связи с этим было бы интересно сравнить полученные в данной работе результаты с исследованиями ИК и КР спектров.

Литература

- [1] T. P. Das, E. L. Hahn, Sol. St. Phys., suppl., 1, 1958.
- [2] Р. Ш. Лотфуллин, Автореф. канд. дисс., Киев, 1972.
- [3] H. Bayer, Zs. Physik, 130, 227, 1951.
- [4] T. Kushida, J. Sci. Hiroshima Univ., A19, 327, 1955.
- [5] С. К. Щербакова, А. А. Богуславский, В. М. Бурбело, Р. Ш. Лотфуллин, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2505, 1975.
- [6] Р. Ш. Лотфуллин, А. А. Богуславский, Р. В. Магера, Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2497, 1975.

Поступило в Редакцию 6 января 1977 г.

УДК 535.317.1

К ВОПРОСУ О ПЕРЕДАЧЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ЛИНЗОВОЙ ЛУЧЕВОДНОЙ ЛИНИЕЙ

М. М. Дедловский, Е. Л. Ефремов и И. П. Коршунов

Представляет интерес оценить возможности лучеводных линий [1] для передачи оптического изображения объектов на большие расстояния. Проведенные ранее исследования показали, что такие линии характеризуются низкими световыми потерями и достаточно малыми флуктуациями фазы световой волны в пределах апертуры [2-4]. Вместе с тем есть опасения, что качество такой передачи будет низким, т. е. изображение окажется слабо разрешенным из-за накопления aberrаций и рассеяния вдоль линии. Возможными причинами возникновения этих нежелательных факторов являются: неоднородности в стекле и на поверхностях оптических деталей, турбулентные неоднородности воздуха, заполняющего экранирующую оболочку линии, а также погрешности юстировки линии. В исследованном участке линии изображение передавалось более, чем через 20 оптических деталей (линзы, клинья, зеркала), технологические неровности поверхностей которых не превышают $\lambda/10$. Лучеводная линия как система с большими воздушными промежутками весьма чувствительна к состоянию воздуха в ней. Это, в частности, подтверждается результатами экспериментальных исследований нестабильности ее электрической длины [3, 4]. Теоретический учет всего