

Максимальный сигнал достигался варьированием режима лампы и температуры фильтра и кюветы. Выключение в этих условиях фильтра приводило к полному исчезновению сигнала. Слабый сигнал возникал лишь при сильном перегреве лампы с парами калия. При этом по интенсивности он не превышал 10% от максимального сигнала в условиях применения изотопной фильтрации. Этот вариант эксперимента близок к условиям работы [2].

Литература

- [1] D. A. Jackson, H. Kuhn. Proc. Roy. Soc., London, A165, 303, 1938.
[2] A. L. Bloom. Phys. Rev., 119, 1946, 1960.

Поступило в Редакцию 16 мая 1972 г.

УДК 535.34-15+535.375.5 : 535.373.1

О ДВУХ МОДИФИКАЦИЯХ ТРЕХБРОМИСТОГО ФОСФОРА

А. Т. Козулин, А. В. Гоголев, В. И. Карманов
и В. А. Мурцовкин

Колебательный спектр трехбромистого фосфора изучался как методом спектров комбинационного рассеяния (КР) [1], так и методом инфракрасного поглощения [2]. Имеются сведения о поведении спектра в смеси различной концентрации с треххлористым фосфором [3]. Данных о поведении спектра трехбромистого фосфора при различных температурах в литературе нет. Подобные исследования представляют интерес с точки зрения межмолекулярного взаимодействия. Имеет смысл сопоставить с этой точки зрения поведение спектра трехбромистого фосфора при различных температурах с аналогичными исследованиями [4] треххлористого фосфора.

С этой целью нами были записаны спектры КР трехбромистого фосфора в жидком и твердом состояниях в широком температурном интервале (77—400° К). Спектр КР записывался на приборе ДФС-12; в качестве возбуждающей линии использовалась линия ртути 4358 Å. Образец помещался в специальный криостат, в котором температура создавалась дозированным потоком паров азота или нагретого воздуха. Представлялась возможность записать спектр и непосредственно в атмосфере жидкого азота. Температура задавалась и стабилизировалась автоматически с точностью $\pm 1^\circ$ специально изготовленной электронной установкой по типу [5] с некоторыми конструктивными изменениями применительно к исследованию спектров КР. Температура образца дополнительно контролировалась дифференцированной термопарой. Особое внимание обращалось на подготовку образца: вещество подвергалось многократной перегонке под вакуумом.

На рис. 1 представлены спектры КР трехбромистого фосфора в жидком и твердом состояниях при различных температурах. Молекула PBr_3 относится к пирамидальным молекулам типа XY_3 и в соответствии с симметрией C_{3v} в жидком состоянии имеет четыре частоты, две из которых (161 и 400 cm^{-1}) являются полносимметричными (тип симметрии A), а две другие дважды вырожденными (тип симметрии E). При понижении температуры, а также при переходе жидкость—кристалл частоты деформационных колебаний (116 и 161 cm^{-1}) испытывают коротковолновый сдвиг, а частоты валентных колебаний (400 и 409 cm^{-1}) — длинноволновый.

Подобное смещение проявляют все исследованные нами [4] пирамидальные молекулы, вступающие во взаимодействие с окружающими молекулами.

Типичным является и расщепление полносимметричных колебаний для некоторых пирамидальных молекул (PCl_3 , $AsCl_3$), способных давать димеры [4] или образующих комплексы с углеводородами, как например $AsCl_3$ с трибутилфосфатом [6]. Молекула трехбромистого фосфора также относится к этой группе молекул, поскольку при температуре 290° К (рис. 1, б) имеет место расщепление полносимметричного колебания (381 cm^{-1}).

Его нельзя отнести к расщеплению дважды вырожденного колебания, лежащего в той же области валентных колебаний, за счет понижения симметрии, так как частота 116 cm^{-1} колебания того же типа симметрии E , остается одиночной в жидком состоянии при температуре 290° К и ниже. При переходе в кристалл область валентных колебаний расщепляется на большее число компонент и вместо трех частот (как этого требует теория для молекул типа XY_3) наблюдается шесть частот (рис. 1, в). Обнаруженные изменения в спектре КР трехбромистого фосфора совершенно аналогичны изменениям, которые мы наблюдали в спектре треххлористого фосфора [4, 7]. Как указывалось ранее [4, 7], это связано с образованием этаноподобного димера, связь в котором реализуется через атом фосфора. Такая квазимолекула $2PBr_3$ сохраняется в кристалле вплоть до температуры жидкого азота (рис. 1, е).

Однако в отличие от треххлористого фосфора связь в димере трехбромистого фосфора весьма неустойчива. Уже при резком охлаждении образца (при переходе жидкость—кристалл) мы имеем дело с другой модификацией трехбромистого фосфора, спектр которой представлен на рис. 2. Представленный спектр КР трехбромистого фосфора очень похож на спектр треххлористой сурьмы [4]. По-видимому, в этой второй модификации молекулы трехбромистого фосфора располагаются в элементарной

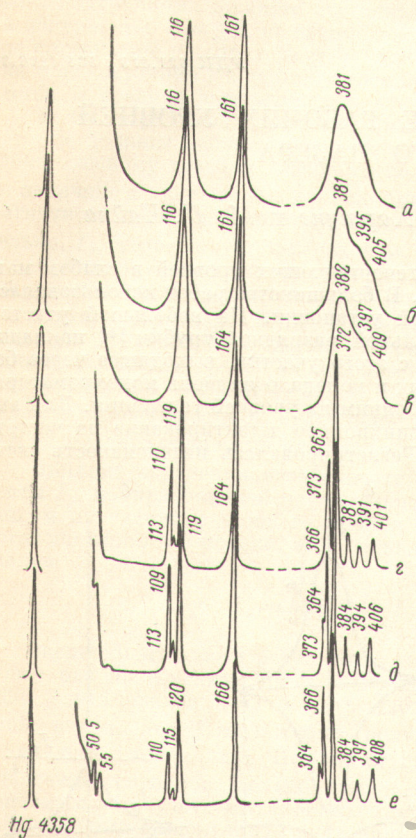


Рис. 1. Влияние температуры и фазового перехода на спектр КР трехбромистого фосфора (I модификация).

Жидкость: а — 320, б — 290, в — 210° К, кристалл: г — 200, д — 120, е — 77° К.

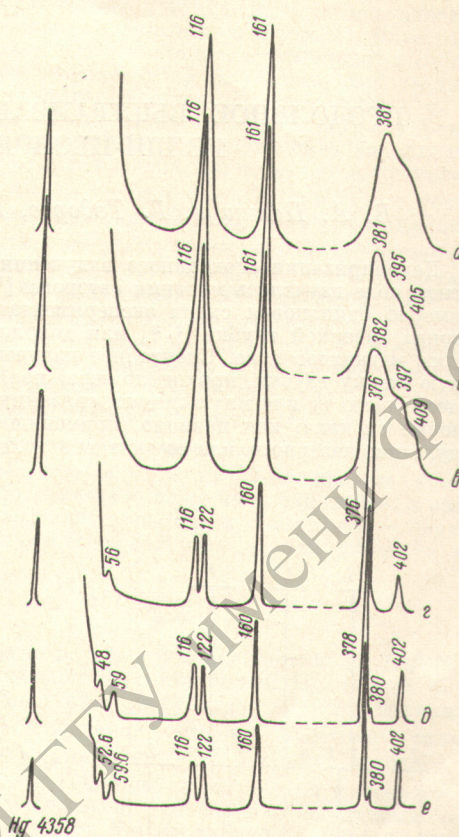


Рис. 2. Влияние температуры и фазового перехода на спектр КР трехбромистого фосфора (II модификация).

Жидкость: а — 320, б — 290, в — 210° К, кристалл: г — 200, д — 120, е — 77° К.

ячейке кристалла аналогично молекулам треххлористой сурьмы [5]. Вторая модификация трехбромистого фосфора также может существовать во всем исследуемом температурном интервале кристалла вплоть до температуры жидкого азота (рис. 2, е), хотя мы наблюдали самопроизвольный переход молекул трехбромистого фосфора из первой модификации (рис. 1) во вторую (рис. 2). Имел место и обратный переход. Иначе говоря, молекулы трехбромистого фосфора в твердом состоянии могут существовать в двух модификациях в температурном интервале 77—233° К, располагаясь в элементарной ячейке кристалла аналогично молекулам треххлористого фосфора (первая модификация), либо аналогично молекулам треххлористой сурьмы (вторая модификация). Обе модификации весьма неустойчивы, совершая самопроизвольный переход из одной в другую.

Литература

- [1] P. Dauge, B. Трушпу, J. Sabannes, A. Rousset. Ann. de phys., 12, 375, 1929.
- [2] P. W. Davis, R. A. Oetjen. J. Molec. Spectr., 2, 253, 1958.
- [3] O. Burkard. Zs. phys. Chem., B30, 298, 1935.
- [4] А. Т. Козулин. Опт. и спектр., № 4, 1972.
- [5] В. П. Анферов, М. З. Юсупов. Тр. ЕНИ при Пермском университете, 12, вып. 4, 1971.
- [6] J. E. Davies, D. A. Long. J. Chem. Soc., 8, 1757, 1968.

- [7] А. Т. Козулин, Г. И. Баранов, А. В. Сечкарев. Изв. вузов, физика, № 7, 135, 1971.
 [8] J. Lindqvist, A. Niggli. J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 345, 1956.

Поступило в Редакцию 5 июля 1972 г.

УДК 621.373 : 535 (206.3)

ПРОДОЛЬНОЕ ВЫСТРАИВАНИЕ РАБОЧИХ УРОВНЕЙ ГЕЛИЙ-НЕОНОВОГО ЛАЗЕРА

В. А. Полщук, Г. Тодоров, К. Хартунг и М. П. Чайка

Деполаризация спонтанного излучения с генерирующих уровней в слабом магнитном поле изучалась многими авторами [1-6]. В большинстве работ использовалась примерно одинаковая схема экспериментальной установки. На небольшой участок разряда лазерной трубки [2, 3] или дополнительной разрядной трубки [4] накладывалось магнитное поле. Спонтанное излучение с этого участка, выходящее через боковую стенку трубки, проходило через поляризатор и попадало на щель монохроматора, выделяющего ту или иную линию, связанную с одним из уровней генерации. Для выделения сигнала, как правило, применялось синхронное детектирование на частоте модуляции лазерного или магнитного полей. Регистрировалась интенсивность света

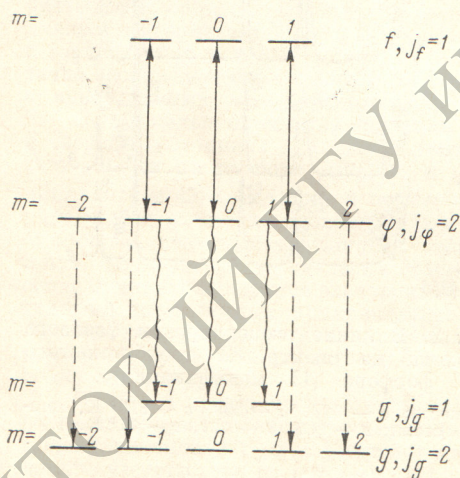


Рис. 1. Схема переходов при вынужденном и спонтанном излучении, а также переходов под влиянием магнитного поля.

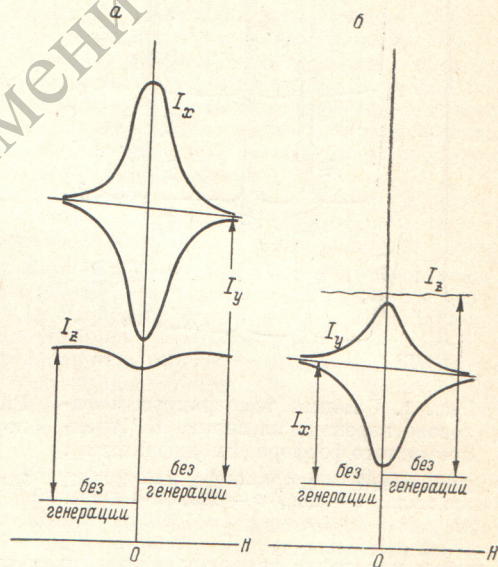


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемые сигналы при генерации на длине волны $\lambda = 632.8$ нм.

λ , нм: а — 609.6, б — 594.5

с поляризациями, перпендикулярными магнитному полю (назовем их I_x и I_y) и иногда — параллельной ему (назовем I_z).

Во многих из перечисленных выше работ было обнаружено отличие величин сигналов на двух перпендикулярных полю компонентах [3, 4, 5]. Также была выявлена зависимость от магнитного поля параллельной компоненты I_z [4, 5]. Эти результаты объяснялись [3, 4] влиянием магнитного поля на населенность уровней с учетом насыщения поглощения лазерным полем.

Рассмотрим простую модель, описывающую влияние магнитного поля на населенность и позволяющую объяснить не только сам факт искажения сигналов, но и предсказать, в какую сторону должен измениться сигнал в той или иной поляризации.

Пусть квантовые числа j верхнего и нижнего лазерных уровней соответственно равны: $j_f = 1$ и $j_\psi = 2$. Именно этот случай реализуется в гелий-неоновом лазере, генерирующем на любой из длин волн 0.63, 1.15 и 3.39 мкм. Направим, пока рассматривается эта модель, ось квантования по электрическому вектору лазерного поля. В такой системе координат последнее будет вызывать только π -переходы, показанные на рис. 1 сплошными линиями.