

использовать данные по сдвигу частоты инверсии. Тушение флуоресценции 1-АФ в присутствии Ф и ПХФ, по-видимому, объясняется образованием азафенантреном с этими добавками нефлуоресцирующего комплекса, в котором π -электронные системы партнеров сопряжены с соответствующими функциональными группами, образующими МВС. Таким образом, константу тушения в данном случае можно [6-8] получить из наклона прямой, связывающей тушение $(I_0/I) - 1$ (где I_0 — интенсивность флуоресценции в отсутствие, I — при добавлении тушителя) с концентрацией тушителя $[Q]$. Зависимость $(I_0/I) - 1$ от $[Q]$ в нашем случае в пределах погрешности действительно является линейной (см. рисунок), что свидетельствует о преобладании тушения одного типа. Из температурной зависимости константы K_Q (см. таблицу) получается величина W_g .

Для определения энергии W_g использовались полученные нами данные по температурной зависимости константы равновесия K_g реакции образования МВС в основном электронном состоянии (по электронному спектру поглощения). Эти результаты также приведены в таблице. Следует отметить хорошее совпадение полученных нами значений K_g при комнатной температуре с результатами работы [5].

Значения энтальпии комплекса 1-АФ—Ф, вычисленные по температурной зависимости констант равновесия, равны $W_g = (4.4 \pm 0.5)$ ккал./М и $W_e \geq (5.0 \pm 0.6)$ ккал./М, что согласуется с выводом о малом изменении энтальпии этой системы при возбуждении в полосе 1L_b , сделанном выше на основании данных по сдвигу.

Литература

- [1] Т. Г. Мейстер, Г. Я. Зеликина, В. П. Клиндухов. Опт. и спектр., 36, 668, 1974.
- [2] J. Pimentel. J. Am. Chem. Soc., 79, 3323, 1957.
- [3] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [4] Т. Г. Мейстер. Опт. и спектр., 30, 220, 1974.
- [5] M. Nakamizo. Spectrochim. Acta, 22, 2039, 1966.
- [6] N. Mataga, T. Kubota. Molecular Interactions and Electronic Spectra. M. Dekker, N. Y., 1970.
- [7] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 32, 831, 1974.
- [8] А. А. Крашенинников. Опт. и спектр., 33, 791, 1972.

Поступило в Редакцию 4 мая 1973 г.

УДК 539.196.01

УЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РЕШЕНИИ ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОФОРМА

Н. В. Богачев

Как показано в работе [1], рассеивающая способность (РС) молекулы в конденсированной фазе выражается через след и анизотропию тензора производной «эффективной» поляризуемости — $b'^{\text{эфф}}$ и $g'^{\text{эфф}}$. Выражения для $b'^{\text{эфф}}$ и $g'^{\text{эфф}}$ легко построить с помощью формулы, полученной в [2]. Согласно этой формуле, любой элемент тензора производной «эффективной» поляризуемости связан с соответствующим элементом тензора производной поляризуемости соотношением

$$L_{ij} = \frac{gk(r, T, \alpha)}{\left(1 - \frac{\rho k(r, T, \alpha)}{a^3} a_{ii}\right) \left(1 - \frac{\rho k(r, T, \alpha)}{a^3} a_{jj}\right)}, \quad (1)$$

где

$$\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_e}\right)^{\text{эфф}} = L_{ij} \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_l}\right).$$

Здесь $g = 3n^2/(2n^2 + 1)$, $\rho = 2(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ (n — показатель преломления), $k(r, T, \alpha)$ — некоторая функция, ответственная за дисперсионные и индукционные силы в жидкости, α — средняя поляризуемость, a_i и a_j — компоненты тензора поляризуемости молекулы, a — онзагеровский радиус.

Рассмотрим молекулу хлороформа; эта молекула принадлежит к группе симметрии C_{3v} и имеет колебания типов симметрии A_1 и E .

Для колебания типа A_1 РС в жидкости будет

$$\begin{aligned} (PC)_{\text{жидк.}}^{A_1} &= 5 (b'^{\text{эфф.}})^2 + 13 (g'^{\text{эфф.}})^2 = \\ &= 5 \left[2 \left(\frac{\partial a_{\xi\xi}}{\partial Q_l} \right)^{\text{эфф.}} + \left(\frac{\partial a_{\zeta\zeta}}{\partial Q_l} \right)^{\text{эфф.}} \right]^2 + 13 \left[\left(\frac{\partial a_{\xi\xi}}{\partial Q_l} \right)^{\text{эфф.}} - \left(\frac{\partial a_{\zeta\zeta}}{\partial Q_l} \right)^{\text{эфф.}} \right]^2 = \\ &= 33 L_{\xi\xi}^2 \left(\frac{\partial a_{\xi\xi}}{\partial Q_l} \right)^2 + 18 L_{\zeta\zeta}^2 \left(\frac{\partial a_{\zeta\zeta}}{\partial Q_l} \right)^2 - 6 L_{\xi\xi} L_{\zeta\zeta} \left(\frac{\partial a_{\xi\xi}}{\partial Q_l} \right) \left(\frac{\partial a_{\zeta\zeta}}{\partial Q_l} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Аналогично для колебаний типа симметрии E РС в жидкости будет

$$\begin{aligned} (PC)_{\text{жидк.}}^E &= 2 \cdot 13 (g'^{\text{эфф.}})^2 = 78 \left\{ \left[\left(\frac{\partial a_{\xi\xi}}{\partial Q_l} \right)^{\text{эфф.}} \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial a_{\eta\zeta}}{\partial Q_l} \right)^{\text{эфф.}} \right]^2 \right\} = \\ &= 78 \left[L_{\zeta\zeta}^2 \left(\frac{\partial a_{\xi\xi}}{\partial Q_l} \right)^2 + L_{\eta\xi}^2 \left(\frac{\partial a_{\eta\zeta}}{\partial Q_l} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Оценки, произведенные в работе [3], показали, что хотя межмолекулярные поля и могут достигать значительных величин, они существенно не меняют таких внутренних характеристик молекулы, как поляризуемость связи и ее производная по естественной координате. Это заключение становится очевидным, если учесть тот факт, что межмолекулярные силы в жидкостях примерно на два порядка слабее внутримолекулярных, которые определяют значения электрооптических (ЭОП) параметров. Следовательно, если рассчитать входящие в (2) и (3) величины $(\partial a_{ij}/\partial Q_l)$ с помощью ЭОП, найденных из экспериментальных значений РС в газовой фазе, а коэффициенты L_{ij} , учитывающие влияние межмолекулярных взаимодействий (ММВ), вычислить по формуле (1), то по формулам (2) и (3) можно рассчитать РС шести линий хлороформа в жидкости.

Сравнение теоретических и экспериментальных значений РС хлороформа в жидкости

Симметрия	$\nu_j, \text{см}^{-1}$	РС ^{теор.} _{жидк.} · 10 ⁸ , см ⁴ /г	РС ^{экспер.} · 10 ⁸ , см ⁴ /г				
			[⁶]	[⁷]	[⁸]	[⁹]	[¹⁰]
A_1	3019	79	87	114	88	77	124
A_1	668	30	22	23	29	24	31
A_1	363	19	11	11	12	12	16
E	1217	12	6	9	6	8	8
E	762	57	13	18	12	10	16
E	261	15	5	6	6	6	8

Результаты подобных расчетов представлены в таблице вместе с найденными в литературе значениями РС жидкого хлороформа.

ЭОП были вычислены Свердловым и Мохнаткиным из экспериментальных значений РС газообразного хлороформа [4] и любезно предоставлены нам для расчета величин $(\partial a_{ij}/\partial Q_l)$, входящих в (2) и (3). Коэффициенты L_{ij} рассчитывались по формуле (1), причем функция $k(r, T, \alpha)$ исключалась с помощью соотношения

$$\frac{\alpha}{a^3} k(r, T, \alpha) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

полученного в работе [5].

Экспериментальные значения РС жидкого хлороформа получены из значений стандартных интенсивностей, измеренных в работах [6-10]. Интенсивность стандартной линии $\nu_j = 459 \text{ см}^{-1}$ молекулы CCl_4 бралась равной $34 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$ [11].

Из таблицы видно, что для линий 3019, 668 и 1217 см^{-1} совпадение результатов теории и эксперимента можно считать вполне удовлетворительными. Для линий 363 и 261 см^{-1} теоретическое значение РС в жидкости удовлетворительно совпадает лишь с экспериментальными результатами работы [10]. Для линии 762 см^{-1} наблюдается значительное расхождение теоретических и экспериментальных значений РС.

Не ставя под сомнение надежность экспериментальных значений РС жидкого хлороформа, отметим, однако, что точность этих значений весьма невелика. Это связано с большими ошибками, неизбежно возникающими при измерении стандартных интенсивностей. Кроме того, как указывается в [12], для интенсивности стандартной линии $\nu_j = 459 \text{ см}^{-1}$ CCl_4 различными путями получаются значения, сильно расходящиеся между собой. Отметим также, что для линии 762 см^{-1} жидкого хлороформа экспери-

ментальные значения РС в ряде случаев [6, 8, 9]) меньше значения РС этой линии в газовой фазе ($PC_{газ} = 14 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$ [4]). Это кажется странным, так как сейчас общепринято считать, что ММВ увеличивает интенсивность при переходе от газа к жидкости.

Для оценки РС можно было привлечь данные по абсолютным дифференциальным сечениям КР, однако для хлороформа экспериментальных данных по сечениям КР в жидкости найти в литературе не удалось.

Из уравнений (2) и (3) следует, что ММВ должно в одинаковой степени влиять на линии, относящиеся к одному типу симметрии, так как коэффициенты L_{ij} , учитывающие ММВ, будут одинаковыми для всех линий одной и той же симметрии. Этот вывод является общим для всех молекул, что легко видеть из уравнения (1). Данное заключение является следствием учета симметрии [1, 2] в модели жидких диэлектриков. Предлагаемые ранее теории [13] предсказывали одинаковое влияние ММВ на все линии данной молекулы.

В заключение отметим, что предлагаемый в настоящей работе метод проверки теории [1, 2] решением прямой электрооптической задачи является более простым, чем предлагаемый в работе [2]. Однако при этом способе проверки нужно иметь сведения об ЭОП, полученные из экспериментов в газе. Такие данные получены Свердловым с сотрудниками для галоидозамещенных метана. К сожалению, для этих же соединений нами не найдено данных для экспериментальных значений РС в жидкостях, наличие которых позволило бы проверить развиваемый метод для большего числа молекул.

Автор благодарен Л. М. Свердлову и В. Г. Мохнаткину за предоставление данных об ЭОП хлороформа и Н. К. Сидорову за полезные обсуждения.

Литература

- [1] О. Г. Боков. Опт. и спектр., 36, 885, 1974.
- [2] Н. В. Богачев. Опт. и спектр., 36, 1003, 1974.
- [3] С. К. Потапов, Н. В. Богачев. Опт. и спектр., 36, 374, 1973.
- [4] W. Holzer. J. Molec. Spectr., 25, 123, 1968; H. W. Schötte, H. J. Bernstein. J. Molec. Spectr., 12, 1, 1964.
- [5] О. Г. Боков. Опт. и спектр., 34, 1000, 1973.
- [6] H. J. Bernstein, G. Allen. J. Opt. Soc. Am., 45, 237, 1955.
- [7] D. A. Long, D. C. Milner, A. G. Thomas. Proc. Roy Soc., A237, 197, 1956.
- [8] D. H. Rank. J. Chem. Phys., 16, 700, 1948.
- [9] K. Venkateswarlu, G. Thyagarajan. Z. Phys., 154, 70, 1959.
- [10] H. L. Welsh, M. F. Crawford, T. R. Thomas, G. R. Love. Canad. J. Phys., 30, 577, 1952.
- [11] L. Brandmüller, H. W. Schrötter. Z. Phys., 149, 131; 1957; H. W. Schütter. Z. Elektrochem., 64, 853, 1960.
- [12] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., Изд. «Мир», 1964.
- [13] В. М. Пивоваров. Опт. и спектр., 9, 226, 1960; P. Mironne. Spectrochim. Acta, 22, 1867, 1966.

Поступило в Редакцию 6 июня 1973 г.

УДК 535.41.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБЪЕКТОВ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЕЙ СДВИГА

Н. Г. Власов, Ю. П. Пресняков и Э. Г. Семёнов

Интерферометрия сдвига широко применяется для исследования геометрических параметров объектов с зеркально отражающими поверхностями. Однако для диффузно отражающих объектов применение сдвиговой интерферометрии как в классическом, так и в голографическом вариантах считается принципиально невозможным. Действительно микроструктура поверхности диффузно отражающего объекта описывается как реализация стационарного случайного процесса, зависящего от пространственных координат. При сдвиге на величину, превышающую радиус корреляции (т. е. на величину, превышающую разрешение оптической системы сдвигового интерферометра), функция автокорреляции, описывающая контраст интерференционных полос, становится равной нулю. По этой же причине считается невозможным и интерференционное сравнение различных диффузно отражающих объектов. В нашей предыдущей работе [1] была предложена сдвиговая интерферометрия интенсивности в диффузно когерентном излучении и рассмотрено исследование деформаций на ее основе. В настоящей работе впер-