

формации спектра. Из рис. 2 видно также, что полоса в таблетке не расщеплена (или расщепление гораздо меньше величины  $\nu_1 - \nu_2$ ) и занимает положение, промежуточное между положениями полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

Такое снятие расщепления в ответ на воздействие, в некоторой степени эквивалентное растворению, и обнаруженная взаимная перпендикулярность  $P_{01}$  и  $P_{02}$  являются достаточным основанием, чтобы приписать расщеплению  $\nu_1, \nu_2$  давидовское резонансное происхождение.

Структура кристаллической решетки  $\alpha$ -CuPc относится к моноклинной системе и, следовательно, один из векторов направлен вдоль вектора решетки  $b$ . Последнее означает для полученных результатов, что в исследуемом слое кристаллитики упорядочены так, что их оси либо все направлены вдоль нормали, либо лежат в плоскости.

В опубликованных работах по структуре конденсированных в вакууме слоев  $\alpha$ -CuPc [6, 7] сообщается, что ориентация « $b$ -ось параллельна подложке» возможна лишь для толщин, меньших 0.1 мкм, а ориентация «стоячая  $b$ -ось», возможная и для больших толщин, характеризуется углом между нормалью и  $b$ -осью, равным  $32^\circ$  [6], или некоторым распределением величин углов вблизи  $20^\circ$  [7]. Данные этой работы показывают, что для слоев толщиной 0.6 мкм и для (в силу одинаковости спектров) слоев, рассмотренных в [5, 8], толщиной вплоть до 5 мкм возможна совершенная плоскостная ориентация типа « $b$ -ось  $\parallel$  подложке» или типа « $b$ -ось  $\perp$  подложке».

Соотношение интегральных интенсивностей ИК полос поглощения, являющихся компонентами давидовского расщепления, определяет [10] угол между векторами электрических моментов  $e_1$  и  $e_2$  соответствующих колебаний молекул в элементарной ячейке. Величина этого отношения для рассматриваемых полос равна 2 : 1 (считая  $n=1.5$ ), чему соответствует угол между  $e_1$  и  $e_2$ , равный  $110^\circ$ . Колебания, связанные с поглощением фталоцианинов в области  $715-740 \text{ см}^{-1}$ , относятся [11] к типу  $\gamma$  C—H и, следовательно, векторы  $e_1$  и  $e_2$  являются нормальными к плоскостям молекул и определяют угол между ними.

### Литература

- [1] A. A. Ebert, H. B. Gottlieb. J. Am. Chem. Soc., 74, 2806, 1952.
- [2] D. N. Kendall. Anal. Chem., 25, 382, 1953.
- [3] B. I. Knudsen. Acta Chem. Scand., 20, 1344, 1966.
- [4] H. Wagner, C. Hamann. Spectrochim. Acta, 25A, 335, 1969.
- [5] G. Hamann, H. Wagner. Z. anorg. allgem. Chem., 373, 18, 1970.
- [6] M. Ashida. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 2632, 1966.
- [7] C. Hamann, H. Wagner. Krist. Techn., 6, 307, 1971.
- [8] А. Н. Сидоров, И. П. Котляр. Опт. спектр., 11, 175, 1961.
- [9] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, 261. Изд. «Мир», М., 1966.
- [10] А. С. Давыдов. Поглощение света в молекулярных кристаллах. Киев, 1951.
- [11] H. I. Shurvell, L. Pinzuti. Canad. J. Chem., 44, 125, 1966.
- [12] W. Hanke, D. Gutshick, G. Malewski. Monatsber. Deut. Akad. Wiss, Berlin, 11, 656, 1969.

Поступило в Редакцию 21 мая 1973 г.

УДК 535.375.5 : 546.11

## СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

Н. Д. Орлова, Л. А. Позднякова и Э. Б. Ходос

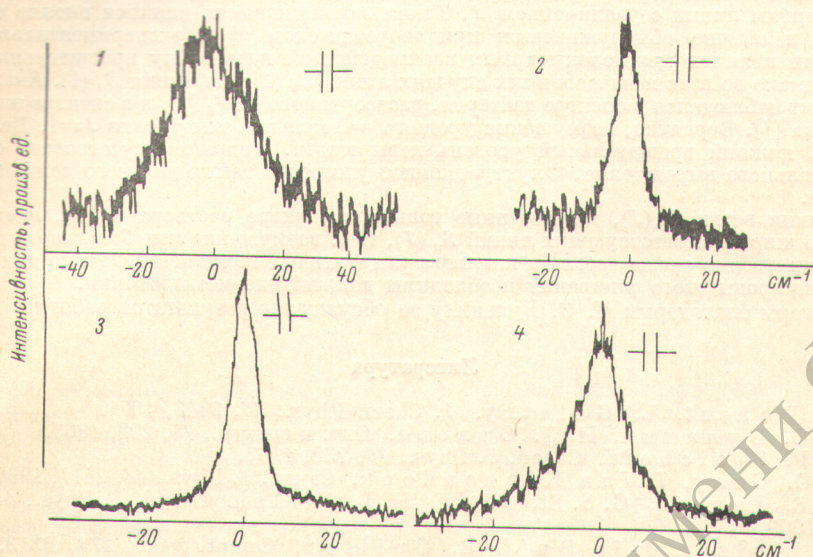
Применение лазеров в качестве источников света существенно расширило возможности спектроскопии комбинационного рассеяния и, в частности, позволило начать изучение спектров простых молекул в разбавленных растворах. В настоящей работе исследованы некоторые линии вращательного [ $S_0(J)$ ] и колебательно-вращательного [ $S_1(J)$ ] спектров комбинационного рассеяния водорода, растворенного при давлениях около 150 атм. в жидких шестифтористой сере, гептане, октане, фреоне-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) и четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Концентрация водорода в растворах не превышала нескольких молярных процентов. Растворы составлялись в кювете высокого давления. Спектры регистрировались с помощью спектрометра ДФС-12 при возбуждении светом лазеров: ЛГ-36 ( $\lambda=6358 \text{ \AA}$ ), ЛГ-106 ( $\lambda=4880 \text{ \AA}$ ) и Сд—He ( $\lambda=4416 \text{ \AA}$ ). Приемником служил охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-79. Использовался усилитель переменного тока с синхронным детектором или система «счета фотонов» на основе интенсиметра ПИ-4-1. Свет лазера фокусировался в объем кюветы и проходил через него дважды. Рассеянный свет наблюдался под углом  $90^\circ$ . Для определения длин волн измеряемых линий использовались спектры неоновой лампы и железной дуги.



Частоты линий  $S_0(J)$  водорода в растворах в пределах погрешности ( $\pm 2$  см<sup>-1</sup>) совпадают с частотами в спектре газа, линии  $S_1(J)$  для раствора в SF<sub>6</sub> сдвинуты в сторону низких частот приблизительно на 5 см<sup>-1</sup>, причем эта величина совпадает со сдвигом колебательных линий  $Q_1(J)$ .

На рисунке изображены некоторые из полученных спектров водорода в растворах. В таблице приведены полуширины линий, представляющие собой результат усреднения 5—7 записей. Значения исправлены на влияние конечной ширины щели с помощью соотношения

$$(\Delta\nu_{1/2})_н^2 = (\Delta\nu_{1/2})_и^2 - b^2,$$



Вращательные линии водорода в растворах.

1 — CCl<sub>4</sub>,  $p=137$  атм.,  $S_0(1)$ ; 2 — фреон-12,  $p=124$  атм.,  $S_0(2)$ ; 3 — C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>,  $p=135$  атм.,  $S_0(1)$ ; 4 — SF<sub>6</sub>,  $p=130$  атм.,  $S_1(1)$ .

где  $(\Delta\nu_{1/2})_и$  — истинная полуширина линии,  $(\Delta\nu_{1/2})_н$  — наблюдаемая полуширина линии,  $b$  — спектральная ширина щели в обратных сантиметрах.

Линии чистовращательного спектра  $S_0(J)$  в пределах точности нашего эксперимента имеют симметричный контур, линии  $S_1(J)$  слегка асимметричны с отклонением в высокочастотную сторону.

Полуширина измеренных линий существенно зависит от растворителя и является функцией вращательного и колебательного квантовых чисел. На ширину вращательных линий водорода в растворах влияет целый ряд факторов. Молекулы находятся в сильном межмолекулярном поле, которое должно приводить к возмущению их вращения. Следует ожидать снятия вращательного вырождения. Благодаря флуктуациям энергии межмолекулярных взаимодействий отдельные компоненты могут иметь значительную ширину [1]. Кроме того, энергия вращательных переходов сравнима с энергией поступательного движения окружающих молекул, поэтому весьма вероятен обмен энергиями, уменьшающий время жизни вращательных состояний. Все эти факторы должны приводить к уширению линий тем большему, чем меньше их частота.

В настоящей работе наблюдался рост ширины линии  $S_0(1)$  в ряду растворителей SF<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>. На основании полученных результатов не представ-

Полуширины вращательных линий водорода в растворах

Линии	$\nu_{\text{газа}}^{[3]}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{1/2}$ (см <sup>-1</sup> )				
		SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CCl <sub>4</sub>
$S_0(0)$	354.4	3.8±0.5	10±1	—	—	—
$S_0(1)$	587.1	3.8±0.5	12.5±0.5	6.1±0.3	—	—
$S_0(2)$	814.4	—	7.5±1	< 3	6.6±0.5	28±3
$S_0(3)$	1034.7	—	< 4	—	—	—
$S_1(0)$	4498.7	9.7±0.6	—	—	—	—
$S_1(1)$	4712.7	10.7±0.5	—	—	—	—



ляется возможным связать эту последовательность с закономерным изменением каких-то определенных свойств растворителей, будь то параметры потенциала Леннарда-Джонса или параметр растворимости, являющийся усредненной характеристикой межмолекулярного поля растворителя [2]. В смешанных растворителях ( $\text{CCl}_4 + \text{C}_8\text{H}_{18}$ ) полуширина линии  $S_0(1)$  увеличивается почти линейно с объемной концентрацией четыреххлористого углерода. Вероятно, взаимодействие молекул растворителя и водорода (несмотря на малые размеры последней), нельзя описывать с помощью модели парных взаимодействий; существенно сказывается и остальное окружение.

Зависимость  $\Delta\nu_{1/2}$  от вращательного квантового числа наиболее полно удастся проследить в спектре раствора во фреоне-12. Начиная с  $J=1$  наблюдается уменьшение полуширины линий с увеличением  $J$ . Такая закономерность кажется вполне естественной и обычно обнаруживается при теоретическом [4] и экспериментальном [5] изучении влияния межмолекулярных взаимодействий на ширину вращательных линий. Однако во всех исследованных случаях линия  $S_0(0)$  уже линии  $S_0(1)$ . Аналогичный факт наблюдался в спектре дейтерия, растворенного в  $\text{SF}_6$  [6], и в спектре жидкого водорода [7]. Вероятно, возмущения уровня  $J=0$  меньше, чем уровня  $J=1$ . Действительно, нижний вращательный уровень невырожден. Должно отсутствовать снятие вращательного вырождения. Флуктуационное уширение также для него должно быть меньше.

Линии ветви  $S_1(J)$ , наблюдаемые только в спектре раствора в  $\text{SF}_6$ , оказались заметно шире соответствующих линий  $S_0(J)$ , т. е. возмущение колебательного движения существенно сказывается на ширине вращательных компонент. Однако для выяснения природы этого уширения необходимы дальнейшие исследования.

Авторы благодарны М. О. Буланину за обсуждение результатов работы.

#### Литература

- [1] D. Robert, L. Galatry. *J. Chem. Phys.*, **55**, 2347, 1971.
- [2] М. О. Буланин, Н. Д. Орлова. *Опт. и спектр.*, **15**, 208, 1963.
- [3] В. Р. Stoicheff. *Canad. J. Phys.*, **35**, 730, 1957.
- [4] С. G. Gray, J. Van Kranendonk. *Canad. J. Phys.*, **44**, 2411, 1966.
- [5] K. S. Jammu, G. S. St. John, H. L. Welsh. *Canad. J. Phys.*, **44**, 797, 1966.
- [6] W. Holzer, J. Le Duff, R. Ouillon. *Compt. rend.*, **273**, B313, 1971.
- [7] S. S. Bhatnagas, E. J. Allin, H. L. Welsh. *Canad. J. Phys.*, **40**, 9, 1962.

Поступило в Редакцию 23 мая 1973 г.

УДК 533.9.082.5

## ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ В ДАЛЬНОМ ИНФРАКРАСНОМ (СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ) ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН ИНТЕРФЕРОМЕТРОМ МАХА-ЦАНДЕРА

А. Н. Колеров и Г. Д. Петров

В работах [1-3] показана перспективность использования дальнего инфракрасного (субмиллиметрового) диапазона длин волн для бесконтактной диагностики сравнительно плотной, а также гетерогенной плазмы. Один из наиболее перспективных методов диагностики — интерферометрический — был рассмотрен ранее, причем анализировалась работа как двухлучевого [1], так и многолучевого [3] интерферометров. В качестве двухлучевого интерферометра рассматривался интерферометр типа Майкельсона. К сожалению, в некоторых случаях такой интерферометр не может быть применен для исследования плазменных объектов, и более удобным представляется интерферометр типа Маха-Цандера.

Настоящая работа посвящена изложению результатов измерения концентрации электронов в газоразрядной плазме интерферометром Маха-Цандера на длине волны 337 мкм. Схема установки приведена на рис. 1. Излучение непрерывного газового лазера 1 модулировалось прерывателем 2 и расщеплялось делителем 4 на два пучка. Зеркало 5 имело радиус кривизны 2 м, а зеркало 6 — 5 м; замена плоских зеркал на сферические повышала контраст интерференционной картины и величину сигнала. Лазер работал в одномодовом режиме и излучение было высококогерентно. Исследовалась плазма дугового разряда 7 в аргоне, помещенная в однородное магнитное поле 8. Electroды выполнялись из жаростойких материалов в виде полых конусов, излучение лазера пропусклось по оси. Длина разрядного промежутка составляла