

С этой целью нами были количественно обработаны экспериментальные данные о смещении спектров поглощения и флуоресценции ряда фталимидов в большом наборе растворителей [10]. Расчеты проводились по методам [5, 9]. Полученные из анализа соответствующих зависимостей значения  $\mu_e$  и  $\alpha_e$  приведены в таблице.

Как видно из таблицы, значения  $\mu_e$  (с учетом приближений обоих методов) хорошо согласуются друг с другом. Такое согласие указывает, как нам кажется, на достаточную работоспособность развиваемого в [8, 9] подхода, а также свидетельствует о перспективности его использования при рассмотрении некоторых статистических аспектов сольватофлуорохромии. Причина систематических различий в значениях  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_g$ , не несущих, как уже подчеркивалось, принципиального характера, нуждается в дополнительном изучении. Заметим в связи с этим, что рассчитанные обоими методами значения спектральных сдвигов, обусловленных изменением поляризуемости молекулы при электронном переходе, удовлетворительно согласуются между собой. Тем не менее нам представляется, что последовательное развитие статистического метода [8, 9] требует использования значений  $\alpha_e$ , полученных в рамках этого метода.

В заключение приношу благодарность Н. Г. Бахшиеву за неизменное внимание к работе и ценные замечания.

#### Литература

- [1] А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 12, 73, 1962.
- [2] Н. Г. Бахшиев, Ю. Т. Мазуренко, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 21, 550, 1966.
- [3] Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин. Опт. и спектр., 67, 607, 1969.
- [4] Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикulik. Ж. прикл. спектр., 12, 471, 1970.
- [5] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [6] В. А. Городыский, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 31, 218, 1971.
- [7] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 33, 1060, 1972.
- [8] T. Abe. Bull. Chem. Soc. Japan. 38, 1314, 1965.
- [9] А. Н. Перов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 34, 902, 1973.
- [10] Н. Г. Бахшиев. Автореф. докт. дисс., Л., 1965.
- [11] Н. Г. Бахшиев, М. И. Княжанский, В. И. Мицкин, О. А. Осипов, Г. В. Сайдov. Усп. химии., 38, 1644, 1969.

Поступило в Редакцию 10 января 1974 г.

УДК 539.184.22

## ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ МЕТОДОМ МАГНИТНОГО СКАНИРОВАНИЯ

О. Риш и М. П. Чайка

Идея метода магнитного сканирования описана в литературе давно [1]. Одна из разновидностей метода заключается в том, что свет от спектральной лампы проходит через поглощающую кювету с исследуемым газом, помещенную в магнитное поле. Измеряется поглощение света кюветой. Поглощение изменяется с величиной магнитного поля из-за расщепления линии поглощения [2]. В работе [2] метод магнитного сканирования применен для определения сдвига линии рубидия 794.7 нм под влиянием давления постороннего газа. Кювета, наполненная парами изотопа рубидия 87, облучалась светом лампы с другим изотопом рубидия (85), пропущенным через фильтр (линия рубидия 87), который преимущественно поглощал длинноволновую компоненту спектральной структуры. Поглощение света кюветой достигает максимума в магнитном поле, при котором положение одной из зеемановских компонент совпадает по частоте с линией облучения. В кюветах с различным давлением промежуточного газа максимум поглощения приходился на различные напряженности магнитного поля.

Зависимость поглощения от магнитного поля может служить основой для определения ширины линии и уширения ее давлением. При измерении уширений спектральных линий под действием различных факторов (как спектроскопическими методами, так и магнитным сканированием) возникают трудности, связанные с неопределенностью аппаратной функции. В спектроскопических методах аппаратная функция идеальной прибора обычно хорошо известна, но ее искажения, вызванные ошибками прибора, учесть очень трудно. Роль аппаратной функции в методе магнитного сканирования играет контур линии облучения.

Желание избавиться от погрешностей, вносимых неопределенностью аппаратной функции (контур линии облучения), привело нас к идее использовать в качестве источника света флуоресценцию паров изучаемого вещества. Действительно, в отличие от линии излучения спектральной лампы контур линии флуоресценции с достаточной степенью точности можно считать доплеровским, если флуоресценция направлена



перпендикулярно возбуждающему свету, что обычно соблюдается в эксперименте (при «косых» углах наблюдения контур линии отличается от доплеровского, так как распределение возбужденных атомов по проекции скорости на направление возбуждающего света определяется произведением доплеровского контура поглощения на контур спектральной линии возбуждения). При определении уширений линий методом магнитного сканирования с использованием в качестве возбуждающей линии флуоресценцию можно использовать в поглощающей ячейке и в резонансном сосуде один и тот же изотоп.

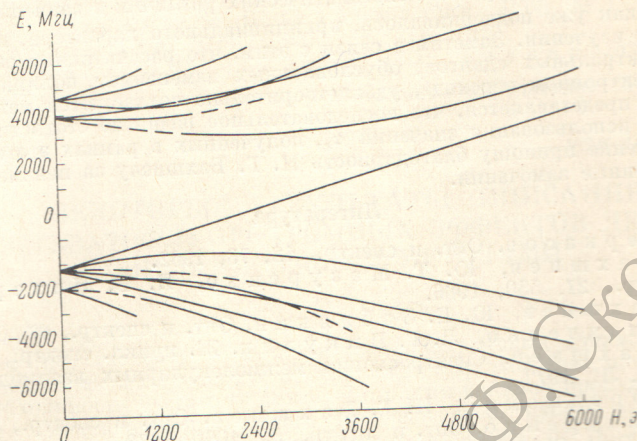


Рис. 1. Расщепление линии  $D_1$   $Rb^{87}$ . Штриховыми линиями обозначены компоненты с вероятностью перехода меньше 0.09 при следующей нормировке:  $\sum_i h_i(\nu_i) = (2F_1 + 1) + (2F_2 + 1) = 8$ .

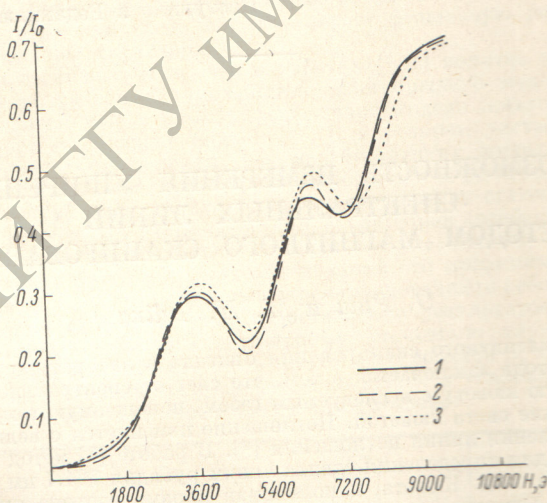


Рис. 2. Зависимость пропускания  $\pi$ -компонент  $D_1$  линии  $Rb^{87}$  парама  $Rb^{87}$  от магнитного поля.  
1 —  $a=1$  ( $\Delta\mathcal{H}_1=433$  Мгц),  $S=0$ ; 2 —  $a=0.8$  ( $\Delta\mathcal{H}_1=346$  Мгц),  $S=0$ ; 3 —  $a=1$ ,  $S=-250$  Мгц.

Ниже приводится расчет, выполненный на примере линии рубидия  $5^2P_{1/2} - 5^2S_{1/2}$ , характеризующий возможности предлагаемого варианта метода. При расчете предполагалось следующее: спектральное распределение в облучающем свете представляет собой сумму доплеровских контуров с шириной  $\Delta\nu_D$ , каждый из которых описывает одну из сверхтонких компонент спектральной линии; положение центра  $j$ -й компоненты обозначено через  $\nu_j$  (в рубидии таких компонент четыре); отношение интенсивностей  $I_j$  подчиняется правилу интенсивностей для атомных переходов.

Распределение коэффициента поглощения по частотам определяется суммой контуров поглощения, каждый из которых соответствует одной зеемановской компоненте расщепленной магнитным полем линии со сверхтонкой структурой. Положение их центров  $\nu_i$  и относительные величины в максимумах  $h_i(\nu_i)$  зависят от магнитного поля.



Ширины и формы всех контуров одинаковы. При отсутствии возмущений форма каждого контура гауссова с шириной  $\Delta\nu'_D$ ; при возмущениях, вызывающих уширение, контур описывается функцией Фойхта

$$k_i(\nu) = k_i(\nu_i) \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + ([2(\nu - \nu_i)/\Delta\nu'_D] \sqrt{\ln 2} - y)^2},$$

где  $a = \sqrt{\ln 2} \Delta\nu'_D / \Delta\nu'_D$  — параметр уширения. Интенсивность прошедшего света может быть записана

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^4 I_j \exp \left[ - \left( \frac{2(\nu - \nu_j)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \right)^2 \right] \exp \left[ -l \sum_i k_i(\nu) \right] d\nu.$$

Наибольшую сложность в расчете представляет вычисление  $\nu_i$  — оптических частот зеемановских компонент линии и  $k_i(\nu_i)$  — величин, пропорциональных вероятностям поглощения в максимуме каждой из компонент. Величины  $\nu_i$  находились как разности энергий зеемановских подуровней верхнего и нижнего состояния. Так как расщепление в магнитном поле сравнимо с СТС (в полях примерно до 100 э — с расщеплением возбужденного состояния, а в больших полях (до нескольких тысяч эрстед) — с расщеплением основного), зеемановское расщепление линии зависит от поля не линейно, а гораздо более сложным образом.

Для нахождения энергий составлялись и решались секулярные уравнения с гамильтонианом возмущения

$$\hat{H}_{\text{воз.}} = \hat{H}_{\text{СТС}} + \hat{H}_{\text{маг.}} = A(\hat{J}\hat{I}) + g_J \mu_B H \hat{J}_z.$$

Поведение  $\pi$ -компонент спектральной линии  $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$  в поле представлено на рис. 1.

Затем определялись матричные элементы и вероятности дипольных переходов между подуровнями верхнего и нижнего состояния. Эти величины пропорциональны  $k_i(\nu_i)$ . Так как волновые функции в промежуточном поле сильно зашумлены, вероятности переходов являются функциями напряженности внешнего магнитного поля. Коэффициент пропорциональности между найденными величинами и  $k_i(\nu_i)$  включен в величину  $l$ . В нее входит также и концентрация поглощающих атомов.

Величины  $\Delta\nu_D$  и  $\Delta\nu'_D$  легко могут быть определены из температуры излучения. В расчете принято  $T = 50^\circ$ . Расчет проведен на ЭЦВМ.

Зависимость  $I/I_0$  ( $I_0 = \sum I_j$ ) от магнитного поля рассчитана для ряда параметров  $a, S^1$ . Примеры ее для  $\pi$ -компонент приведены на рис. 2. Сигналы изображаются весьма сложными кривыми, которые можно характеризовать общим наклоном, высотой максимумов и их шириной. Такая сложная форма позволяет надеяться, что удастся выделить влияние каждого из используемых в расчете параметров на форму кривой в отдельности. Анализ кривых показывает, что при точности регистрации отношения интенсивностей около 2%, что может быть достигнуто в эксперименте без особого труда, при  $l = 10$  (что соответствует при температуре  $50^\circ \text{C}$  10 см) легко различить кривые с  $a = 1, 0.8, 0.9$ , а это соответствует точности измерения уширения  $\delta(\Delta\nu'_D) \approx 0.05 \Delta\nu'_D$ , т. е.  $\sim 40$  МГц.

В случае рубидия вид кривой зависит от присутствия второго изотопа как в резонансной, так и в поглощающей ячейке. В принципе настоящий метод может быть применен и для определения изотопического состава паров, а при известном параметре уширения анализ  $I = f(H)$  дает возможность определения давления примесного газа.

#### Литература

- [1] К. G. Kessler. Physica, 39, 29, 1967.
- [2] Ю. В. Евдокимов, Н. И. Калитеевский, М. П. Чайка. Опт. и спектр., 27, 186, 1969.
- [3] В. В. Гершун, В. Хуторщиков, Н. Н. Яковлев. Опт. и спектр., 31, 866, 1971.

Поступило в Редакцию 26 августа 1974 г.

<sup>1</sup>  $S$  — сдвиг линии поглощения. Учитывается прибавлением ко всем  $\nu_j$  члена  $(-S)$ .