

| Наименование полиенового соединения | Агрегатное состояние | p_0 | $L_1, \text{Å}$ | $L_2, \text{Å}$ | $\Delta\bar{\nu}, \text{см}^{-1}$ по формуле (2) при L_1 | $\Delta\bar{\nu}, \text{см}^{-1}$ по формуле (2) при L_2 | $\Delta\bar{\nu}_{1/2h}, \text{см}^{-1}$ экспериментальное значение | Литература | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------|-------|-----------------|-----------------|--|--|--|------------|-------|------|------|-----|------|-----|
| Цис-1,3,5-гекса триен | Пар | 3 | 7.28 | 9.8 | 1100 | 450 | 393 | [8] | | | | | | |
| Транс-1,3,5-гекса триен | | | | | | | | 3 | 7.26 | 9.8 | 1100 | 450 | 290 | [8] |
| Нистатин | Раствор | 4 | 9.06 | 12.6 | 700 | 300 | 1300 | | | | | | | |
| Филлипин | | | | | | | | 5 | 10.53 | 15.4 | 600 | 200 | 1000 | |
| Гексаен Б-34 | | | | | | | | 6 | 11.81 | 18 | 500 | 100 | 770 | |
| Кандидин | | | | | | | | 7 | 13.13 | 21 | 400 | 100 | 700 | |

тегралов перекрытия колебательных волновых функций ($I_{0,0}=0.25, I_{0,1}=0.32, I_{0,2}=0.21, I_{0,3}=0.09, I_{0,4}=0.03$, значения которых были оценены по методу [10]), получено значение $\Delta\bar{\nu}_{1/2h}=0.1 \text{ см}^{-1}$.

Литература

- [1] J. P. Burch, I. G. Ross. Australian J. Chem., 24, 1107, 1971.
- [2] М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин. Усп. физ. наук, 116, 193, 1975.
- [3] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 32, 252, 1972.
- [4] А. А. Невинский. Опт. и спектр., 41, 952, 1976.
- [5] Л. А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Изд. АН СССР, М., 1963.
- [6] N. S. Bayliss. J. Chem. Phys., 16, 287, 1948.
- [7] А. А. Невинский. Опт. и спектр., 40, 38, 1976.
- [8] R. M. Gavin, Jr. S. Riseberg, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 58, 3160, 1973.
- [9] R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 7, 364, 1939.
- [10] F. Ansbacher. Z. Naturforsch., 14a, 889, 1959.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1978 г.

УДК 535.853.4

ОБ АМПЛИТУДНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С СИСАМОм

Ю. И. Колесов и В. Н. Листвин

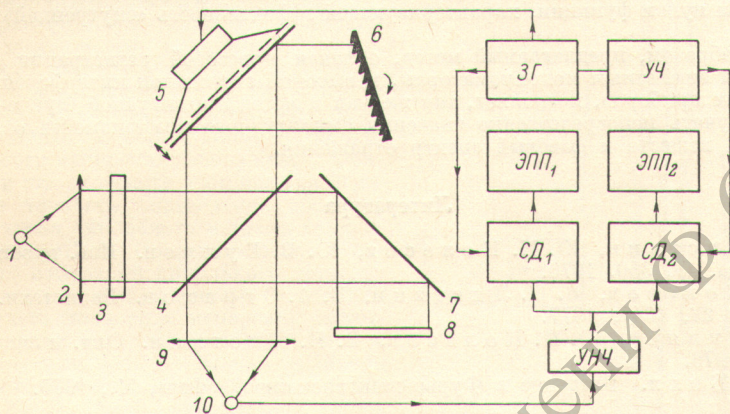
Проведенные в последнее время исследования сочетания селективной интерференции с «внутренней» (или «фазовой») модуляцией излучения [1-3] открыли интересные возможности в создании новых спектрометрических устройств, объединяющих простоту получения спектров, свойственную эшелетным монохроматорам, и высокую светосилу интерференционных спектральных приборов. Эти исследования позволили, в частности, создать прибор, аналогичный СИСАМу, но в отличие от него имеющий синхронное детектирование [1, 2], и показали возможность достижения в таких приборах разрешения, превосходящего разрешение используемых дисперсионных эшелетов [2], и возможность реализации простых схем узкополосной фильтрации в Фурье-спектрометрах высокого разрешения [3].

В данной работе рассмотрен метод получения с помощью СИСАМов с «внутренней» модуляцией амплитудных и фазовых спектров отражения исследуемых веществ. Регистрация таких спектров позволяет определять оптические постоянные веществ из значений комплексного коэффициента отражения без привлечения какой бы то ни было физической модели или анализа Крамерса—Кронига.

Единственным известным методом, позволяющим непосредственно измерять амплитудные и фазовые спектры, является метод амплитудной Фурье-спектрометрии [4]. В этом методе модуль амплитудного коэффициента отражения и фазовый сдвиг волны определяются с помощью косинусного и синусного (комплексного) Фурье-преобразования интерферограммы с образцом, расположенным в плече интерферометра, и эталонной интерферограммы с металлическим зеркалом на месте образца. В основу боль-

большинства схем СИСАМов, так же как и в основу большинства схем Фурье-спектрометров, положен интерферометр Майкельсона, однако при регистрации спектров с СИСАМами исследуемый образец обычно располагается за спектрометром перед приемником, что обуславливает регистрацию энергетического спектра и исключает возможность получения информации об амплитуде и фазе, хотя интерференционный характер схемы позволяет, в принципе, эту информацию получить при расположении образца в плече интерферометра.

Для рассмотрения предлагаемого метода обратимся к рисунку, на котором изображена схема одного из возможных вариантов СИСАМа для амплитудной спектрометрии. Сканирование спектра в спектрометре, собранном по этой схеме, осуществляется поворотом диспергирующего эшелета 6; модуляция разности хода интерферирующих лучей («внутренняя» модуляция) — периодическим смещением отражателя модулятора 5. Регистрация спектра с помощью синхронного детектирования производится одновременно на основной частоте модуляции и на ее второй гармонике.



1 — источник излучения, 2 — коллимирующая система, 3 — фильтр, 4 — делитель потока излучения, 5 — модулятор разности хода интерферирующих лучей, 6 — дисперсионный эшелет, 7 — поворотное зеркало, 8 — образец (или эталонное зеркало), 9 — фокусирующая система, 10 — приемник излучения; УНЧ — усилитель низкой частоты, ЗГ — звуковой генератор, УЧ — удвоитель частоты, СД₁ и СД₂ — синхронные детекторы основной частоты и ее второй гармоники, ЭПП₁ и ЭПП₂ — регистрирующие самописцы.

Сигналы, регистрируемые на основной частоте модуляции и соответственно на ее второй гармонике, определяются, как следует из рассмотрения, проведенного в [1, 2], выражениями

$$U = q_1 \int_0^{\infty} B(\nu) S_1(\nu) R(\nu - \nu_0) r(\nu) \sin(2\pi\nu\Delta_0 + \varphi - \pi) d\nu, \quad (1)$$

$$V = q_2 \int_0^{\infty} B(\nu) S_2(\nu) R(\nu - \nu_0) r(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta_0 + \varphi - \pi) d\nu, \quad (2)$$

где $B(\nu)$ — спектральная плотность излучения источника в полосе пропускания фильтра, $S_1(\nu)$, $S_2(\nu)$ — функции, характеризующие эффективность модуляции излучения на основной частоте и на ее второй гармонике, $R(\nu - \nu_0)$ — аппаратная функция прибора, $\nu = 1/\lambda$ — волновое число излучения, ν_0 — волновое число, для которого выполняется условие автоколлимации, Δ_0 — разность хода осевых лучей в интерферометре, \sqrt{r} — амплитудный коэффициент отражения образца, φ — сдвиг фазы волны при отражении от образца, q_1 , q_2 — коэффициенты преобразования регистрируемых каналов. При $r=1$ и $\varphi=\pi$ (идеальный отражатель в качестве образца) эти выражения переходят в формулы (8) и (9) работы [1].

Если пренебречь влиянием аппаратной функции прибора на регистрируемый спектр, т. е. считать $R(\nu - \nu_0)$ дельта-функцией, то выражения (1), (2), имеющие характер сверток, преобразуются к виду

$$U = -q_1 B(\nu_0) S_1(\nu_0) r(\nu_0) \sin(2\pi\nu_0\Delta_0 + \varphi), \quad (3)$$

$$V = -q_2 B(\nu_0) S_2(\nu_0) r(\nu_0) \cos(2\pi\nu_0\Delta_0 + \varphi). \quad (4)$$

Из этих выражений можно получить значения $r(\nu_0)$ и φ , исключив с помощью дополнительных измерений множители q_1 , q_2 , $B(\nu_0)$, $S_1(\nu_0)$ и $S_2(\nu_0)$. Регистрация двух основных спектрограмм с образцом в плече интерферометра при $\Delta_0=0$ (спектрограммы U_1 и V_1) и двух «эталонных» спектрограмм с идеальным отражателем (металлическое

зеркало) вместо образца при известном значении Δ_0 (спектрограммы U_2 и V_2) позволяет выполнить требуемое условие. В этом случае, как следует из формул (3) и (4).

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{U_1 V_2 \sin 2\pi\nu_0 \Delta_0}{U_2 V_1 \cos 2\pi\nu_0 \Delta_0}, \quad (5)$$

$$r(\nu_0) = [(U_1/U_2)^2 \sin^2(2\pi\nu_0 \Delta_0) + (V_1/V_2)^2 \cos^2(2\pi\nu_0 \Delta_0)]^{1/2}. \quad (6)$$

Выбор величины Δ_0 определяется, с одной стороны, используемой нами аппроксимацией аппаратной функции прибора дельта-функцией, откуда следует, что Δ_0 должна быть меньше максимальной разности хода лучей, дифрагирующих на дисперсионном эшелете, а с другой — величиной сигнала, регистрируемого на основной частоте модуляции. Представляется естественным устанавливать Δ_0 такой величины, чтобы первый нуль функции $\sin(2\pi\nu_k \Delta_0)$, где ν_k — волновое число излучения с максимальной концентрацией энергии в рабочем порядке дисперсионного эшелета, совпадал с первым нулем функции, характеризующей эффективность «внутренней» модуляции.

Таким образом, предлагаемый метод, обладая простотой регистрации спектра, свойственной эшелетным монохроматорам, и высокой светосилой интерференционных спектральных приборов, позволяет, так же как и метод амплитудной Фурье-спектрометрии, получать непосредственно значения амплитудного коэффициента отражения исследуемых веществ и фазовый спектр отражения.

Литература

- [1] В. Н. Листвин, Ю. И. Колесов, Ю. В. Гуляев. Изв. вузов, радиофизика, 19, 350, 1976.
- [2] Ю. И. Колесов, В. Н. Листвин, В. А. Страхов. Радиотехн. и электрон., 22, 1947, 1977.
- [3] Ю. В. Гуляев, Ю. И. Колесов, В. Н. Листвин. Опт. и спектр., 40, 396, 1976.
- [4] Р. Дж. Белл. Введение в Фурье-спектроскопию. «Мир», М., 1975.

Поступило в Редакцию 21 июня 1978 г.

УДК 539.194

СРАВНЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ PH_3 В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

А. Ф. Крупнов, А. А. Мельников и В. А. Скворцов

Дипольный момент молекулы фосфина PH_3 измерялся нами на переходе $J=2 \leftarrow 1$, $K=1$ в субмиллиметровом диапазоне с помощью спектрометра РАД, описанного ранее [1], ячейка которого была снабжена штарковскими электродами. Ранее был измерен лишь дипольный момент PH_3 в основном колебательном состоянии, равный, по данным [2], $\mu=0.57395 \pm 0.0003$ Д. Сравнение значений дипольного момента в основном и возбужденном ($\nu_2=1$) состояниях проводилось для ближайшего аналога молекулы фосфина — молекулы аммиака NH_3 (наиболее точные данные приведены в [3]) и показало неожиданно сильную (~15%) зависимость дипольного момента от колебательного состояния. Эта сильная зависимость была связана с наличием инверсионного движения в молекуле аммиака. В этих условиях представлялось интересным провести аналогичные измерения для PH_3 . Кроме того, так как описываемое исследование являлось первым опытом штарковских измерений в спектрометре РАД, интересно было также исследование возможных особенностей штарковских измерений в такого рода спектрометрах.

| | Измеренные частоты, МГц | | Параметр сдвига при $\nu_2=0$ МГц/тор |
|-------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| | $\nu_2=0$ | $\nu_2=1$ | |
| $K=0$ | 533794.667 ± 0.016 | 512646.082 ± 0.016 | 0.2 |
| $K=1$ | 533815.339 ± 0.016 | 512596.74 ± 0.05 | 0.1 |