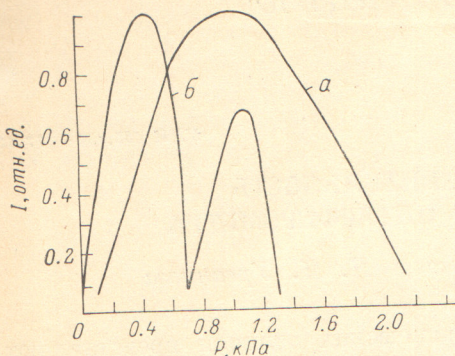


С целью экспериментального подтверждения одной из моделей был поставлен эксперимент, в котором мы исходили из следующего физически очевидного факта: волокно, наклеенное в виде витков на несжимающийся цилиндр, будет подвержено радиальному сжатию, но его длина останется неизменной в связи с постоянством геометрических размеров цилиндра. В то же время волокно, расположенное в воде в виде свободных витков того же размера, будет вести себя в соответствии с одной из описанных моделей. При этом согласно модели гидростатического сжатия свободное волокно должно



Зависимость выходных сигналов регистрирующей схемы от амплитуды переменного акустического сигнала.

иметь чувствительность в ~ 2.3 раза ниже по сравнению с вышеописанным способом закрепления, а согласно модели [10] — в 2.3 раза выше. На рисунке приведены зависимости выходных сигналов регистрирующей схемы от амплитуды переменного акустического сигнала для волокна, наклеенного на несжимаемый цилиндр (а), и свободного волокна (б). Как и ожидалось, эти зависимости имеют вид функции Бесселя первого порядка. Видно также, что свободное волокно обладает в 2.7 раза большей чувствительностью, что и подтверждает модель работы [10].

Таким образом, результаты эксперимента позволяют отдать предпочтение модели с потерей равновесия.

Литература

- [1] G. В. Носкер. Appl. Opt., 18, 1445, 1979.
- [2] N. Lagakas, T. Litovitz, P. Macedo, R. Mohz, R. Meiser. Appl. Opt., 20, 167, 1981.
- [3] J. M. Dziedzic, R. H. Stolen, A. Ashkin. Appl. Opt., 20, 1403, 1981.
- [4] S. C. Rashleigh. Opt. Lett., 6, 19, 1981.
- [5] Pat. N 4.115.753. USA Cl NCI 340-6R.
- [6] A. R. Nelson, D. W. McMahon. Appl. Opt., 20, 914, 1981.
- [7] G. W. McMahon, P. G. Cielo. Appl. Opt., 18, 3720, 1979.
- [8] J. A. Bucaro, E. F. Carome. Pat. N 4162397 USA Cl NCI 340-6R.
- [9] P. Shajenko, J. P. Flatley, M. B. Moffet. JASA, 64, 1286, 1978.
- [10] H. L. Price. JASA, 66, 978, 1979.

Поступило в Редакцию 10 марта 1982 г.

УДК 539.194+541.6

ОБНАРУЖЕНИЕ СВОБОДНОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ NH₃ В ПОЛИМЕРАХ ПО СПЕКТРАМ В ДАЛЕКОЙ ИК ОБЛАСТИ

Н. М. Григорович и М. В. Тонков

Факт свободного вращения простых молекул в конденсированных системах отмечался многократно (см., например, обзорную работу [1]). В большинстве случаев были исследованы растворы газов в жидких инертных растворителях, в некоторых работах изучалась твердая фаза. Насколько нам известно, вращательное движение молекул в полимерных материалах не изучено. В настоящей работе получен спектр ИК поглощения аммиака, растворенного в полимерном материале поли-4-метилпентен-1, указывающий на сохранение сво-

бодного вращения молекул NH_3 при переходе из газовой фазы в матрицу полимера.

Спектр растворенного в поли-4-метилпентене-1 аммиака в области $20 \div 300 \text{ см}^{-1}$ получен на фурье-спектрометре ЛФС-1000, изготовленном на Азовском оптико-механическом заводе. В первоначальный вариант прибора внесены ряд изменений, касающихся в основном системы регистрации и обработки данных. В заводском варианте эта система обеспечивала только запись интерферограммы на перфоленту. В целях ускорения и упрощения обработки интерферограммы мы модернизировали прибор, включив в него ЭВМ ДЗ-28. Интерферограмма записывалась непосредственно в память машины, обрабатывалась по алгоритму быстрого преобразования Фурье, полученный спектр выводится через цифроаналоговый преобразователь на графопостроитель ЛКД4. При использовании машины ДЗ-28 с объемом памяти 32 Кбайт в режиме десятич-

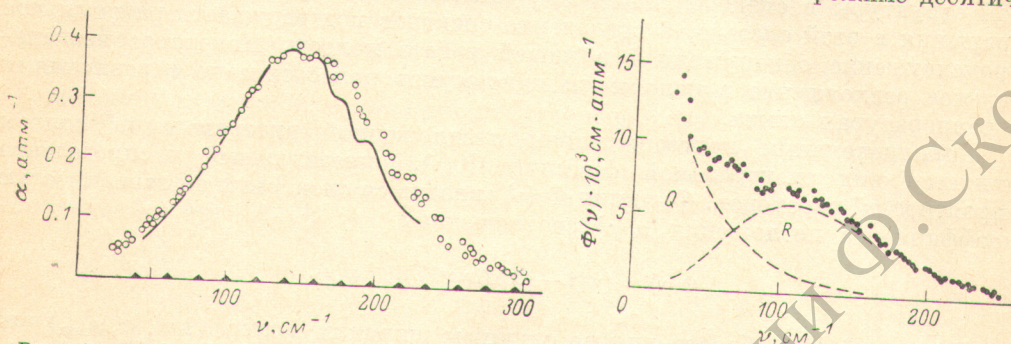


Рис. 1. Спектр аммиака, растворенного в поли-4-метилпентене-1 при 293 К (точки). Сплошная кривая — спектр раствора NH_3 в SF_6 при 273 К [2].

Рис. 2. Спектральная функция для NH_3 в поли-4-метилпентене-1. Штриховые кривые — графическое разделение ветвей Q и R.

ной системы счета возможна регистрация интерферограмм, содержащих 2048 точек. Расчет спектра по такой интерферограмме занимает 6 минут. Этот режим практически полностью реализует возможности приемно-регистрающей системы по разрешению при допустимых отношениях сигнал/шум; достигнутое нами разрешение составляет 0.3 см^{-1} в области $150 \div 300 \text{ см}^{-1}$. В более длинноволновых участках объем памяти ЭВМ не ограничивал разрешающую способность прибора. При переходе на режим двоичной системы исчисления массивы интерферограмм, а следовательно, и разрешающая способность прибора могли бы быть увеличены.

Для регистрации спектров аммиака была использована кювета с окнами из поли-4-метилпентена-1 с двумя пластинками внутри из того же материала. Число находящихся в контакте с аммиаком поверхностей, через которые проходил световой пучок, было равно шести. Кювета заполнялась очищенным от паров воды аммиаком до давлений $300 \div 600 \text{ мм рт. ст.}$ Для достижения равновесия между газовой и растворенной фазой заполненная кювета выдерживалась перед съемкой около суток.

Несмотря на небольшую величину слоя аммиака в газовой фазе, в зарегистрированном спектре присутствовали линии вращательного спектра газообразного аммиака. По этой причине измерение поглощения, связанного с полосой растворенного аммиака, проводилось только в промежутках между линиями вращательного спектра, где поглощением газа можно пренебречь. При изменении давления газа интенсивность полосы менялась линейно, что указывает на отсутствие насыщения в использованном интервале давлений. Приведенный к атмосферному давлению спектр аммиака для одной поверхности, выраженный как

$$a = (np)^{-1} \ln(I_0/I),$$

где n — число поверхностей, p — давление в атм, представлен на рис. 1. Спектр получен с разрешением 2.5 см^{-1} при 293 К. Поскольку никакой работы

по подготовке поверхностей окон не проводилось, а количество проникших в полимер молекул несомненно зависит от состояния поверхности, шкалой оси ординат на рис. 1 можно пользоваться только для оценок. Значительная интенсивность полосы указывает на большое количество внедрившихся в полимер молекул. Оценки, основанные на расчете интегральной интенсивности вращательного спектра, показывают, что одна поверхность содержит несколько сотен молекулярных слоев с плотной упаковкой, т. е. аммиак действительно растворяется в материале окон, а не адсорбируется на их поверхности.

Зарегистрированная полоса по форме и расположению напоминает вращательную ветвь с полностью размытой структурой. Иллюстрацией этого факта может быть сравнение нашего спектра с полученным в работе [2] спектром раствора аммиака в жидкой шестифтористой сере (рис. 1). Остатки вращательной структуры в спектре NH_3 в SF_6 доказывают сохранение квантованного вращения в этой системе, а совпадение спектров подтверждает вращательное происхождение обнаруженной в нашей работе полосы. Некоторое незначительное расхождение в положении максимумов полос связано с различиями в температурах опыта.

Дополнительным подтверждением предложенной интерпретации полосы является вид спектральной функции $\Phi(\nu)$, определяющей распределение вероятностей переходов. Функция $\Phi(\nu)$ связана со спектральной зависимостью коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ соотношением

$$\Phi(\nu) = \{\nu [1 - \exp(h\nu c/kT)]\}^{-1} \alpha(\nu).$$

В средней ИК области для не слишком широких полос ($\Delta\nu_{1/2} \ll \nu_{\max}$) вид функций $\Phi(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ практически совпадает. Построенная по нашим данным функция $\Phi(\nu)$ приведена на рис. 2. Обращает на себя внимание возрастание $\Phi(\nu)$ при приближении к нулю частот. Это возрастание следует связать с проявлением в спектре трансляционной полосы ($\Delta j=0$) молекул NH_3 в матрице поли-4-метилпентена-1, аналогичной Q-ветвям колебательно-вращательных параллельных полос. На крыле трансляционной полосы располагается замытая возмущениями вращательная R-ветвь.

Таким образом, результаты настоящей работы указывают на малую величину возмущения вращательного движения молекул аммиака в поли-4-метилпентене-1 и открывают возможность определения концентрации аммиака и изучения его свойств в полимерных матрицах по данным длинноволнового ИК поглощения.

Литература

- [1] W. A. Steele. Adv. Chem. Phys., 34, 1, 1976.
 [2] G. Birnbaum. Molec. Phys., 25, 241, 1973.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1982 г.

УДК 539.186.2/3 : 546.294

ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРОВ ВТОРОГО РОДА МЕЖДУ МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ АТОМАМИ КРИПТОНА В СОСТОЯНИИ 3P_2 И МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Г. А. Агафонова, Н. Б. Колоколов и О. Г. Торонов

В настоящей работе в плазме послесвечения криптона по измерению быстрой части функции распределения электронов по энергиям определено абсолютное значение константы β_0 скорости реакции

