

вклад вносит дипольный член $\Delta E_3^1 = -M\gamma_0^{-3}[(109/30) + (3/2)\ln 2]$. Мы вычислили также монополярный член $\Delta E_0^2 = -M\gamma_0^{-3}(1/64)[(216/36) - 2\ln 2]$, который оказывается значительно меньше ΔE_2^1 . Согласно оценкам, еще меньше должны быть остальные члены ΔE_3^1 . Вклад в изотопический сдвиг от дипольного члена $\Delta\nu_1^1 = -0.87 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, от монополярного члена $\Delta\nu_0^2 = -0.016 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, от обычного эффекта объема $\Delta\nu_1 = 0.11 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, суммарный вклад $\Delta\nu = -0.78 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Этот результат находится в пределах точности современных спектроскопических измерений.

Отметим, что полученный результат $\Delta E_2 > \Delta E_1$ не означает неприменимости теории возмущений: оценка третьего порядка дает $\Delta E_3 \sim M^2\gamma_0^{-5} \ll \Delta E_2$.

В заключение автор благодарит Ю. Н. Демкова за обсуждение и полезный совет.

Литература

- [1] F. Low. Phys. Rev., 77, 361, 1950.
- [2] G. Breit, G. B. Arfken, W. W. Clendenin. Phys. Rev., 78, 390, 1950.
- [3] R. K. Cole, Jr. Phys. Rev., 177, 164, 1969.
- [4] T. E. O. Erickson, J. Hüfner. Nucl. Phys., B47, 205, 1972.
- [5] В. А. Петрунькин, С. А. Старцев. Письма в ЖЭТФ, 16, 628, 1972.
- [6] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике, М., 1971.
- [7] М. Н. Адамов, Ю. Н. Демков, В. Д. Обьедков, Т. К. Ребане. ТЭХ, 4, 147, 1968.

Поступило в Редакцию 19 марта 1973 г.

УДК 539.194

ЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ NH ФРАГМЕНТА —NH—NH₂

С. И. Чекушин, Е. В. Титов и В. И. Рыбаченко

В [1] нами получено простое соотношение, связывающее интенсивности двух валентных колебаний N—H фрагмента —NH—NH₂ гидразидов карбоновых кислот: $A_{\text{сл.}} = 3.48 A_s$, где $A_{\text{сл.}}$ — интенсивность колебаний ν_s^{NH} и $\nu_{\text{сл.}}^{\text{NH}}$ вторичной аминогруппы, связанных кинематическим взаимодействием [2]. Интересно было проверить, наблюдается ли подобная зависимость в ряду других производных гидразина. С этой целью мы изучили ИК спектры некоторых фенилгидразинов и произвели расчеты, аналогичные [1, 2], внося лишь некоторые коррективы (для лучшего согласия наблюдаемых и рассчитанных частот) в силовое поле: $K_{q_1} = K_{q_2} = 10.67 \text{ см}^{-2}$, $K_{q_3} = 10.77 \text{ см}^{-2}$ (ср. [2]). В итоге получено соотношение между интенсивностями двух наблюдаемых в ИК спектре полос валентных колебаний N—H фенилгидразинов: $A_{\text{сл.}} = 2.06 A_s$; использование его, как видно из таблицы, приводит к удовлетворительному совпадению экспериментальных и рассчитанных значений $A_{\text{сл.}}$.

| R | $\nu_s^{\text{NH}}, \text{ см}^{-1}$ | $\nu_{\text{сл.}}^{\text{NH}}, \text{ см}^{-1}$ | $A_s \cdot 10^{-3}, \text{ л/моль} \cdot \text{см}^2$ | $A_{\text{сл.}} \cdot 10^{-3}, \text{ л/моль} \cdot \text{см}^2$ | |
|-----------------------------|--------------------------------------|---|---|--|--------|
| | | | | эксперимент | расчет |
| <i>m</i> -CH ₃ - | 3358 | 3402 | 1.80 ± 0.05 | 3.82 ± 0.12 | 3.69 |
| H- | 3358 | 3404 | 1.88 ± 0.04 | 3.82 ± 0.05 | 3.85 |
| <i>n</i> -Br- | 3359 | 3408 | 2.45 ± 0.06 | 4.27 ± 0.08 | 5.02 |
| <i>m</i> -Cl- | 3361 | 3412 | 2.38 ± 0.08 | 4.50 ± 0.03 | 4.88 |
| <i>n</i> -NO ₂ - | 3366 | 3417 | 3.14 ± 0.19 | 4.42 ± 0.23 | 6.44 |
| <i>o</i> -NO ₂ - | 3376 | 3423 | 7.98 ± 0.10 | 2.98 ± 0.09 | 16.36 |

Большое различие между вычисленными и измеренными значениями $A_{\text{сл.}}$ наблюдается только для *o*-нитрофенилгидразина, что, очевидно, обусловлено влиянием внутримолекулярной водородной связи в этом соединении.

Полученные результаты еще раз свидетельствуют о правомерности допущений, сделанных нами ранее при решении электрооптической задачи [1].

Литература

- [1] С. И. Чекушин, Е. В. Титов. Опт. и спектр., 30, 982, 1971.
 [2] С. И. Чекушин, Е. В. Титов. Опт. и спектр., 27, 817, 1970.

Поступило в Редакцию 23 марта 1973 г.

УДК 535.371

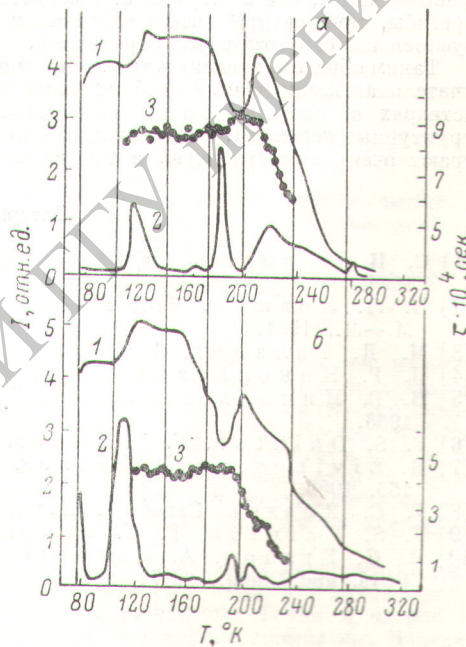
ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ИОНОВ UO_2^{2+} В ЗАМОРОЖЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ

В. П. Казаков, В. Н. Коробейникова, Ю. Н. Чувилин,
 В. В. Рыкова и И. Г. Ковельзон

Интенсивность фотолюминесценции ($I_{фл.}$) UO_2^{2+} , также как время жизни этого иона в возбужденном состоянии (τ), в жидких растворах монотонно увеличивается с понижением температуры, в точности следуя закону изменения вязкости растворителя [1, 2]. В твердых замороженных кислых растворах UO_2^{2+} через ряд экспериментальных точек, полученных для τ в интервале температур 77—300° К, в работе [3] также была проведена плавная кривая. Она вполне соответствует интерпретации, в которой температурная дезактивация возбужденных ионов UO_2^{2+} осуществляется через один активационный процесс. Из чего следует, что τ при температурах ниже 180° К (выше которой начинается уменьшение τ) является предельным.

Однако исследуя термолюминесценцию (ТЛ) замороженных кислых растворов UO_2^{2+} (используя известный факт корреляции максимумов ТЛ с фазовыми переходами [4, 5]), мы нашли, что в этом температурном интервале (77—300° К) наблюдается ряд структурных переходов, что делает возможность монотонного изменения τ с температурой маловероятной. Это побудило нас провести более детальное исследование зависимости интенсивности люминесценции и соответственно τ ионов UO_2^{2+} в функции температуры. Мы нашли при этом, что как τ , так и $I_{фл.}$ не меняются монотонно во всем исследованном интервале. Как видно из рисунка, трудно найти участок, который бы можно было отнести к «чисто» температурному тушению. На кривых $\tau - T^\circ$ и $I_{фл.} - T^\circ$ наблюдаются максимумы и перегибы, в положении которых существует корреляция с температурными областями максимумов ТЛ, т. е. со структурными переходами.

Измерения были проведены на растворах 17.5 М и 5 М H_2SO_4 . Перед приготовлением раствора кислота марки ХЧ или особо чистая несколько раз перегонялась под вакуумом до полного отсутствия поглощения в 1 см кювете в области $\lambda > 200$ нм. Раствор быстро замораживался погружением его в жидкий азот. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от температуры записывалась при той же скорости нагрева, что и ТЛ, которая составляла 5 град./мин. Фотолюминесценция возбуждалась светом линии 253.7 нм ртутной лампы, выделенной монохроматором ДМР-4. τ измерялось при искровом возбуждении фотографированием кривых послесвечения с экрана



Температурная зависимость интенсивности термолюминесценции после рентгеновского облучения (2), доза — $2 \cdot 10^{17}$ эв/г, скорость нагрева 5 град./мин.; интенсивности фотолюминесценции при $\lambda_{возб.} = 253.7$ нм (1); времени жизни возбужденного иона UO_2^{2+} растворов UO_2^{2+} (3). (0.1 моль/л): а — 17.5 М H_2SO_4 ; б — 5 М H_2SO_4 .