

тяжести нижнего терма. Из уровней терма $4I_{9/2}$ существенное температурное смещение ΔE_{z_5} претерпевает лишь верхний уровень z_5 , так что на основании [5] можно записать

$$\Delta E_{\phi} = \Delta E_s + \Delta E_p - \frac{1}{5} \Delta E_{z_5}. \quad (3)$$

Зная коэффициенты температурного расширения для CaWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4 [9], можно оценить ΔE_p , пользуясь приемом, описанным в [5]. Данные, необходимые для расчета по формуле (3), и результаты расчета ΔE_{ϕ} для 400°K приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что теоретические значения $\Delta E_i/\Delta E_0$ достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

Выражение (1) может быть получено путем разложения оператора электрон-фононного взаимодействия [10] по степеням отношения $2\pi R_0/\lambda\sqrt{3}$, где R_0 — расстояние от иона Nd^{3+} до ближайшего соседа, а λ — длина акустической волны, и справедливо при $2\pi R_0/\lambda\sqrt{3} \ll 1$, т. е. формально может быть названо длинноволновым приближением. Однако для кристаллов с большими элементарными ячейками $2\pi R_0/\lambda\sqrt{3} \ll 1$, благодаря чему данное приближение справедливо для всего акустического спектра. В связи с этим не удивительно, что использование «длинноволнового приближения» для анализа ион-фононного взаимодействия в кристаллах типа шеллита приводит к хорошим результатам.

Литература

- [1] D. W. Rosemer. Austral. J. Phys., 12, 184, 1959.
- [2] В. И. Бончковский, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Опт. и спектр., 32, 724, 1972.
- [3] А. А. Антипин, А. Н. Катышев, И. Н. Куркин, Л. Я. Шекун. ФТТ, 9, 813, 1967.
- [4] Е. Г. Реут. Опт. и спектр., 32, 949, 1972.
- [5] В. И. Бончковский, В. А. Кобзарь-Зеленко, С. А. Сазонова, Б. С. Скоробогатов. Опт. и спектр., 35, 482, 1973.
- [6] W. M. Yen, W. C. Scott, A. Z. Schawlow. Phys. Rev., 136, 271, 1964.
- [7] А. А. Антипин, А. Н. Катышев, И. Н. Куркин, Л. Я. Шекун. ФТТ, 10, 1433, 1968.
- [8] V. J. Alton, A. J. Barlow. J. Appl. Phys., 38, 3817, 1967.
- [9] А. М. Морозов, А. М. Селезнева. Неорг. матер., 5, 1306, 1969.
- [10] И. С. Андриеш, В. Я. Гамурарь, Д. Н. Вылегжанин, А. А. Каминский, С. И. Клокшинер, Ю. Е. Перлин. ФТТ, 14, 2967, 1972.

Поступило в Редакцию 15 августа 1973 г.

УДК 535.338.42

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПОЛОСЫ 5472÷5463 Å ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

Г. А. Вольнец, Г. В. Коваленок и В. А. Соколов

Дуга между электродами из чистого металлического кальция дает излучение во всех спектральных областях, но наиболее сложным и менее исследованным является излучение в зеленой области. Оно состоит из перекрывающихся полос и множества линий в основном диффузных. До сих пор не удавалось выделить какую-либо полосу для анализа вращательной структуры. Следовательно, вопрос об эмиттере данного спектра не мог быть решен окончательно и определенно. В работах [1-3], где описано это излучение, предполагаются в качестве эмиттеров следующие молекулы: CaO , Ca_2 , Ca_2O_2 . Нам удалось выделить ряд полос с разрешенной вращательной структурой. Произведен анализ полосы 5472÷5463 Å.

Эксперимент

Источник излучения — дуга между электродами из чистого металлического кальция в атмосфере воздуха при нормальном давлении, производимая дуговым генератором ДГ-2 при токе 2—2.5 а. Спектр снимался на спектрографе ДФС-13 (дисперсия 2 Å/мм). Для регистрации спектра использовались пленки различной светочувствительности: ГОСТ 130, ГОСТ 65, МИКРАТ 200, МИКРАТ 300, КН 65, МЗ-3, Орво-27 ПЗРФ-3. Время экспозиции изменялось в пределах от 3 до 60 мин. в зависимости от интенсивности снимаемого участка, а также светочувствительности пленки. Лучшие снимки анализируемой полосы были получены на фотопленке МИКРАТ 200 при экспозиции 20 мин.

Спектром сравнения служил дуговой спектр железа [4]. Спектрограммы промерялись на микроскопе МИР-12, позволяющем измерять длины волн с точностью до 0.01 мм.

Описание результатов эксперимента.
Структура полосы

Полученный спектр имеет хорошо выраженную коротковолновую границу при $\lambda = 5341.04 \text{ \AA}$ (18717.79 см^{-1}), затем простирается в сторону больших длин волн, до слияния с оранжевой системой полос ($\sim 17\ 000 \text{ см}^{-1}$). Наиболее интенсивная часть спектра $5473 \div 5563 \text{ \AA}$, начало ее (5475 \AA) было отнесено Лежбеном [3] к колебательному 00-переходу между двумя электронными состояниями молекулы CaO. Исследуемая полоса относится, по-видимому, к этому переходу.

Зеленая система состоит из полос как с фиолетовым, так и с красным оттенением. Исследуемая полоса имеет фиолетовое оттенение. Ветвь P, образующая кант, более интенсивна, как и должно быть в электронных переходах в излучении.

Результаты измерений

Результаты измерений сведены в табл. 1. Здесь во втором и третьем столбцах даны волновые числа наблюдаемых линий (J — нумерация); в четвертом и пятом —

Таблица 1

Тонкая структура полосы $5472 \div 5463 \text{ \AA}$ молекулы CaO (см^{-1})

J	Волновые числа линий				$\Delta_2 F'' (J)$	$\Delta_2 F' (J)$	B''	B'
	наблюдаемые		из эмпирической формулы					
	R (J)	P (J)	R (J)	P (J)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	18276.86	—	18276.84	18276.05	—	—	—	—
1	77.79	18275.31	77.79	75.42	1.89	2.48	0.301	0.401
2	78.91	74.97	78.90	74.95	3.45	3.94	0.315	0.394
3	79.63	74.60	80.17	74.64	4.84	4.94	0.346	0.353
4	81.33	74.07	81.60	74.49	5.56	7.26	0.309	0.403
5	82.64	5 * 4	83.19	74.50	6.64	8.57	0.302	0.390
6	84.70	6 * 3	84.94	74.67	7.97	10.01	0.300	0.385
7	86.64	77 * 2	86.85	75.00	9.33	11.67	0.311	0.389
8	88.23	75.37	88.92	75.49	10.59	12.86	0.311	0.375
9	91.62	76.05	91.15	76.14	11.37	15.57	0.300	0.399
10	94.20	76.86	93.34	76.95	13.72	17.34	0.326	0.412
11	96.44	77.90	96.09	77.92	15.37	18.57	0.334	0.403
12	98.87	78.83	98.80	78.05	16.47	20.04	0.329	0.400
13	301.49	79.97	301.67	80.34	16.73	21.52	0.310	0.398
14	—	82.14	—	81.79	15.50	—	0.302	—
15	—	83.99	—	83.40	—	—	—	—
16	—	85.86	—	85.17	—	—	—	—
17	—	87.63	—	87.10	—	—	—	—
18	—	89.72	—	89.19	—	—	—	—
19	—	90.97	—	91.44	—	—	—	—

Примечание. Звездочка указывает накладывающиеся линии.

волновые числа линий, полученные из эмпирической формулы; в шестом и седьмом — комбинационные разности термов $\Delta_2 F''(J)$ и $\Delta_2 F'(J)$; в восьмом и девятом — вращательные постоянные B'' и B' в нижнем и верхнем состояниях.

Положение наблюдаемых линий хорошо описывается эмпирической формулой

$$\nu = 18276.05 + 0.71m + 0.08m^2.$$

Здесь $m = -J$ для P ветви; $m = J + 1$ для R ветви.

Наличие хорошо описываемых формулой R- и P-ветвей свидетельствует о переходе $^1\Sigma - ^1\Sigma$. Приблизительное постоянство величин B'' и B' подтверждает правильность анализа полосы.

Табл. 2 содержит все константы, определенные в результате анализа полосы: вращательные постоянные B, моменты инерции молекулы I и междуядерное расстояние r. Меньшее значение r' — междуядерного расстояния в возбужденном состоянии —

Таблица 2

Константы из вращательного анализа полосы

Константы	Нижнее состояние	Верхнее состояние
$B, \text{ см}^{-1}$	0.314	0.388
$I, 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$	89.15	72.15
$r, 10^{-8} \text{ см}$	2.183	1.965
$\nu_{00}, \text{ см}^{-1}$	18276.05	

свидетельствует о более прочной молекулярной связи. Междядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях близки по величине, следовательно, можно ожидать изменения оттенения полос в системе, что и наблюдается из анализа вращательной структуры других полос системы.

З а к л ю ч е н и е

Результаты наших исследований не выпадают из общего экспериментального факта: все переходы монооксидов Ca, Sr, Ba связаны с переходами между синглетными состояниями $^1\Sigma$ и $^1\Pi$. Значения вращательных констант B' , I' и r' для данного перехода хорошо согласуются с рядом значений этих величин для других известных переходов CaO [5]. С другой стороны, исключительность полосы, а именно ее фиолетовое оттенение, приводит к ряду констант B'' , I'' и r'' , описывающих энергетическое состояние молекулы, не наблюдавшееся ранее.

Л и т е р а т у р а

- [1] Р. П и р с, А. Г е й д о н. Отождествление молекулярных спектров. ИЛ, М., 1949.
- [2] A. G. G a y d o n. Proc. Roy. Soc., *A231*, 437, 1955.
- [3] I. M. L e j e u n e. Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, *14*, 318, 1945.
- [4] С. К. К а л и н и н. Атлас дугового спектра железа от 2280 до 6430 Å, 1965.
- [5] В. R o s e n. Selected Constants Spectroscopic Data Relative fo Diatomic molecules, Pergamon, N. Y., 1970.

Поступило в Редакцию 25 сентября 1973 г.