

Для многократных термов различным наборам Λ_α соответствуют, вообще говоря, различные поправки в (7), что и ведет к мультиплетному расщеплению. В случае нафтилина $n=10$ для синглетных уровней $S=0$, $(n/2)-S=5$, т. е. набор Λ_α состоит из пяти чисел, определяемых из системы уравнений (5), (6) десятой степени. Для $M=0$ набор Λ_α имеет вид: $\Lambda_1=0$, $\Lambda_2=-\Lambda_3$, $\Lambda_4=-\Lambda_5$, т. е. уравнения (5), (6) содержат два неизвестных. Для $M=5$ набор Λ_α имеет вид: $\Lambda_1=0$, $\Lambda_2=-\Lambda_3=i$, $\Lambda_4=-\Lambda_5$, т. е. уравнения (5), (6) содержат одно неизвестное.

Решение уравнений производилось нами численно с помощью БЭСМ. Для $M=0$ получены следующие 6 наборов Λ_2^2 и Λ_4^2 : -18.732 и -4.0001 , -4.0045 и 2.266 , -4.033 и 0.425 , 0.04978 $-2.0645 i$ и $0.04978+2.0645 i$, -4.3665 и 0.0566 , 0.187 и 1.458 . Для $M=5$ получены значения Λ_4^2 : -3.98 , -10.1 , 1.65 , 0.223 . Соответствующее расщепление, вычисленное с помощью (7) и (3) в единицах $(ac)^{-1}$ эВ, приведено на рисунке. Полагая $T_r \approx 10^{-8}$, что получено в [15] на основе расчета расщепления в бензоле, имеем $(ac)^{-1} \approx 10^{-4}$, поэтому $(ac)^{-1}$ эВ ~ 1 см $^{-1}$, т. е. приведенные на рисунке цифры по порядку величины передают ожидаемое расщепление в обратных сантиметрах.

Литература

- [1] D. P. Craig, J. M. Hollas, M. F. Redies, S. C. Wait, Jr. Phil. Trans. Roy. Soc., A253, 543, 1961.
- [2] J. C. Hsieh, U. Laor, P. K. Ludwig. Chem. Phys. Lett., 10, 412, 1971.
- [3] E. W. Schlag, S. Schneider, D. W. Chandler. Chem. Phys. Lett., 11, 474, 1971.
- [4] J. M. Hollas, S. N. Thakur. Mol. Phys., 25, 1315, 1973.
- [5] Э. В. Шпольский. Усп. физ., наук., 80, 255, 1963.
- [6] Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шпак. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 479, 1973.
- [7] R. Korelman, F. W. Ochs, P. N. Prasad. J. Chem. Phys., 57, 5409, 1972.
- [8] K. E. Mauser, H. Port, H. C. Wolf. Chem. Phys., 1, 74, 1973.
- [9] Л. В. Иогансен. III совещание по квантовой химии. Тез. Изд. Карта молдовеняка, Кишинев, 1963.
- [10] Л. В. Иогансен. ДАН СССР, 189, 281, 1969.
- [11] Л. В. Иогансен. Опт. и спектр., 34, 434, 1973.
- [12] Л. В. Иогансен. ДАН СССР, 210, 630, 1973.
- [13] M. Gaudin. Phys. Lett., 24A, 55, 1967.
- [14] C. N. Yang. Phys. Rev. Lett., 19, 1312, 1967.
- [15] Л. В. Иогансен, В. В. Малов. Опт. и спектр., 37, 49, 1974.

Поступило в Редакцию 29 марта 1974 г.

УДК 539.194+535.34-15

АБСОЛЮТНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ИК ПОЛОСЫ ν_3 СЕРОУГЛЕРОДА В РАСТВОРАХ

A. B. Иогансен и H. M. Грушина

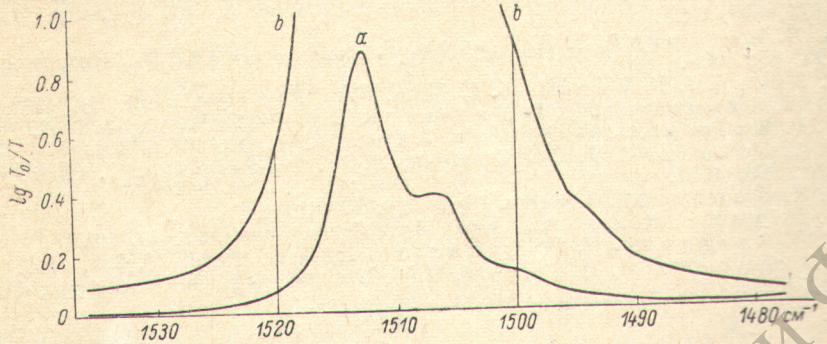
Теории внутреннего поля [1, 2] предсказывают обязательное («универсальное») усиление наблюдаемого спектра поглощения в поляризуемой среде. В частности, в растворе с показателем преломления n ожидается 20–60% увеличение измеряемой интенсивности полосы поглощения (A_{p-p}) по сравнению с газом (A_{gas}), согласно распространенной формуле

$$A_{p-p}/A_{gas} = (n^2 + 2)^2/9n. \quad (1)$$

Эти предсказания теории были опровергнуты экспериментом: согласно измерениям [3], в отсутствие специфических взаимодействий сильные ИК полосы поглощения — в том числе, полоса $\nu_3=1535$ см $^{-1}$ сероуглерода — имеют равную интенсивность в газе и в растворах. Позднее в [4] было получено, хотя и не соответствующее (1), но заметно повышенное значение интенсивности ν_3 сероуглерода в растворах. Для выяснения вопроса мы повторили и дополнили измерения [4], применив лучшую аппаратуру и расширив интервал значений n .

Растворы сероуглерода ($c=0.05-0.15$ M) готовили в калиброванных пикнометрах. Спектры [раствор против растворителя в парных неразъемных кюветах с выверенной по интерференционной картине толщине l (от 0.0015 до 0.020 см)] записывали в шкале оптических плотностей ($\lg T_0/T$) на спектрофотометре Перкин–Эльмер 325, в условиях исключавших инструментальные искажения (щель ≤ 1 см $^{-1}$, скорость развертки 0.1 см $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). На спектрограммах, пример которых дан на рисунке, виден

смещенный на 6.5 см^{-1} вниз «горячий» спутник ($\nu_3 + \nu_2 - \nu_2$) и более слабые «горячие» полосы (приведенные ниже значения ширины относятся к основной полосе ν_3 ; вклад «горячих» полос увеличивает ее на $\sim 13\%$). Интегральную интенсивность ($A = 2.3 \cdot (cl)^{-1} \int \lg(T_0/T) d\nu$) находили планиметрированием записанных спектрограмм, измеряя полную интенсивность полосы (включая ее «крылья») в интервале $1480 \text{--} 1550 \text{ см}^{-1}$, причем «крылья» планиметрировали отдельно по спектру, полученному с большей толщиной слоя или большей концентрацией раствора (см. рисунок). В каждом из растворителей проводили 5–7 независимых измерений разных растворов. Разброс значений A вызывался главным образом неточностью положения линии нулевого поглощения и имел случайный характер; стандартное отклонение отдельного измерения составляло от 1.6% (в циклогексане) до 4.5% (в CCl_4). Усредненные значения A даны в таблице, где приведены также и литературные данные; точность результатов охарактеризована удвоенной величиной стандартного отклонения среднего значения.



Спектр раствора сероуглерода в иодистом метилене.
 $c=0.108 \text{ M}$, $l=0.00296 \text{ см}$ (a) и 0.020 см (b). Вертикали у 1500 и 1520 см^{-1} — границы планиметрирования центра и «крыльев» полосы.

Наши измерения A систематически отличаются от данных работы [4], причем в одном случае (CHBr_3) различие достигает 25%, но удовлетворительно согласуются с другими известными из литературы. Мы считаем верными наши значения A , поскольку они получены в результате тщательных измерений с более совершенной аппаратурой и при достаточно высоком спектральном разрешении, а отмеченное расхождение склонны приписать неточности данных [4], хотя и не можем указать причину расхождения. В пользу этого свидетельствуют и данные остальных работ (см. таблицу).

Очень высокая пикивая интенсивность (ϵ) полосы ν_3 в растворах обусловлена ее силой (A) и одновременно малой шириной (γ). Для правильного измерения связанных величин γ и ϵ такой узкой полосы необходима спектральная ширина щели не более 1 см^{-1} (или поправки «на щель» при немного большей). В прежних работах, не учитывая недостаточное разрешение прибора, находили сильно завышенную ширину полосы ν_3 . Так, для растворов в CCl_4 публиковали величины 8.8 [4], 12 [5], 16 [6] см^{-1} и еще более ошибочные значения, в то время как действительная ширина полосы меньше 4 см^{-1} . В этой связи при сравнении интегральных интенсивностей скорее удивляют не отличия наших результатов от прежних измерений A , а, напротив, степень согласия тех и других.

Параметры полосы ν_3 сероуглерода в растворах

Растворитель	n	Параметры полосы ν_3^*				$A_{pp}/A_{газ}$	
		ν	γ	ϵ	A	опыт	теория (1)
Газ	1	1535.4	—	—	5.67 ± 0.15 **	—	—
Циклогексан	1.426	1523.8	4.4	2350	5.72 ± 0.08	1.01	1.27
н.-Гексан		1524	11.2	—	6.0 [4]		
Четыреххлористый углерод	1.460	1521.9	3.9	2930	6.06 ± 0.22	1.07	1.30
Бромоформ	1.598	1516.7	4.4	2850	6.25 ± 0.12	1.10	1.44
		1515	9.2	—	8 [4]		
					6.6 [11]		
Иодистый метилен	1.756	1513.0	4.7	2750	6.19 ± 0.10	1.09	1.64

* ν , см^{-1} — частота максимума; γ , см^{-1} — ширина полосы, ϵ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ($\lg 10$) — коэффициент поглощения в максимуме полосы, A , $10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ ($\ln e$) — интегральный молярный коэффициент поглощения.

** Среднее из данных трех работ: 5.78 [7], 5.67 [8], 5.59 [9].

*** Среднее из данных четырех работ: 6.6 [1], 6.0 [11], 5.8 [9], 5.5 [10].

Результаты измерений подтверждают выводы работы [3] о малой чувствительности интенсивности сильных ИК полос к неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям и о несостоятельности теорий внутреннего поля в вопросе влияния «окружения» молекулы на интенсивность ее спектра поглощения. Как следует из таблицы, интенсивность сильной полосы ν_3 почти не меняется при переходе от газа к раствору, а также и в разных растворителях при существенном изменении их поляризации. «Универсальное» усиление в растворах практически отсутствует или, как максимум, составляет 5–10% даже в наиболее поляризованной среде (CH_2J_2 , $n=1.756$), что на порядок меньше «диэлектрического эффекта», требуемого формулой (1).

Литература

- [1] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Усп. физ. наук, 79, 235, 1963.
- [2] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963.
- [3] А. В. Иогансен, Э. В. Броун, Г. Д. Литовченко. Опт. и спектр., 18, 38, 1965.
- [4] J. Jacob, J. P. Venaiich. J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol., 64, 1282, 1967.
- [5] Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 75, 1969.
- [6] О. F. Калман, J. C. Decius. J. Chem. Phys., 35, 1949, 1961.
- [7] D. C. McKeon, H. J. Callomon, H. W. Thompson. J. Chem. Phys., 20, 520, 1952.
- [8] D. Z. Robinson. J. Chem. Phys., 19, 881, 1951.
- [9] R. Kiymata, K. Ozawa. Rev. Phys. Chem. Japan, 25, 40, 1955.
- [10] E. E. Ferguson, R. E. Kagari. J. Chem. Phys., 31, 236, 1959.
- [11] С. Х. Акопян, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 322, 1974.

Поступило в Редакцию 22 августа 1974 г.

УДК 535.37 : 548.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ β -AgJ

И. В. Недзвецкая, Т. М. Машлятина и Д. С. Недзвецкий

Низкотемпературная люминесценция AgJ ранее исследовалась на порошках и плавленых слоях, представляющих смесь кубической (γ) и гексагональной (β) модификаций [1–3]. Люминесценция монокристаллов β -AgJ наблюдалась при 100 К [4], когда тонкие детали спектра не проявляются. В настоящем сообщении излагаются предварительные результаты исследования спектров люминесценции β -AgJ при 4.2 К. Спектры получены на спектрометре ИСП-67 с дисперсией в исследуемой области 4 и 2 \AA/mm .

Монокристаллы β -AgJ выращивались в гелях из водных растворов AgJ–KJ [5]. Кристаллы вырастали в виде шестигранных игл длиной $3\frac{1}{2}$ см и толщиной до 1 мм или в виде плоских шестигранников размером до 5 мм. Линии в спектрах люминесценции шестигранников были менее резкие, вероятно, вследствие внутренних напряжений, и поэтому люминесценция исследовалась на игольчатых образцах. Выращенные этим методом кристаллы β -AgJ в неровностях на поверхности могут содержать KJ [5]. Известно, что KJ образует с AgJ комплексные соли, спектр люминесценции которых схож со спектром AgJ [6]. Для исключения влияния комплексов кристаллы выращивались аналогичным методом из водных растворов AgJ–NH₄J. Спектры люминесценции кристаллов, полученных различными способами, идентичны, т. е. они принадлежат β -AgJ.

Исследованные монокристаллы не люминесцируют при комнатной температуре. Свечение появляется при ~ 120 К и усиливается при понижении температуры. Цвет его по мере охлаждения изменяется от фиолетового к синему. Зеленая и красная полосы люминесценции, обычно наблюдаемые на порошкообразных образцах, в монокристаллах не обнаружены.

Одна из особенностей спектра люминесценции β -AgJ при 4.2 К — сплошное свечение в области $420\text{--}480$ нм с максимумом при ~ 435 нм. Интенсивность этого излучения изменяется от кристалла к кристаллу и, вероятно, оно связано с примесями или дефектами. При нагревании кристалла до 77 К сплошное излучение исчезает. На фоне сплошного спектра наблюдается ряд узких линий люминесценции (см. рисунок и таблицу). В таблице суммированы результаты, относящиеся ко всем исследованным кристаллам. В каждом отдельном образце часть линий может отсутствовать. Число и интенсивность линий изменяется от образца к образцу, что указывает на связь