

в ряде серий сохраняется степенная зависимость, в то время как в других сериях имеет место убывание медленнее степенного. В этой же работе было исследовано поведение оптических сечений XeI .

На основе полученного нами экспериментального материала [5] исследовано поведение оптических сечений атомов аргона и криптона. Во всех пяти исследованных нами сериях ArI , для которых имеется достаточное количество информации, оптические сечения убывают с ростом главного квантового числа верхнего уровня по степенному закону. Эти зависимости изображены на рис. 1 (масштаб по обоим координатным осям логарифмический). Величины сечений головных линий во всех сериях взяты из работы [6], так как эти линии расположены в красной и ИК областях спектра, где мы не проводили измерения. В работе [6] было исследовано поведение оптических сечений в одной из серий ArI . Полученная автором [6] зависимость изображена на рис. 1. Совпадение этих данных с нашими результатами в той же серии очень хорошее.

Для KrI также исследованы пять серий, причем ни в одной из пяти серий степенная зависимость не выполняется (рис. 2). Полученные зависимости подобны обнаруженным ранее у атома ксенона. Здесь, как и в случае аргона, сечения возбуждения головных линий всех серий взяты из работы [6].

Мы благодарны В. А. Фабриканту за постоянный интерес к нашей работе и Г. С. Стариковой за помощь в проведении измерений и в обработке результатов.

Литература

- [1] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, 149. Атомиздат, М., 1968.
- [2] И. П. Запесочный. ДАН СССР, 171, 559, 1966.
- [3] Ю. М. Смирнов, Ю. Д. Шаронов. Опт. и спектр., 30, 1001, 1971.
- [4] Ю. М. Смирнов. Опт. и спектр., 32, 1251, 1972.
- [5] Г. С. Ростовикова, В. П. Самойлов, Ю. М. Смирнов. Тр. МЭИ, физика, 1972.
- [6] П. В. Фельцан. Канд. дисс., Ужгород, 1967.

Поступило в Редакцию 6 декабря 1972 г.

УДК 539.194.01

РАСЧЕТ ФАКТОРОВ ФРАНКА—КОНДОНА ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС ПЕРВОЙ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АЗОТА И ОКСИ УГЛЕРОДА

В. А. Косинов и П. А. Сковородко

Вопросу вычисления факторов Франка—Кондона двухатомных молекул посвящено большое число работ. Процессам возбуждения полос первой отрицательной системы азота и окиси углерода посвящены работы [1-3]. Известные нам работы, за исключением [1], касались вычисления факторов Франка—Кондона с основного колебательного уровня ($v_1''=0$). Ниже изложен расчет факторов Франка—Кондона процессов возбуждения полос первой отрицательной системы в азоте и окиси углерода, находящихся при высокой температуре.

Решение одномерного уравнения Шредингера для колебательного движения ядер при отсутствии вращения в случае потенциальной кривой, описываемой функцией Морзе, имеет вид [4]

$$\psi_v = \left(\frac{\beta}{N_v}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{X}{2}\right) (X)^{\alpha/2} L_v^\alpha(X), \quad (1)$$

где $\psi_v(r)$ — колебательная волновая функция уровня v ,

$$\beta = 1.2177 \cdot 10^7 (4\mu\omega_e x_e)^{1/2}, \quad N_v = \sum_{s=0}^v \frac{\Gamma(\alpha+s)}{s!},$$

$$X = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \exp[-\beta(r-r_e)], \quad \alpha = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e} - 2v - 1,$$

$$L_v^\alpha(X) = \sum_{s=0}^v (-1)^{v-s} \frac{\Gamma(\alpha+v+1)(X)^{v-s}}{s!(v-s)!\Gamma(\alpha+v+1-s)},$$

ω_e — частота гармоничных колебаний, $\omega_e x_e$ — ангармоничность, r и r_e — переменное и равновесное межъядерные расстояния, μ — приведенная масса молекулы.

Согласно квантовомеханическому определению, выражения для факторов Франка—Кондона имеют вид

$$q_{v',v''} = \left| \int_0^\infty \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2. \quad (2)$$

Здесь $\psi_{v'}(r)$ — волновая функция колебательного уровня v' состояния $B^2\Sigma$ иона N_2^+ или CO^+ , $\psi_{v''}(r)$ — волновая функция колебательного уровня v'' состояния $X^1\Sigma$

молекулы N_2 или CO .

Интегралы (2) вычислялись численно методом Симпсона с шагом интегрирования $0.001 \text{ \AA}$, при этом Γ -функции заменялись их асимптотическим разложением Стирлинга

$$\Gamma(z) = e^{-z} z^{z-1/2} \sqrt{2\pi} \left[1 + \frac{1}{12z} + \frac{1}{288z^2} - \frac{139}{51840z^3} - \frac{571}{2488320z^4} \right]. \quad (3)$$

Таблица 1
Исходные данные для расчета

Состояние	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$r_e, \text{см}$
CO, $\mu = 6.85841$			
CO $X^1\Sigma$	2170.21	13.461	$1.128322 \cdot 10^{-8}$
CO+ $B^2\Sigma$	1734.18	27.927	$1.16878 \cdot 10^{-8}$
N_2 , $\mu = 7.00377$			
$N_2^+ X^1\Sigma_g$	2358.07	14.19	$1.0976 \cdot 10^{-8}$
$N_2^+ B^2\Sigma_u$	2419.84	23.19	$1.075 \cdot 10^{-8}$

ω_e , $\omega_e x_e$, μ и r_e . Численное интегрирование проводилось в пределах $r_{\min} = 0.5 \text{ \AA}$, $r_{\max} = 2 \text{ \AA}$. Как показал расчет, уже при $r < 0.7 \text{ \AA}$ и $r > 1.7 \text{ \AA}$ имеет место $|\psi_v| < 10^{-19}$. Исходные данные для азота и окиси углерода взяты из работ [4-6] и представлены в табл. 1. Расчет проводился на БЭСМ-6, время расчета одной системы полос составляло 78 сек.

Результаты расчета для азота представлены в табл. 2, для окиси углерода в табл. 3. Сравнение результатов настоящей работы с аналогичным расчетом Николлса [2] для

Таблица 2
Факторы Франка—Кондона перехода $B^2\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g (N_2^+ \leftarrow N_2)$

v'	v''						
	0	1	2	3	4	5	6
0	8.9118—1	9.7313—2	1.0474—2	9.4905—4	7.2826—5	4.1678—6	1.1141—7
1	1.0703—1	7.1630—1	1.4926—1	2.4219—2	2.8872—3	2.7548—4	1.8967—5
2	1.7520—3	1.8270—1	5.9895—1	1.7280—1	3.7697—2	5.4966—3	6.2426—4
3	2.6834—5	3.5218—3	2.3644—1	5.2275—1	1.7862—1	4.9050—2	8.3777—3
4	1.7969—6	1.4787—4	4.3930—3	2.7413—1	4.7690—1	1.7333—1	5.8086—2
5	6.5406—8	5.7345—6	4.6182—4	4.0550—3	2.9915—1	4.5436—1	1.6099—1
6	1.0489—9	5.3569—7	8.8319—6	1.0705—3	2.7026—3	3.1312—1	4.5056—1

Таблица 3
Факторы Франка—Кондона перехода $B^2\Sigma \leftarrow X^1\Sigma (CO^+ \leftarrow CO)$

v'	v''						
	0	1	2	3	4	5	6
0	6.8889—1	2.5194—1	5.0269—2	7.7888—3	9.9245—4	1.0842—4	1.0530—5
1	2.4806—1	2.3478—1	3.4196—1	1.3465—1	3.3347—2	6.1558—3	9.1775—4
2	5.2359—2	3.2840—1	2.1909—2	2.7794—1	2.1170—1	8.1380—2	2.1254—2
3	8.9150—3	1.3670—1	2.5473—1	1.9021—2	1.3581—1	2.3347—1	1.4169—1
4	1.4491—3	3.7130—2	2.0569—1	1.1202—1	1.1027—1	2.2332—2	1.7919—1
5	2.5493—4	8.4924—3	8.6719—2	2.1019—1	1.1587—2	1.6340—1	6.1333—3
6	5.2758—5	1.8972—3	2.7550—2	1.4063—1	1.3966—1	1.4415—2	1.2022—1

$\nu''=0$ показало полное согласие. Для $\nu' < 4$ приводимые здесь результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися результатами расчета для $\nu''=0$, которые получены на основе потенциала Ридберга—Клейна—Риса [3]. Для $\nu' > 4$ различие между результатами быстро возрастает, достигая 40% при $\nu''=6$. Вследствие этого расчеты для $\nu' > 6$, $\nu'' > 6$ не производились.

Литература

- [1] D. R. Bates. Proc. Roy. Soc. (London), A196, 217, 1949.
- [2] R. W. Nicholls. J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 65, 451, 1961.
- [3] D. C. Jain, R. C. Suhni. J. Quantum Chem. 11, 325, 1968.
- [4] M. Halmann, I. Laulicht. J. Chem. Phys., 43, № 2, 1965.
- [5] M. Halmann, I. Laulicht. J. Chem. Phys., 43, № 5, 1965.
- [6] P. H. Krupenie, S. Weissman. J. Chem. Phys., 43, № 5, 1965.

Поступило в Редакцию 22 декабря 1972 г.

УДК 535.372 548.0

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА УРАНИЛА

В. Ф. Золин, С. П. Розман и П. С. Фишер

В работе [1] на основании анализа рентгеновских и ИК спектров сделан вывод об изоструктурности соединений типа $UO_2\Theta O_4$ ($\Theta = S, Cr, Mo, W$). Известно, что безводный сульфат уранила не люминесцирует; о люминесцентных свойствах остальных соединений этого ряда сведений в литературе не имеется.

Нами по методике [1] были синтезированы молибдат и вольфрамат уранила и изучены их спектры люминесценции, полученные фотографированием на спектрографе ИСП-51 с камерой УФ-90 при температуре 77° К. В таблице, составленной по способу, описанному в [2], приведены частоты 0—0-перехода и частоты колебаний, проявившихся в спектрах люминесценции этих соединений.

Частоты спектров люминесценции (в cm^{-1}) молибдата и вольфрамата уранила при $T = 77^\circ K$

UO_2MoO_4	UO_2WO_4	Отнесение	UO_2MoO_4	UO_2WO_4	Отнесение
—45 ср.			919 * с.	925 * ср.	$\nu_1(\Theta O_4)$
19812 с.	19900	0—0-переход	962 * с.	968 ср.	$\nu_2(\Theta O_4)$
41 * ср.	35 * сл.		1760 * с.	1761 * ср.	$2\nu_{\text{антисим.}}(UO_2)$
102 * ср.			1797 * с.	1804 сл.	$\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) + \nu_1(\Theta O_4)$
139 сл.					$\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) + \nu_2(\Theta O_4)$
216 сл.			1839 * с.	1843 сл.	$3\nu_{\text{антисим.}}(UO_2)$
273 * сл.		$\nu_{\text{деформац.}}(UO_2)$	2623 * ср.		$2\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) + \nu_1(\Theta O_4)$
307 сл.			2667 * сл.		$2\nu_{\text{антисим.}}(UO_2) + \nu_2(\Theta O_4)$
330 сл.					
603 сл.			2714 * сл.		
633 * сл.					
746 * оч. с.	758 * с.	$\nu_{\text{сим.}}(UO_2)$			
888 * оч. с.	889 * оч. с.	$\nu_{\text{антисим.}}(UO_2)$			

* Частота повторяется в комбинации с $\nu_{\text{сим.}}(UO_2)$; оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая линии спектра.

Как известно, спектры люминесценции соединений уранила обычно представляют собой последовательность линий, сдвинутых в длинноволновую сторону по отношению к резонансному электронному переходу на частотный интервал, равный $\nu_{\text{сим.}} + k\nu$, где $\nu_{\text{сим.}}$ — частота симметричного колебания растяжения иона уранила, которая обычно находится в пределах от 820 до 870 cm^{-1} , ν — частоты других колебаний уранила и лигандов, k равно целому числу (обычно в пределах от 0 до 6—7), k равно нулю или единице. В согласии с известной работой Герцберга и Теллера [3], только полносимметричные колебания образуют серии электронно-колебательных переходов.