

соответствующих полос 460, 328 и 280 нм ионизованного ФХ центра. Следует отметить, что добавление в кристаллы  $\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$  электронно-акцепторных примесей, например  $\text{Dy}^{3+}$ , сильно подавляет образование ФХ центров при  $\gamma$ -облучении.

ФХ центр по модели [2] состоит из комплекса  $\text{TR}^{3+}$  с соседней анионной вакансией, захватившей два электрона, что делает комплекс электронейтральным. Поскольку  $\gamma$ -облучение при 77 К, а также последующее фотообесцвечивание при той же температуре не образует ФХ центры, можно предполагать, что процессы образования ФХ центров обусловлены переносом фтора или его вакансий, осуществляемым при нагревании  $\gamma$ -облученного при 77 К образца или  $\gamma$ -облучении при температурах 300 К.

$\gamma$ -Облучение при температуре около комнатной (315 К), по-видимому, образует сложные центры захвата для электронов, в том числе и ионизованные ФХ центры. В этом случае подсветка ( $\lambda \sim 530$  нм) или нагрев, по нашему мнению, служат для пересадки электрона из других центров на ионизованные ФХ центры, что приводит к образованию нормального ФХ центра.

Образование дополнительных центров окраски в кристаллах  $\text{CaF}_2$  с Ce, Gd, Tb по сравнению с кристаллами, активированными другими TR-примесями [4], позволяет провести определенную аналогию с нашими результатами по  $\text{BaF}_2\text{-TRF}_3$  [5] и считать, что в  $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$  происходит конкуренция в захвате электронов узлами  $\text{TR}^{3+}$  и дефектными комплексами, в том числе содержащими анионные вакансии, а исход этой конкуренции зависит от количества активатора и сродства  $\text{TR}^{3+}$  к электрону.

Благодарим Ш. А. Вахидова за внимание к работе и Н. Гаппарова за приготовление образцов.

### Литература

- [1] В. А. Архангельская, Л. А. Алексеева. *Опт. и спектр.*, 21, 93, 1966.
- [2] D. L. Staebler, S. E. Shnatterley. *Phys. Rev.*, 3B, 516, 1971.
- [3] R. Alig, Z. J. Kiss, R. Brown, D. S. McClure. *Phys. Rev.*, 186, 276, 1969.
- [4] В. А. Архангельская. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*, 143. «Наука», М., 1970.
- [5] Ш. А. Вахидов, Б. Каипов, Г. А. Тавшунский, Н. Гаппаров. *Опт. и спектр.*, 40, 1099, 1976.

Поступило в Редакцию 3 января 1977 г.

УДК 539.194+535.34

## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ НА ШИРИНУ ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

А. Ф. Бондарев

Опыт показывает [1], что частоты линий колебательных спектров молекул в ряде случаев испытывают сдвиги при переходе от чистой жидкости к раствору. Поэтому можно ожидать, что локальные флуктуации концентрации раствора приведут к дополнительному уширению линий. В работе [1] показано, что для тех линий, частота которых зависит от концентрации, ширина проходит через максимум вблизи состава 1 : 1 и что этот эффект обусловлен флуктуациями концентрации раствора. Там же было получено выражение для флуктуационной ширины линии в приближении модели идеального раствора

$$\delta_{\text{р.д.}} = 2\sqrt{2 \ln 2} |v_1 - v_0| \sqrt{\Delta c^2}, \quad (1)$$

где

$$\Delta c^2 = \frac{c(1-c)}{N} \quad (2)$$

есть среднеквадратичная флуктуация концентрации,  $N$  — число молекул обоих сортов в объеме флуктуации,  $v_1$  и  $v_0$  — частоты колебаний соответственно в чистой жидкости и в предельно разбавленном растворе,  $c$  — концентрация раствора в мольных долях.

Для изученных в [1] растворов расчет по формуле (1) дает заниженные по сравнению с опытом значения ширины линий. Естественно считать, что это связано с предположением об идеальности раствора. Целью настоящей работы является учет неидеальности раствора и более точная оценка флуктуационного уширения линий.



Среднеквадратичная флуктуация концентрации бинарного раствора в общем случае определяется выражением

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{kT}{\left(\frac{dG}{dc^2}\right)_{P,T}}, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $G$  — термодинамический потенциал Гиббса для объема флуктуации,  $P$  — внешнее давление. Функция  $G$  в нулевом приближении теории строго регулярных растворов имеет вид [2]

$$G = NkT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] + Nzwc(1 - c), \quad (4)$$

где  $z$  — координационное число,  $w$  — энергия взаимообмена. После элементарных вычислений и преобразований получим

$$\delta = \frac{\delta_{\text{ид.}}}{\left(1 - \frac{2Q}{RT}\right)^{1/2}}, \quad (5)$$

где  $Q = N_A zwc(1 - c)$  — молярная теплота смешения раствора,  $N_A$  — число Авогадро,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\delta_{\text{ид.}}$  определяется из (1). Величина  $Q$  для различных растворов имеет разную величину и знак. При  $Q < 0$  (экзотермический эффект смешения) флуктуации концентрации раствора ослаблены по сравнению с таковыми для идеального раствора,  $\delta < \delta_{\text{ид.}}$ . При  $Q > 0$  (эндотермический эффект смешения) флуктуации концентрации более развиты, раствор имеет тенденцию к расслаиванию,  $\delta > \delta_{\text{ид.}}$ . Поведение раствора при  $T \approx T_{\text{кр.}} = 2Q/R$  требует особого подхода на основе теории критических флуктуаций и здесь не рассматривается.

Численную оценку можно сделать для линии поглощения, относящейся к СН-валентному колебанию хлороформа в растворе в сероуглероде ( $\nu = 3018 \text{ см}^{-1}$ ), для которой теплота смешения известна [3]. При  $c = 0.5$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ,  $Q = 127 \text{ кал/моль}$ ,  $\delta_{\text{ид.}} = 5 \text{ см}^{-1}$  [1] из формулы (5) находим  $\delta = 6.6 \text{ см}^{-1}$  в хорошем согласии с измеренным значением ( $7 \text{ см}^{-1}$ ).

В заключение можно отметить, что исследование ширины линий колебательных спектров молекул может, на наш взгляд, дать ценную дополнительную информацию о флуктуациях концентрации в растворах.

#### Литература

- [1] А. Ф. Бондарев, А. И. Мардаева. Опт. и спектр., 35, 286, 1973.
- [2] Н. А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. «Высшая школа», М., 1973.
- [3] В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский. Теплоты смешения жидкостей (справочник). «Химия», Л., 1970.

Поступило в Редакцию 17 января 1977 г.

УДК 539.184.5 : 546.291

## ОПТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИИ 5876 Å ГЕЛИЯ ВБЛИЗИ ПОРОГА

А. П. Мезенцев и В. Л. Федоров

Как известно, улучшение техники эксперимента приводило к выявлению особенностей на оптических функциях возбуждения. Работы Фриша и Запесочного [1] впервые выявили ряд особенностей функций возбуждения ртути. Применение электростатического селектора типа Юза—Рожанского позволило Запесочному и Шпеннику обнаружить новые особенности в оптических функциях возбуждения гелия [2].

В данной работе измерялась оптическая функция возбуждения уровней  $3^3D$  при наблюдении излучения линии гелия  $5876 \text{ Å}$  ( $3^3D - 2^3P$ ). Здесь применялся электростатический селектор с центральным углом  $118^\circ 30'$ , работа и устройство которого описаны в [3]. Электростатический селектор размещался в стеклянном баллоне, который вакуумировался при остаточном давлении  $10^{-7}$  тор с применением магнитноразрядного насоса типа НОРД-100. Для обеспечения чистоты гелия в баллоне его напуск производился через тонкую кварцевую трубку при температуре  $800^\circ \text{ С}$ . Кварцевый натекатель предварительно обезгаживался и насыщался гелием. Дополнительная очистка газа в рабочем объеме производилась с помощью распыления геттера на основе алюмината бария.