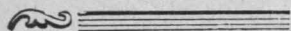
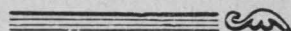


Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



№ 3 — 1966



УДК 535.338

Ф. ПИНТЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТУРА И ШИРИНЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ HCl И NH₃ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Проведены исследования контура и ширины колебательных линий дипольных молекул HCl и NH₃ в газовой фазе в интервале давлений 1—10 атм. Показано, что ширина колебательных линий не изменяется от давления. Наблюдаемая ширина и асимметричный контур линий объясняется взаимодействием колебания и вращения.

Экспериментальные исследования для бездипольных молекул [1, 2] при низких и высоких давлениях показывают, что линии колебательных спектров имеют асимметричный контур и их ширина даже при высоких давлениях не меняется. Анализ экспериментальных результатов [1, 2, 3] показывает, что асимметрия контура и ее ширина может быть объяснена структурой линии вследствие взаимодействия колебаний и вращения.

Колебательные полосы молекул возникают вследствие перехода $\Delta v=1$. Q-ветви образуют центральную полосу без изменения вращательного состояния $\Delta j=0$. В случае изотропного рассеяния $\Delta j=0$ и $\Delta m=0$, где m — магнитное квантовое число, а для случая анизотропного рассеяния $\Delta j=0$ и $\Delta m=\pm 1, \pm 2$. Возможные переходы между вращательными состояниями образуют вращательные крылья Q-ветви.

При колебательном переходе ($\Delta v=1, \Delta j=0$) изменяется момент инерции молекул [4, 5], при наличии колебания меняется расстояние между вращательными уровнями и поэтому вращательные компоненты Q-ветви не точно налагаются друг на друга, а несколько расщепляются. Так как эта структура не разрешается прибором, кроме H₂ [4], то это дает вклад в наблюдаемую ширину Q-ветви.

Исследования проводились на спектрометре ДФС-4, с записью на ЭПП-09. Газовая кювета была без зеркал. Для возбуждения колебательных линий служили две ртутные лампы низкого давления с линией $\lambda=4358 \text{ \AA}$. Скорость сканирования спектра была $1,9 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Мы исследовали Q-ветви дипольных молекул HCl и NH₃. Газ HCl нами приготовлялся из H₂SO₄ и NaCl; NH₃ брался из промышленного баллона. Перед исследованием была проведена тщательная очистка.

В колебательной полосе HCl наблюдается одна линия с частотой $\Delta\nu = 2886 \text{ см}^{-1}$, соответствующая Q-ветви ($\Delta j = 0$).

Q-ветвь HCl — асимметричная с отклонением в фиолетовую сторону. Наблюдаемая ширина Q-ветви составляла $8,6 \text{ см}^{-1}$ при спектральной ширине щели $2,45 \text{ см}^{-1}$, причем ее ширина в пределах ошибок измерения в области давлений 1—10 атм не зависела от давления.

Q-ветвь, как уже отмечали, обладает структурой вследствие взаимодействия колебания и вращения. С помощью известных параметров молекул, таких, как константа вращения, константа взаимодействия колебания и вращения, статистический вес вращательных уровней, мы рассчитали структуру Q-ветви. Согласно теории, частоты вращательных компонентов Q-ветви задаются соотношением [3, 4, 5]

$$\nu_j = \nu_0 - \alpha j(j+1) \text{ см}^{-1},$$

где ν_0 — частота несмещенного компонента, α — константа взаимодействия колебания и вращения, j — вращательное квантовое число.

Распределение интенсивности по отдельным компонентам определяется выражением

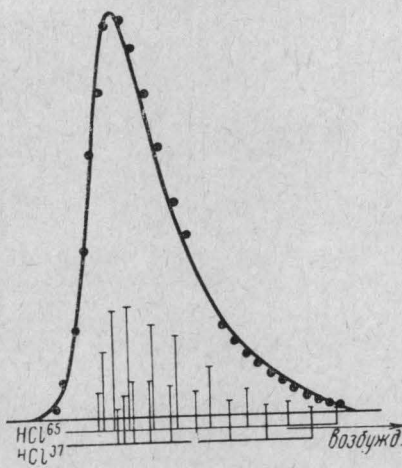
$$\varphi(j) = I_0 g_j \sqrt{1 + 4 \frac{\nu_0 - \nu_j}{\alpha}} \exp \left\{ - \frac{B}{akT} (\nu_0 - \nu_j) \right\},$$

где g_j — статистический вес вращательного уровня, B — константа вращения, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

На рисунке приведена рассчитанная структура HCl с учетом изотопов HCl³⁵ и HCl³⁷ и распределения интенсивности по отдельным компонентам. Из полученных данных можно рассчитать контур Q-ветви с учетом аппаратной функции. Предполагая, что контуры компонентов имеют дисперсионный вид, мы имеем возможность построить огибающий контур Q-ветви. Вариация ширины компонентов и сопоставление рассчитанного контура с наблюдаемым позволяют оценить истинную ширину компонентов. Как показывают расчеты, ширина компонентов меньше $0,4 \text{ см}^{-1}$ при 10 атм. На рисунке приведен рассчитанный (точки) и наблюдаемый контур Q-ветви. Из рисунка видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом.

В спектре NH₃ регистрировалась одна линия с частотой $\Delta\nu = 3334 \text{ см}^{-1}$. В исследованном интервале давлений (1—6 атм) линия оказалась очень узкая и ее ширина определялась аппаратной функцией прибора. Это позволило лишь оценить ширину колебательной линии NH₃. Она была меньше $0,2 \text{ см}^{-1}$. Интересно рассчитать структуру линии при учете взаимодействия колебания и вращения, однако неизвестна величина α , можно предполагать, что она имеет очень малую величину.

Независимость ширины Q-ветви от давления показывает, что ударное действие на уширение Q-ветви невелико. Наши экспериментальные результаты для дипольных молекул согласуются с результатами дру-



гих авторов для бездипольных молекул [1, 2]. Асимметрия и ширина Q -ветви полностью объясняется расщеплением Q -ветви из-за взаимодействия колебания и вращения. Истинная ширина отдельных компонентов Q -ветви в исследованном интервале давлений остается малой. Это справедливо для поляризованных линий (случай изотропного рассеяния). В случае деполаризованных линий (случай анизотропного рассеяния) наблюдается уширение у компонентов Q -ветви в зависимости от давления [1]. Таким образом, механизм уширения в Q -ветви можно представить так: при переходе $\Delta v=1, \Delta j=0, \Delta m=0$ (изотропное рассеяние) величина и направление вращательного момента не изменяются, т. е. не нарушается свободное вращение молекул, поэтому на ширину линий не влияет поворотное движение молекул. Напротив, при переходе $\Delta v=1, \Delta j=0, \Delta m \neq 0$ или $\Delta j \neq 0, \Delta m \neq 0$ (анизотропное рассеяние) величина и направление вращательного момента изменяются, т. е. нарушается свободное вращение молекул, которое приводит к уширению вращательных компонентов Q -ветви.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бажулин П. А., Лазарев Ю. А. «Оптика и спектроскопия», **8**, 206, 1960.
2. Михайлов Г. В. ЖЭТФ, **36**, 1369, 1959; **37**, 1570, 1959.
3. Собельман И. И. «Изв. АН СССР», сер. физич., **17**, 554, 1953; Тр. ФИАН СССР, т. IX, 1958.
4. Герцберг Г. Спектры и строения 2-х атомных молекул. М., ИЛ, 1949.
5. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.

Поступила в редакцию
27. 11 1964 г.

Кафедра
оптики