

Диапазон оптических плотностей	$a = a' = 0.0025$		$a = a' = 0.01$	
	обычный метод * ΔA	предлагаемый метод ** ΔA	обычный метод * ΔA	предла- гаемый метод ** ΔA
$10^1 \div 10^2$	0.207	0.169	0.201	0.209
$10^2 \div 10^3$	0.130	0.218	0.166	0.347
$10^3 \div 10^4$	0.189	0.394	0.287	0.369

* $h_0 l'$ выбирается равным верхней границе интервала оптических плотностей.

** $h_0 l$ выбирается равным нижней границе интервала оптических плотностей.

Предлагаемый метод позволяет проводить регистрацию сигнала при прохождении излучения через слой несветящихся атомов, а в общепринятом варианте метода поглощения регистрация сигнала происходит на фоне шумов, создаваемых излучением просвечиваемой плазмы.

Описанный метод может найти применение и в тех случаях, когда обычный метод поглощения не применим, например, при исследовании далеких объектов.

В заключение мы благодарим А. Н. Зайделя за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] А. Митчелл, М. Земанский. Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, 1937.
- [2] С. Э. Фриш. Сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы», под ред. С. Э. Фриша, 7. Изд. «Наука», 1970.
- [3] W. L. Miller, A. R. Gordon. J. Phys. Chem., 35, 2878, 1931.
- [4] В. В. Скидан и Е. Я. Шрейдер. Опт. и спектр., 27, 532, 1969; Опт. и спектр., 28, 627, 1970.

Поступило в Редакцию 24 сентября 1971 г.

УДК 535.34 : 548.0 : 546.21

СТРУКТУРА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ α -КИСЛОРОДА ПРИ $T=1.3^\circ \text{K}$

I. ДАЛЕКАЯ КРАСНАЯ ОБЛАСТЬ (13 000—16 000 cm^{-1})

А. Ф. Прихотько и Л. И. Шанский

Кристаллический кислород благодаря отличному от нуля электронному спину его молекул обладает редкими для молекулярных кристаллов магнитными свойствами. Парамагнитный в высокотемпературной γ - и β -фазах, он антиферромагнитен в низкотемпературной α -модификации [1, 2], что придает особый интерес изучению его спектра. Поглощение света кристаллами кислорода, обусловленное его электронным возбуждением, начинается в близкой инфракрасной и примыкающей к ней далекой красной области, где расположены две слабые серии, состоящие из немногих полос. Из данных, полученных при 20.3°K , следует их соответствие сериям поглощения газообразного кислорода, отвечающим переходам из основного состояния ${}^3\Sigma_g^-$ молекулы O_2 на два низколежащие уровня ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$ [3, 4]. Однако условия опытов не позволили получить достаточных сведений о тонкой структуре полос поглощения кристаллов, изучение которой представляет большой интерес.

С этой целью мы исследовали поглощение света в α -кислороде в области от 13 000 до 16 000 cm^{-1} , где расположены полосы, отвечающие переходу $({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow ({}^1\Sigma_g^+)$.¹ Для работы использовался дифракционный прибор ДСФ-3 с дисперсией $2\text{Å}/\text{мм}$; источник света — криптоновая лампа ДКСШ-1000; спектр сравнения — спектр дуги между железными электродами. Кристаллы α -кислорода, замороженного в кварцевой кювете с плоскими окошками, охлаждались до 4 и 1.3°K в специальном криостате [5]. Так как поглощение слабое, то толщины кювет были порядка 10–20 мм.

¹ Символы состояний взяты в скобки, чтобы указать их принадлежность кристаллу.

Из полос далекой красной серии в спектре кристалла видны лишь две наиболее сильные — электронная и электронно-колебательная, связанная с внутримолекулярным колебанием O_2 . Остальные, существенно более слабые, не наблюдаются. Они попадают в область дальше расположенного сильного поглощения α -кислорода, обязанного бимолекулярным возбуждениям [6], где теряются. Самая сильная полоса в серии — электронная. Она показана на рисунке. Внизу схематически изображена ее структура по данным измерений, приведенных в таблице.

Частоты линий тонкой структуры полос (${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$)-перехода

Переход	Частота, ν , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	Трактовка		
0—0	13168	0			
	13207	39	40		
	13227	59		60	
	13250	82	2×40		
	13272	104			$60+40$
	13290	122	3×40	2×60	
	13307	139			$60+2 \times 40$; $60+80$
	13350	182		3×60	$60+3 \times 40$; $60+80+40$
	13385	217			$60+4 \times 40$; $60+2 \times 80$
	13424	256			$60+5 \times 40$; $60+40+2 \times 80$
0—1	14582	0			
	14622	40	40		
	14645	63		60	
	14662 *	80	2×40		
	14692	110			$60+40$
	14712	130	3×40	2×60	$60+2 \times 40$; $60+80$
	14766 *	184		3×60	$60+3 \times 40$; $60+80+40$
	14786	204 ?			
	14799 *	217			$60+4 \times 40$; $60+2 \times 80$
	14843 *	261			$60+5 \times 40$; $60+40+2 \times 80$
14992 *	410				

Примечание. * Линии наблюдаются при $4^\circ K$ в спектре кристаллов, выращенных осаждением газообразного кислорода на кварцевое окошко, охлаждаемое жидким гелием.

Структура электронно-колебательной полосы сходна со структурой электронной. Каждая из них начинается резкой и узкой, самой сильной в полосе головной линией. На малых частотных интервалах друг от друга и от этой, выделяющейся своим видом головной линии, располагается ряд линий другого типа — более слабых, слегка размытых и расширенных, интенсивность которых падает к концу составляемой ими полосы. В распределении интенсивности и в расположении этих линий тонкой структуры наблюдается определенная закономерность, связывающая их друг с другом.

Однотипные головные линии двух полос серии разделены частотным интервалом $\Delta\nu = 1414 \text{ cm}^{-1}$, близким к наблюдаемому между соответственными линиями в электронной и электронно-колебательной полосах поглощения газа — 1404.75 cm^{-1} [7], определяющемуся частотой внутримолекулярного колебания.

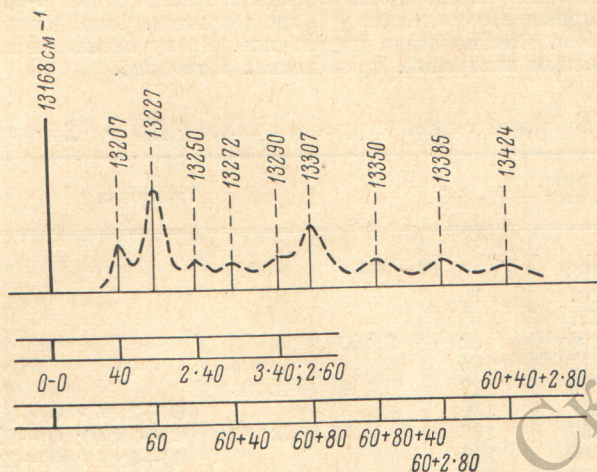
Последующие линии тонкой структуры можно объединить в серии с малыми частотными интервалами, отсчитываемые от головной линии ν_{0-0} или ν_{0-1} . Как видно из нижней части рисунка, таких серий две. Одна короткая начинается линией, расположенной на 40 cm^{-1} от головной линии и содержит два повторения этой малой частоты; вторая, более длинная, начинается относительно сильной линией на расстоянии 60 cm^{-1} от головной. Она содержит два повторения этой частоты и их комбинации с частотой 80 cm^{-1} , отвечающие относительно сильным линиям тонкой структуры.

Частоты 40 и 80 cm^{-1} очень близки к частотам колебаний решетки α -кислорода 42.3 и 77.7 cm^{-1} , найденным по спектру комбинационного рассеяния [8, 9] и их можно отнести к оптическим межмолекулярным колебаниям кристалла. Что же касается частоты 60 cm^{-1} , отсутствующей в спектре комбинационного рассеяния, то природа ее неясна. Возможно, что эта частота связана с магнетонным возбуждением в антиферромагнитном кристалле α -кислорода [10].

Некоторые трудности трактовки заключаются в совпадении малых значений частот 80 cm^{-1} и двойного колебательного кванта $2 \times 40 \text{ cm}^{-1}$. Линии, отвечающие комбинации этого частотного интервала с частотой 60 cm^{-1} , усилены; не исключено, что они двойные, являются результатом наложения линий, связанных с частотами 40 и 80 cm^{-1} .

Таким образом, из рассмотрения тонкой структуры полос поглощения далекой красной серии α -кислорода следует, что выделенные головные линии относятся к электронному переходу и сопровождающему его внутримолекулярному колебанию, тогда

как остальные линии относятся к связанным с этими переходами фононными и, возможно, магннными возбуждениями в кристалле. Форма этих полос определяется сильными и резкими линиями 0—0 и 0—1 на их длинноволновом крае и последующими



Тонкая структура электронной полосы серии $(^3\Sigma_g^-) - (^1\Sigma_g^+)$ при $T = 1.3^\circ \text{K}$.

слабыми, спадающей интенсивности линиями, образующими растянутый коротковолновый «хвост» полосы. Именно этими линиями вносится основной вклад в суммарную интенсивность полосы, поскольку площадь под сильными, но узкими 0—0 и 0—1-линиями по сравнению с последующими очень мала.

Литература

- [1] Р. А. Алиханов. Письма ЖЭТФ, 5, 430, 1967.
- [2] M. F. Collins. Proc. Phys. Soc., 89, 415, 1966.
- [3] А. Ф. Прихотько. ЖЭТФ, 7, 929, 1937.
- [4] A. Landau, E. I. Allin, H. L. Welsh. Spectrochim. Acta, 18, 1, 1961.
- [5] А. Ф. Прихотько, Т. П. Птуха, Л. И. Шанский. Ж. прикл. спектр., 2, 223, 1965.
- [6] А. Ф. Прихотько, О. С. Пахомова. УФЖ, 13, 19, 1968.
- [7] H. V. Vabsovsk, L. Herzberg. Astrophys. J., 108, 167, 1948.
- [8] I. E. Cahill, G. E. Leroi. J. Chem. Phys., 51, 97, 1969.
- [9] P. M. Mathai, E. I. Allin. Canad. J. Phys., 48, 1518, 1970.
- [10] T. G. Blocker, M. A. Kinch, F. G. West. Phys. Rev. Letters, 22, 853, 1969.

Поступило в Редакцию 6 января 1971 г.

УДК 539.194

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМЫ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОНОГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ. НЕПЛОСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

В. И. Березин и М. Д. Элькин

Решение общей проблемы теоретического обоснования характеристических частот в колебательных спектрах замещенных пиридинов предполагает предварительную полную интерпретацию спектров простейших монозамещенных пиридинов, а именно: галоидо- и метилзамещенных пиридинов.

В предыдущих работах [1-3] была определена система силовых постоянных, характеризующая неплоские колебания пиридинового кольца и антисимметричные колебания метильной группы. На ее основе были рассчитаны и интерпретированы колебательные спектры пиридина, дейтеропиридинов [1], пиколинов и лутидинов [2, 3].