

Измеренные времена τ_{He} , τ_{Ar} и τ_{Xe} имеют значения, весьма близкие к полученным методом флуоресценции в работах [4, 5], а также находятся в согласии со значениями, приведенными в работе [8]. Время τ_{He} совпадает в пределах ошибки измерений с величинами, найденными в работах [6-7].

В заключение приношу искреннюю благодарность П. В. Слободской за руководство и большое внимание к работе.

Литература

- [1] П. В. Слободская. Опт. и спектр., 34, 678, 1973.
- [2] R. Tripodi, W. G. Vincenti. J. Chem. Phys., 55, 2207, 1971.
- [3] M. Huetz-Aubert, R. Tripodi. J. Chem. Phys., 55, 5724, 1971.
- [4] J. T. Jardley, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 46, 4491, 1967.
- [5] J. C. Stephenson, R. E. Woode, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 54, 3097, 1971.
- [6] T. L. Cottrell, M. A. Day. Molecular Relaxation Processes. Academic, London, 1966.
- [7] M. Huetz, P. Chevalier. Adv. Mol. Rel. Processes, 2, 101, 1970.
- [8] F. Cannemeijer, M. H. De Vascancelos, A. E. De Vries. Physica, 53, 77, 1971.

Поступило в Редакцию 8 января 1973 г.

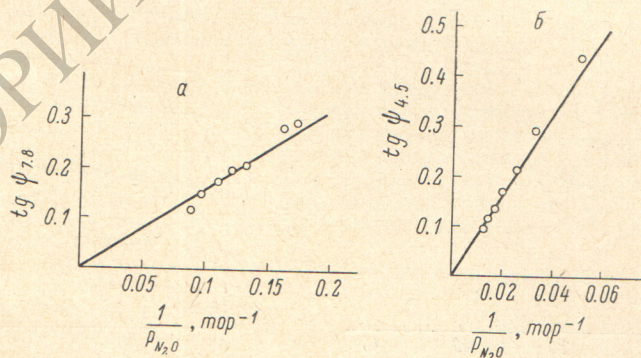
УДК 539.194

О КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ЗАКИСИ АЗОТА

П. В. Слободская

В основу описания процесса колебательной релаксации в линейных трехатомных молекулах типа CO_2 кладется обычно предположение о том, что симметричное валентное и деформационное колебания этих молекул находятся в равновесии друг с другом и релаксируют с одинаковой скоростью, определяющейся временем колебательно-поступательной релаксации $\tau_{\text{v,t}}$ [1, 2].

В настоящей заметке приводятся данные, подтверждающие справедливость этого предположения применительно к молекуле N_2O на основании исследования этой моле-



Зависимость тангенса сдвига фазы сигнала спектрофона от обратного давления.

а — возбуждается колебание ν_1 ($\omega=5180$ сек. $^{-1}$), б — возбуждается колебание ν_2 ($\omega=4830$ сек. $^{-1}$).

кулы с помощью спектрофона. Кроме того, заново интерпретируются результаты прежних исследований колебательной релаксации асимметричного колебания этой молекулы, которые рассматривались ранее в предположении о возможности одноступенчатого процесса релаксации уровня 00^21 [3, 4].

В отличие от CO_2 в молекуле N_2O симметричное валентное колебание является оптически активным, так что все основные колебания этой молекулы могут быть возбуждены независимо друг от друга радиацией, излучаемой тепловым источником в областях спектра 4.5, 7.8 и 17 мкм.

Нами проведены измерения абсолютных значений сдвига фазы спектрофона при возбуждении молекулы N_2O на полосе 7.8 мкм (ν_1) и разности фаз сигналов на этой полосе и на полосе 17 мкм (ν_2). Сопоставление этих результатов между собой и с ранее полученными экспериментальными данными послужило для уточнения абсолютных значений сдвигов фазы для различных полос поглощения N_2O .

Исследования в области 7.8 мкм проведены с помощью методики, описанной в работе [5]. Они производились при давлениях около 10 тор, комнатной температуре и при частоте модуляции $\omega = 5180$ сек.⁻¹.

На рисунке *a* приведены результаты — значения тангенса сдвига фазы относительно радиации при возбуждении на полосе 7.8 мкм.

Измерения разности фаз в областях спектра 17 и 7.8 мкм, с другой стороны, показывают, что в этом случае сигналы почти полностью совпадают по фазе. Разность $\Delta\psi = \psi_{7.8} - \psi_{17}$ при давлении 40 тор составляет величину, равную всего лишь 0.6° (при той же частоте), и имеет отрицательный знак ($\psi_{17} > \psi_{7.8}$). Использование этих данных совместно с приведенными на рисунке, *a* позволяет определить угол ψ_{17} и, следовательно, величину $p\tau_{VT}$ закиси азота.

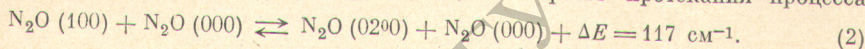
При интерпретации результатов необходимо принять во внимание, что измеряемое в закиси азота при возбуждении деформационного колебания время τ_{sp} оказывается, как и в случае углекислого газа, меньше истинного времени колебательно-поступательной релаксации τ_{VT} [5]. Последняя величина должна быть найдена с учетом соотношения

$$p\tau_{VT} = \frac{p\tau_{sp}}{1 - \frac{C_{\text{колеб.}}}{C_{\text{полн.}}}} = \frac{\frac{\text{tg } \psi_{17}}{\omega}}{1 - \frac{C_{\text{колеб.}}}{C_{\text{полн.}}}}, \quad (4)$$

где ψ_{17} — сдвиг фазы спектрофона при возбуждении деформационного колебания; $C_{\text{колеб.}}$ — составляющая теплоемкости, определяющаяся колебательными степенями свободы; $C_{\text{полн.}}$ — полная теплоемкость молекулы.

Подставляя в (4) значение $[1 - (C_{\text{колеб.}}/C_{\text{полн.}})] = 0.68$ и измеренное значение сдвига фазы ψ_{17} , получаем, что время $p\tau_{VT}$ составляет величину 0.8 мсек. · атм., что не сильно расходится с результатом его определения методом ультразвука — 0.99 мсек. · атм. [6].

Далее, несмотря на небольшую точность измерения угла $\Delta\psi = \psi_{7.8} - \psi_{17}$ (ошибка составляла 50%), имеется возможность найти верхний предел времени колебательно-колебательной релаксации $p\tau_{VV}^{(100)}$, определяющего скорость протекания процесса



Действительно, можно применить теорию Триподи [2] к системе, состоящей из трех резервуаров энергии в молекуле N_2O , ограничив эту систему уровнями не выше 10° . Объединив уровни деформационного колебания в первом резервуаре, выделив уровень 10° во второй из них и отнеся к третьему поступательные и вращательные степени свободы, можно, имея в виду диапазон значений ω/p , в котором производились измерения (малые значения углов $\psi_{7.8}$ и ψ_{17}), а также соотношение между колебательными составляющими теплоемкости, написать в линейном приближении¹

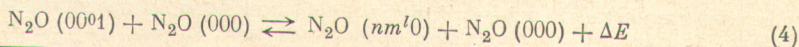
$$\psi_{7.8} - \psi_{17} = [(G_1 - 1)p\tau_{VT} + p\tau_{VV}^{(100)}] \frac{\omega}{p}, \quad (3)$$

где $\psi_{7.8} - \psi_{17}$ разность фаз, соответствующая возбуждению на полосах 7.8 и 17 мкм, $p\tau_{VV}^{(100)}$ — время колебательно-колебательной релаксации для процесса (2), при котором поступательным степеням свободы передается доля энергии уровня 100, равная $1 - G_1$. Величина

$$G_1 = \frac{\nu_{020}}{\nu_{100}} = \frac{1169}{1286} = 0.91 [7].$$

Подставляя в соотношение (3) это значение G_1 и $p\tau_{VT} = 0.8$ мсек. · атм., получаем, что верхний предел $p\tau_{VV}^{(100)}$ составляет 0.02 мсек. · атм., т. е. что скорость протекания процесса (2) по крайней мере в 40 раз больше, чем скорость релаксации уровня 01° .

Приведенные выше результаты измерений дополняют наши прежние экспериментальные данные. Они позволяют уточнить аппаратный сдвиг фазы на рис. 1 работы [4] для полос 4.5 и 2.9 мкм, а следовательно, и абсолютные значения соответствующих этим полосам сдвигов фазы $\psi_{4.5}$ и $\psi_{2.9}$. На рисунке, *b* представлены обработанные таким образом результаты для полосы 4.5 мкм (уровень $00^\circ 1$) в виде зависимости тангенса $\psi_{4.5}$ от величины, обратной давлению газа. Наклон прямой, проходящей через точки для больших давлений (начальный линейный участок графика), может быть использован для нахождения параметра $G_2 = \nu_{nm'0}/\nu_{00'1}$, характеризующего процесс



¹ Вероятностью прямого колебательно-поступательного перехода с уровня 100 пренебрегаем.

с помощью соотношения (см. работу [8])

$$p\tau_{sp} = \operatorname{tg} \psi_{4.5/\omega} = \left[\left(G_2 - \frac{C_{\text{колеб.}}}{C_{\text{полл.}}} \right) p\tau_{vT} + p\tau_{vv}^{001} \right], \quad (5)$$

где $p\tau_{vv}^{(001)}$ — время колебательно-колебательной релаксации для процесса (4).

Используя результат работы [9], т. е. считая значение $p\tau_{vv}^{(001)}$ равным 1.74 мксек. \times атм., получаем, принимая $C_{\text{колеб.}}/C_{\text{полл.}} = 0.32$ и $p\tau_{vT} = 0.8$ мксек \cdot атм., что параметр $G_2 = 0.95$, т. е. что параметр G_2 имеет величину, указывающую на преимущественную передачу энергии уровня 00^0_1 колебательным уровням, весьма близко расположенным к исходному.

Литература

- [1] C. V. Moore, R. E. Wood, B. L. Hu, J. T. Yardley. *J. Chem. Phys.*, **46**, 4222, 1967.
- [2] R. Tripodi, W. G. Vincenti. *J. Chem. Phys.*, **55**, 2207, 1971.
- [3] П. В. Слободская, Н. Ф. Ткаченко. *Опт. и спектр.*, **23**, 480, 1967.
- [4] П. В. Слободская, Н. Ф. Ткаченко. *Опт. и спектр.*, **26**, 195, 1969.
- [5] П. В. Слободская. *Опт. и спектр.*, **34**, 678, 1973.
- [6] J. W. Arnold, J. C. Mc. Coubrey, A. R. Ubbelohde. *Proc. Roy. Soc.*, **248A**, 445, 1958.
- [7] R. P. Grosso, T. K. McCubbin. *J. Mol. Spectry*, **13**, 240, 1964.
- [8] M. Huetz — Aubert, P. Chevalier, R. Tripodi, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2289, 1971.
- [9] J. T. Yardley. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2816, 1968.

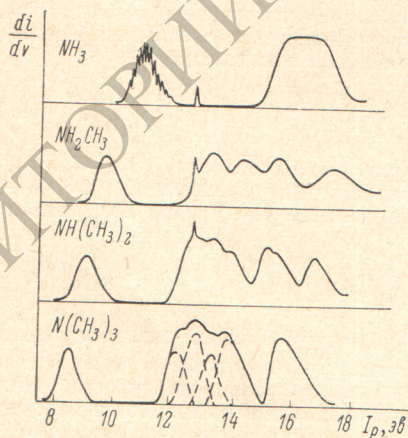
Поступило в Редакцию 8 января 1973 г.

УДК 539.19.4

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ МЕТИЛАМИНОВ

В. И. Вовна и Ф. И. Вилесов

Фотоэлектронный (ФЭ) спектр NH_3 с высоким разрешением получен Тернером [1] и Брантоном с соавторами [2]. В этих работах показано, что первый потенциал ионизации (I_p), равный 10.15 эв, соответствует удалению электронов с орбитали $3a_1$ ($2p_zN$).



ФЭС аммиака и метиламинов.

Узкая полоса в районе 12.6 эв соответствует первому I_p H_2O .

В молекуле $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ (симметрия C_s) 14 валентных электронов заполняют пять орбиталей симметрии a' и 2 — a'' , причем орбитали $1a'$ и $2a'$ представляют собой почти чистые $2sN$ и $2sC$ АО соответственно и должны иметь $I_p \sim 30$ и ~ 20 эв. Верхнюю заполненную МО $5a'$, как и в NH_3 , можно аппроксимировать АО $2p_zN$.

Оставшимся четырем МО в ФЭ спектре (см. рисунок) соответствуют полосы с максимумами у 13.11, 14.35, 15.46 и 16.89 эв. Интерпретация этих