

ПЕРЕХОД ГЕРЦБЕРГА I В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОТОПА КИСЛОРОДА $^{18}\text{O}_2$

А. Ф. Прихотько, В. А. Павлоцук и Л. И. Шанский

Получен спектр поглощения $^{18}\text{O}_2$ в области молекулярного перехода $A^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$. Методом изотопического замещения установлена абсолютная нумерация колебательных уровней в возбужденном состоянии $A^3\Sigma_u^+ \text{O}_2$. Определена зависимость величины вращательной константы B_v' от колебательного квантового числа v' и найдена граница схождения полос серии Герцберга I для молекулы $^{18}\text{O}_2$.

1. Одной из важных задач молекулярной спектроскопии является определение энергии чисто электронных переходов молекул. Эта задача обычно становится трудной, если при возбуждении молекулы сильно изменяется равновесное меядерное расстояние, вследствие чего начальные полосы серий поглощения оказываются очень слабыми и для их обнаружения необходимы большие слои газа или большие давления. Однако в последнем случае в спектре появляются посторонние эффекты межмолекулярных взаимодействий, мешающие анализу спектра. Именно таковой случай реализуется в газообразном кислороде при переходах из основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ молекулы в состояния $A^3\Sigma_u^+$, $C^1\Sigma_u^-$, $C^3\Delta_u$ и $B^3\Sigma_u^-$ первой возбужденной электронной конфигурации.

Нулевая полоса в спектре поглощения кислорода наблюдалась только для сильно разрешенного перехода Шумана—Рунге ($B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$) в слое кислорода около $10 \text{ м} \cdot \text{атм}$ [1]. Переходы в состояния $A^3\Sigma_u^+$, $C^1\Sigma_u^-$ и $C^3\Delta_u$ запрещены правилами отбора и поэтому в спектре вызывают очень слабое поглощение, наблюдаемое в области $34\,000\text{--}42\,000 \text{ см}^{-1}$ [2-4]. Наиболее сильный из этих переходов — $A^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ — отвечает известной серии Герцберга I. В слое $800 \text{ м} \cdot \text{атм}$ Герцбергом было обнаружено 11 полос этой серии; самую длинноволновую из них с частотой $\nu_0 = 35\,780.06 \text{ см}^{-1}$ он условно принял за чисто электронную [3].

Повышение давления газообразного кислорода приводит к размытию тонкой структуры полос поглощения и появлению серии широких диффузных триплетных полос (серия Вульфа [5]), вызванных межмолекулярными взаимодействиями, налагающихся на полосы серии Герцберга I. Интенсивность этих триплетных полос увеличивается квадратично с ростом давления и они доминируют в спектре при $P > 10 \text{ атм}$ [6, 7].

Переход Герцберга I наблюдался и в спектрах излучения ночного неба [8, 9], в послесвечении продуктов газового разряда в кислороде при низком давлении и в газовых смесях $\text{O}_2\text{--N}_2$ и $\text{O}_2\text{--Ar}$ [10-12]. В этих экспериментах обнаружены переходы с более низкого уровня состояния $A^3\Sigma_u^+$ (соответствующая частота нулевой линии $\nu_0 = 35\,007.15 \text{ см}^{-1}$), в результате чего нумерация колебательных уровней состояния $A^3\Sigma_u^+$ была увеличена на единицу по сравнению с нумерацией Герцберга [10]. Однако возможность дальнейшего изменения нумерации также не исключается [13]. Все это говорит о том, что абсолютная нумерация полос серии Герцберга I до сих пор не установлена. Решение этого вопроса

может быть найдено на основе исследования спектров изотопов кислорода и анализа изотопических смещений. Наблюдение наиболее сильных полос поглощения серии Герцберга I не требует больших поглощающих слоев, а положение 0—0-линии может быть точно найдено по изотопическому сдвигу. Представляет интерес и определение констант молекулы $^{18}\text{O}_2$ в состоянии $A^3\Sigma_u^+$. В связи с этим и была предпринята данная работа.

Для исследований нами была использована газообразная смесь изотопов кислорода (75% $^{18}\text{O} + 25\% ^{16}\text{O}$), в которой было 57% $^{18}\text{O}_2$, 37% $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и 6% $^{16}\text{O}_2$. Смесь изотопов заполнялась металлическая кювета диаметром 12 мм и длиной 8 м до давления 7.6 атм. Кювета предварительно тренировалась для обезгаживания стенок. Для сравнения был также получен в тех же условиях спектр поглощения чистого $^{16}\text{O}_2$. Спектр регист-

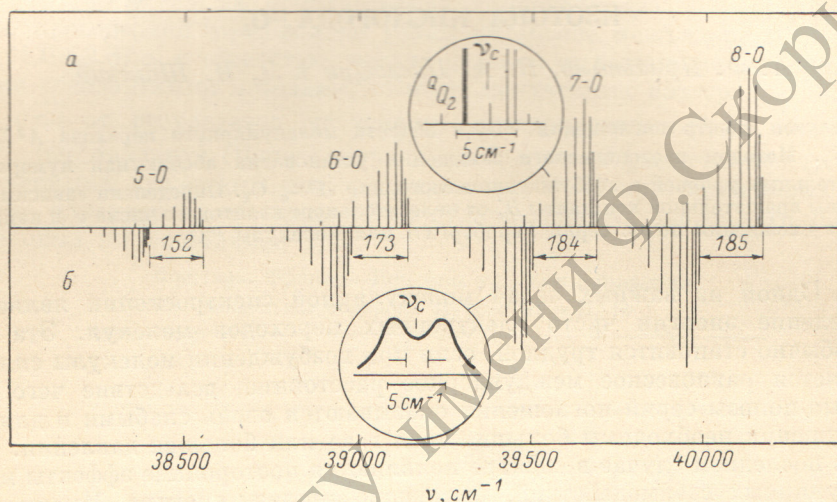


Рис. 1. Схематическое изображение полос серии Герцберга I поглощения O_2^{16} (а) и O_2^{18} (б).

В кружках показана тонкая структура отдельной вращательной линии O_2^{16} по [3] и контур отдельной вращательной линии O_2^{18} при $P=7.6$ атм и спектральной ширине щели 1.8 см^{-1} .

рировался фотографически с помощью дифракционного спектрографа ДФС-3 с дисперсией $2 \text{ \AA}/\text{мм}$. Источником света служила лампа ДКСШ-1000. Спектральная ширина щели прибора 1.8 см^{-1} . Отчетливый спектр на фотопластинках ORWO WU-1 получался за время экспозиции порядка 2 ч. Спектр сравнения — спектр дуги между железными электродами.

2. В условиях нашего опыта в спектре смеси изотопов в области $38000 \div 42000 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось восемь последних полос системы $A^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$, связанных с поглощением $^{18}\text{O}_2$. Линии поглощения $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ были значительно слабее. Это связано, во-первых, с малым процентным содержанием их в смеси, особенно $^{16}\text{O}_2$. Во-вторых, интенсивность линий молекулы $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ с различными ядрами в спектре ослаблена еще и за счет того, что интенсивность поглощения распределена по всем линиям вращательных ветвей, в то время как для $^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}_2$ в данном случае наблюдаются линии только с нечетными значениями вращательного квантового числа K [2, 3].

В спектре чистого $^{16}\text{O}_2$ в слое 8 м при давлении 5 атм также наблюдалось восемь последних полос системы Герцберга I. Использование нами прибора средней дисперсии и повышенное давление кислорода в кювете не позволило разрешить тонкую структуру отдельных линий (рис. 1), связанную со спиновым расщеплением основного и возбужденного состояний [3]. Однако для определения величины изотопического колебательного смещения порядка сотни обратных сантиметров тонкая структура

Таблица 1
 Частоты (в см^{-1}) центров вращательных линий молекулы $^{18}\text{O}_2$, наблюдаемых в смеси изотопов ($75\% \text{ } ^{18}\text{O} + 25\% \text{ } ^{16}\text{O}$) в слое 8 м
 при $P = 7.6$ атм и $T = 300$ К

K	$\nu' - \nu''$							
	5-0	6-0	7-0	8-0	9-0	10-0	11-0	12-0
0	(38398)	(38970)	(39502)	(39986)	(40415)	(40778)	(41061)	(41246)
1	38397.2		39501.0	39984.6	40413.7	40775.8	41060.0	—
3	38390.3	38963.9	39493.8	39977.7	40406.5	40768.7	41051.9	—
5	38382.3	38953.7	39483.9	39966.6	40394.5	40756.1	41038.3	41219.5
7	38367.9	38939.6	39469.4	39951.4	40377.3	40737.6	41018.4	41197.0
9	38348.9	38919.9	39449.7	39929.9	40355.3	40714.4	40991.3	41167.5
11	38325.7	38895.1	39423.3	39903.9	40329.1	40684.2	40959.8	—
13	38298.2	38867.7	39394.1	39871.8	40294.0	40649.2	40922.5	—
15	38266.1	38833.4	39358.7	39835.4	40255.1	40607.2	40876.2	—
17	38229.5	38796.7	39318.4	39793.8	40211.0	40561.4	40823.8	—
19	—	38753.0	39273.2	39745.4	40161.6	—	—	—
21	—		39223.9	39693.4	40107.5	—	—	—

Примечание. В табл. 1 и 2 в скобках помещены частоты ненаблюдаемых линий $K = 0$, полученные путем экстраполяции.

вращательных линий несущественна и можно ограничиться определением частот центров этих линий (обозначенных ν_0 на рис. 1). В табл. 1 приведены частоты этих центров вращательных линий Q -ветви (из которых в основном состоят полосы $A^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ перехода [3]) в спектре $^{18}\text{O}_2$, а в табл. 2 — частоты центров линий четырех полос $^{16}\text{O}_2$, выбранных для определения величины изотопического сдвига колебательных уровней.¹

Таблица 2

Частоты (в см^{-1}) центров вращательных линий молекулы $^{16}\text{O}_2$, наблюдаемых в слое газообразного кислорода 8 м при $P=5$ атм и $T=300$ К

K	$\nu - \nu'$			
	5-0	6-0	7-0	8-0
0	(38550)	(39143)	(39686)	(40171)
1	38548.8	39141.4	39684.7	40169.5
3	38542.8	39134.9	39677.0	40161.3
5	38532.2	39123.7	39665.1	40149.9
7	38516.3	39106.8	39647.9	40130.5
9	38494.2	39084.7	39625.2	40106.0
11	38468.4	39056.6	39595.7	40075.1
13	38437.4	39023.8	39561.0	40039.2
15	38399.8	38985.7	39520.7	39996.4
17	38358.0	38941.4	39475.1	39948.2
19	—	38893.5	39423.8	39893.4
21	—	—	—	39833.5

Частоты вращательных линий в Q -ветви (без учета спинового расщепления основного и возбужденного состояний) для $\Sigma-\Sigma$ -переходов, как известно, определяются выражением

$$\nu(K) = \nu_0 + (B'_0 - B''_0)K(K+1) - (D'_0 - D''_0)K^2(K+1)^2,$$

где B'_0 , D'_0 и B''_0 , D''_0 — вращательные константы в возбужденном и основном состоянии соответственно, причем $B \gg D$; ν_0 — частота нулевой линии (переход между уровнями с $K=0$). Для не слишком высоких K последним членом в этом выражении можно пренебречь. В таком случае $\nu(K)$ линейно зависит от $K(K+1)$, что иллюстрируется на рис. 2 на примере одной из полос $^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}_2$. Пересечение прямых с осью абсцисс дает частоты нулевых линий. Их значение, полученное нами из спектров $^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}_2$, также приведено в табл. 1 и 2 для ненаблюдаемых линий с $K=0$. По этим частотам и определялась величина изотопического смещения $\Delta\nu_0$ для колебательных членов серии.

Необходимо отметить, что значения частот нулевых линий, полученные нами путем экстраполяции по центрам уширенных давлением вращательных линий $^{16}\text{O}_2$, несколько отличаются от значений ν_0 , данных в работе Герцберга [3]. Они превышают последние в среднем на 4.5 см^{-1} . Это связано с тем, что в работе [3] частоты нулевых линий определялись по компонентам тонкой структуры вращательных линий, обязанных переходам между уровнями F_2 с проекцией спина $S_z=0$ (по Q_2 -линиям, рис. 1). Отвечающие им компоненты тонкой структуры находятся на их длинноволновом крае на расстоянии примерно 4.5 см^{-1} от середины мультиплета [3]. Соответственно экстраполяция по этим линиям дает значение частоты нулевой линии ν_0 , которое ниже примерно на 4.5 см^{-1} по сравнению с нашими данными. Учет этой поправки позволяет вычислить значения частот нулевых линий для молекулы $^{18}\text{O}_2$ (соответствующих переходам между уровнями $S_z=0$).

¹ Приведенная в таблицах, а также на рисунках абсолютная нумерация колебательных полос соответствует установленной в данной работе.

3. Полученные колебательные изотопические сдвиги сопоставлены с вычисленными для трех пробных нумераций полос в серии: согласно нумерации Герцберга [3], Бройда и Гейдона [10] и Эрмана для серии триплетных полос в сжатом газе [14]. Для вычислений использовалась формула

$$\Delta\nu_i = (1 - \rho) \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - (1 - \rho^2) \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + (1 - \rho^3) \omega'_e y'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^3 - \frac{1}{2} (1 - \rho) \omega''_e + \frac{1}{4} (1 - \rho^2) \omega''_e x''_e,$$

где $\rho = (\mu/\mu_1)^{1/2} = 0.9427$ для $^{18}\text{O}_2$; $\omega''_e = 1580.361 \text{ см}^{-1}$ и $\omega''_e x''_e = 12.073 \text{ см}^{-1}$ для основного состояния $^{16}\text{O}_2$. Параметры возбужденного состояния $A^3 \Sigma_u^+ \text{ } ^{16}\text{O}_2$: энергия чисто электронного перехода $T_0 = 35780.06 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e =$

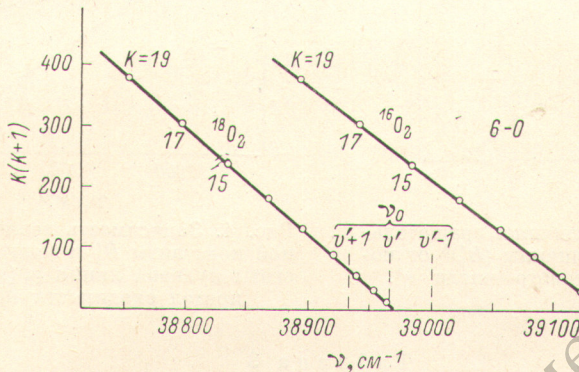


Рис. 2. Графики зависимости частоты вращательных линий от $K(K+1)$ в Q -ветви полосы $(6-0)$ системы Герцберга I молекул O_2^{16} и O_2^{18} .

ν_0 обозначает положение нулевых линий для O_2^{16} по [3], для O_2^{18} — вычисленное положение с пробными нумерациями $v'+1$, v' и $v'-1$.

$= 773.11 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 13.81 \text{ см}^{-1}$ и $\omega'_e y'_e = -0.550 \text{ см}^{-1}$ [3] (нумерация по Герцбергу); $T_0 = 35007.15 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 799.08 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 12.16 \text{ см}^{-1}$ и $\omega'_e y'_e = -0.550 \text{ см}^{-1}$ [13] (нумерация по Бройда и Гейдону); $T_0 = 34208.17 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 821.93 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 10.59 \text{ см}^{-1}$ и $\omega'_e y'_e = -0.5443 \text{ см}^{-1}$ (нумерация по Эрману для триплетной серии в сжатом газе). Последний набор параметров вычислен нами.

Этими тремя наборами параметров хорошо описываются начальные члены серии Герцберга I вплоть до $\nu_0 = 39138.54 \text{ см}^{-1}$. Для более высоких расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями ν_0 быстро растет с ростом v' . Ввиду этого $\Delta\nu_i$ для последних членов серии не вычислялись. В табл. 3 приведены вычисленные значения колебательного изотопического смещения для трех пробных нумераций и экспериментально полученные значения $\Delta\nu_i$ для четырех членов серии. Из сопоставления этих данных видно, что из трех предполагаемых нумераций полос в серии Герцберга I в спектре $^{16}\text{O}_2$ правильной является нумерация, данная Бройда и Гейдоном [10], с начальным членом серии $\nu_0 = 35007.15 \text{ см}^{-1}$.

При такой нумерации последняя из наблюдавшихся Герцбергом [3] полос $\nu_0 = 41153.94 \text{ см}^{-1}$ представляет собой член серии $v'=11$. В спектре $^{18}\text{O}_2$ мы наблюдали еще один член серии $v'=12$ с частотой $\nu_0 = 41242 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса слаба и в ней удалось измерить только три наиболее интенсивные вращательные линии с $K=5, 7, 9$ (табл. 1).

4. Из наклона прямой, описывающей зависимость $\nu(K)$ от $K(K+1)$ в Q -ветви, можно вычислить величину вращательной константы для колебательных уровней возбужденного состояния. Необходимая для вычисления вращательная постоянная основного состояния $^{18}\text{O}_2$ $B''_0 = 1.27807 \text{ см}^{-1}$ получена по формуле $B''_0 = \rho^2 \left(\beta''_e - \frac{1}{2} \rho \alpha''_e \right)$, где $\beta''_e = 1.44562 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha''_e =$

$=0.01593 \text{ см}^{-1}$ для $^{16}\text{O}_2$ [13]. При этом вращательная константа имеет значения: $B'_5=0.726 \text{ см}^{-1}$, $B'_6=0.704 \text{ см}^{-1}$, $B'_7=0.678 \text{ см}^{-1}$, $B'_8=0.649 \text{ см}^{-1}$, $B'_9=0.613 \text{ см}^{-1}$, $B'_{10}=0.570 \text{ см}^{-1}$, $B'_{11}=0.512 \text{ см}^{-1}$ и $B'_{12}=0.410 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 3 дана зависимость этих величин от колебательного квантового числа v' . На график нанесена также точка, соответствующая вычисленному значению $B'_0=0.80325 \text{ см}^{-1}$, полученному по аналогичной формуле при использовании параметров $B'_e=0.91053 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha'_e=0.01416 \text{ см}^{-1}$ для состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы $^{16}\text{O}_2$ [13]. Крутая зависимость B'_v от v' , как видно

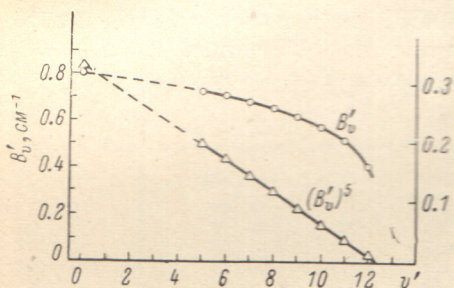


Рис. 3. Зависимость величины вращательной константы B'_v и величины $(B'_v)^5$ от колебательного квантового числа v' .

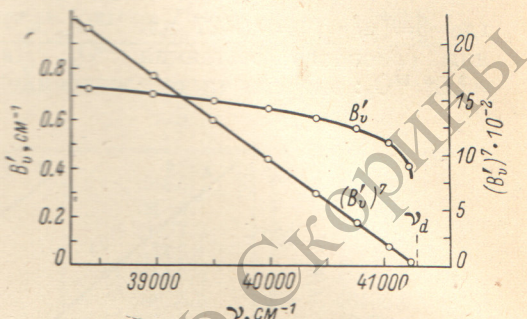


Рис. 4. Зависимость величины вращательной константы B'_v и величины $(B'_v)^7$ от частоты нулевой линии $\nu_0(v')$ (ν_d обозначает предел сходимости полос серии).

Таблица 3

Изотопическое смещение $\Delta\nu_i$ колебательных нулевых линий в системе Герцберга I, вычисленное для трех нумераций колебательных уровней и найденное экспериментально

Полоса поглощения $^{16}\text{O}_2$ $\nu_0, \text{ см}^{-1}$ [3]	$\Delta\nu_i$ вычисл., см^{-1}			$\Delta\nu_i$ эксп., см^{-1}	Абсолютная нумерация ν_{abs}
	$v' - 1$ [3]	v' [10]	$v' + 1$ [14]		
(34208.17) *	—	—	+21.70	—	—
(35007.15) **	—	+22.40	-22.75	—	0
35780.06	+23.18	-20.39	-64.05	—	1
36523.85	-17.75	-59.67	-101.67	—	2
37234.84	-54.80	-94.90	-135.07	—	3
37910.23	-87.45	-125.56	-163.74	—	4
38546.26	-115.08	-151.09	-187.12	-152	5
39138.54	-137.35	-170.99	-204.72	-173	6
39681.29	-153.55	-184.68	-216.01	-184	7
40166.80	-163.19	-191.65	-220.42	-185	8

* Положение гипотетического уровня в случае нумерации $v' + 1$.

** Частота нулевой линии чисто электронного перехода для нумерации, по Бройда и Гейдону [10].

из рисунка, спрямляется подходящим выбором показателя степени ($n=5$) для степенной функции $(B'_v)^n$. Экстраполяция прямой показывает, что измеренная нами в спектре полоса $v'=12$ является последним членом серии Герцберга I в спектре $^{18}\text{O}_2$.

Для определения границы сходимости полос серии в спектре $^{18}\text{O}_2$ использована зависимость B'_v от $\nu_0(v')$, изображенная на рис. 4. Как видно, очень крутой ход этой зависимости для последних членов серии также спрямляется подходящим выбором ($n=7$) показателя степени для степенной функции $(B'_v)^n$. Линейная экстраполяция величины $(B'_v)^7$ к нулю дает предел сходимости полос серии для $^{18}\text{O}_2$, равный $\nu_d=(41300 \pm 10) \text{ см}^{-1}$. Для $^{16}\text{O}_2$ предел сходимости, по данным Герцберга, равен $41260 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ [15]. Разность между этими величинами (с точностью измерения) равна величине изотопического сдвига уровня $v''=0$ в основном состоянии O_2 (44.94 см^{-1}), что и следовало ожидать.

Таким образом, абсолютную нумерацию колебательных уровней возбужденного состояния $A^3 \Sigma_u^+$ молекулы O_2 можно считать установленной.

Литература

- [1] M. Ackerman, F. Biau e. *J. Mol. Spectr.*, **35**, 73, 1970.
- [2] G. Herzberg. *Naturwiss.*, **20**, 577, 1932.
- [3] G. Herzberg. *Canad. J. Phys.*, **30**, 185, 1952.
- [4] G. Herzberg. *Canad. J. Phys.*, **31**, 657, 1953.
- [5] O. R. Wulf. *Proc. Natl. Acad. Sci (U. S.)*, **14**, 609, 1928.
- [6] W. Finkelburg, W. Steiner. *Z. Phys.*, **79**, 69, 1932.
- [7] В. И. Дзюнов-Клоков. *Опт. и спектр.*, **21**, 413, 1966.
- [8] J. Dufay. *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **213**, 284, 1941.
- [9] J. W. Chamberlain. *Astrophys. J.*, **121**, 277, 1955.
- [10] H. P. Broida, A. G. Gaudon. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A222**, 481, 1954.
- [11] C. A. Barth, J. Kaplan. *J. Chem. Phys.*, **26**, 506, 1957.
- [12] V. Degen, R. W. Nicholls. *Phys. B.*, **2**, 1240, 1969.
- [13] P. H. Krupenie. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 423, 1972.
- [14] L. Herman. *Ann. Phys. (Paris)*, **11**, 548, 1939.
- [15] P. Brix, G. Herzberg. *Canad. J. Phys.*, **32**, 110, 1954.

Поступило в Редакцию 28 января 1978 г.
