

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ ПЕРЕХОДЕ И ИЗОТОПИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ ДЛЯ МОНООКИСНЫХ МОЛЕКУЛ Ge^{72}O И Ge^{74}O

П. Д. Корж и М. И. Кузнецова

Измерены спектры испускания изотопных молекул Ge^{72}O и Ge^{74}O . Изучена вращательная структура полос 0—1, 0—2, 0—3 и 0—4 и вычислены их нулевые линии. Показано, что основная система полос (3300—2200 Å) обусловлена электронным переходом типа ${}^1\Pi\text{—}{}^1\Sigma$. Найдены вращательные постоянные нижнего состояния изотопных молекул. Определен изотопический сдвиг.

Наличие у германия пяти стабильных изотопов: 70, 72, 73, 74 и 76 с содержанием соответственно 20.65, 27.43, 7.86; 36.34 и 7.72% сильно затрудняет проведение анализа вращательной структуры молекулярных полос по спектрам, полученным от окисных молекул естественного германия. Это в свою очередь затрудняет определение типа электронного перехода для соответствующих систем молекулярных полос. В связи с этим становятся понятными те противоречивые выводы, которые существуют в литературе относительно типа электронного перехода для основной системы молекулярных полос GeO (3300—2200 Å). Так, Шоу [1] склонен отнести электронный переход для этой системы полос к типу ${}^1\Pi\text{—}{}^1\Sigma$. Джевонс, Басфорд и Бриское [2] также считают, что этот переход для основной системы GeO наиболее вероятен, так как вращательная структура полос сложна для перехода ${}^1\Sigma\text{—}{}^1\Sigma$, даже если учесть изотопический эффект. Сен-Гупта [3], анализируя вращательную структуру трех полос (1—0, 2—0, 0—3) и считая, что в полосах наблюдаются только ветви *P* и *R*, приходит к совершенно другому выводу о типе перехода — переходу ${}^1\Sigma\text{—}{}^1\Sigma$. Следует заметить, что в более поздних работах [4, 5] по молекулярным спектрам GeO эта система полос не затрагивается. Это одна из причин, побудившая нас рассмотреть вращательную структуру полос для изотопных молекул Ge^{72}O и Ge^{74}O и тем самым решить вопрос о типе электронного перехода для этой системы полос. С другой стороны, необходимо уточнение постоянных вращательной структуры, используя спектры изотопных молекул и обрабатывая опытные данные не графическим методом, как у Сен-Гупта, а более точным — методом наименьших квадратов.

Фотографирование спектров производилось на пластинках тип II с помощью спектрографа ДФС-13 с дисперсией 2 Å/мм. В качестве источника возбуждения использовалась дуга постоянного тока между угольными электродами (при напряжении 280 в и силе тока 2 а), в кратер анода которой помещалась смесь Ge^{72}O или Ge^{74}O с NaCl в отношении 3 : 2. Соль NaCl вводилась в смесь для ослабления полос CN. Процент обогащения изотопа Ge^{72} — 92%, Ge^{74} — 92.7%. Экспозиция длилась 30 мин. Измерение линий вращательной структуры производилось на компараторе ИЗА-2 с точностью в пересчете на волновые числа $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$. По усредненным из трех измерений длин волн и таблицам Кайзера находились волновые числа, отнесенные к вакууму.

Изучалась вращательная структура полос 0—1, 0—2, 0—3 и 0—4 для изотопных молекул Ge^{72}O и Ge^{74}O . Рассматриваемые полосы имеют четкую структуру. В каждой полосе измерялось не менее 60 линий вращательной структуры, причем эти измерения производились трижды. По первым и вторым комбинационным разностям и методу, изложенному в работе [6], устанавливалась относительная и абсолютная нумерация линий. Анализ вращательной структуры молекулярных полос для изотопных молекул показал, что каждая полоса состоит из трех систем линий, которые можно отождествить с ветвями P , Q и R . В начале полос линии ветвей P и Q совпадают. Они разрешаются при дисперсии $2 \text{ \AA}/\text{мм}$, например, для полосы 0—3 только начиная с линии 82 ветви Q . Поэтому если ограничиться небольшим числом линий вращательной структуры у головы полосы, как это и было сделано Сен-Гупта, то можно прийти к выводу о существовании только двух ветвей P и Q , а отсюда и к ошибочным выводам о типе электронного перехода. К тому же Сен-Гупта ошибочно принял ветвь R за P , а ветвь Q за R и, кроме того, в некоторых местах вместо линий Ge^{74}O взяты линии Ge^{72}O или Ge^{70}O . В спектрограммах кислородных соединений естественного германия очень трудно выделить ветвь P даже с аппаратами очень большого разрешения и дисперсии, так как интенсивность линии этой ветви, в особенности в начале полосы очень слабая. Из сказанного можно сделать вывод, что система полос GeO ($3300\text{--}2200 \text{ \AA}$) обусловлена электронным переходом типа ${}^1\Pi\text{--}{}^1\Sigma$.

Для вычисления постоянных вращательной структуры использовали не менее 25 значений $\Delta_2 F$ (вторых комбинационных разностей). Обработка результатов производилась методом наименьших квадратов с целью получения более надежных значений. Эти значения для нижнего состояния изотопных молекул Ge^{72}O и Ge^{74}O приведены в табл. 1. Междядерное рас-

Таблица 1

Значения вращательных постоянных для нижнего состояния изотопных молекул Ge^{72}O и Ge^{74}O

Изотопические молекулы	B_1'' , см^{-1}	B_2'' , см^{-2}	B_3'' , см^{-1}	B_e'' , см^{-1}	α_e'' , см^{-1}	D_e'' , см^{-1}	I_e'' , $\text{г}\cdot\text{см}^2$	r_e'' , см
Ge^{72}O	0.4853	0.4814	0.4776	0.4909	0.0038	$-4.83 \cdot 10^{-7}$	$57.02 \cdot 10^{-40}$	$1.620 \cdot 10^{-8}$
Ge^{74}O	0.4808	0.4778	0.4746	0.4855	0.0031	$-4.70 \cdot 10^{-7}$	$57.66 \cdot 10^{-40}$	$1.625 \cdot 10^{-8}$

стояние r_e и момент инерции J_e для равновесного состояния определены из формулы

$$I_e'' = \mu r_e''^2 = \frac{h}{8\pi^2 c B_e''}$$

В работе Сен-Гупта [8] приводятся вращательные постоянные только для изотопной молекулы Ge^{74}O . Нами эти постоянные уточнены, а для Ge^{72}O получены впервые.

Таблица 2

Волновые числа начал полос и кантов (в см^{-1})

Полосы	Ge^{74}O			Ge^{72}O	
	ν_0	канты		ν_0	канты по ν_0
		по ν_0	по Джевонсу		
0—1	36617.5	36620.4	36618.9	36614.2	36617.1
0—2	35648.3	35651.4	35650.7	35643.1	35646.2
0—3	34688.4	34691.6	34691.0	34680.5	34683.7
0—4	33737.4	33740.3	33739.3	33727.7	33731.0

Длину волны нулевой линии ν_0 (начала полосы) для каждой из рассматриваемых полос находили по линиям вращательной структуры ветви Q и аналогично по линиям ветвей P и R . Для подсчета величины ν_0 брали не менее 25 линий в каждой полосе и обработку результатов производили, как и в предыдущем случае, методом наименьших квадратов. Следует отметить хорошее согласие значений ν_0 , найденных по ветви Q и ветвям P и R . Расхождение со средним значением не превышает $\pm 0.25 \text{ см}^{-1}$. Значения ν_0 для нескольких полос и вычисленные через ν_0 волновые числа кантов этих полос приведены в табл. 2. В этой же таблице даны волновые числа кантов полос, найденные Джевансом [2] по спектрам монокисла естественного германия.

Значения нулевых линий полос позволили вычислить колебательные постоянные, которые для Ge^{74}O и Ge^{72}O имеют соответственно следующие значения (в см^{-1}): $\omega_e''x_e''=4.47$, $\omega_e''=986.84$, $\omega_e''x_e''=4.59$, $\omega_e''=989.49$. Эти же постоянные, вычисленные Джевансом [2] по кантам полос для Ge^{74}O равны: $\omega_e''x_e''=4.3$, $\omega_e''=985.7$.

Наконец, определены изотопические сдвиги начал полос для рассматриваемых изотопных молекул GeO . Эти данные приведены в табл. 3. В этой же таблице даны величины изотопического смещения, измеренные по кантам полос Джевансом [2] и Сен-Гуптом [3].

Таблица 3

Изотопические смещения в полосах Ge^{72}O и Ge^{74}O

Полосы	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$		
	по Джевансу	вычисленные по ν_0	по Сен-Гупту
0—1	—	3.63	—
0—2	5.5	5.27	—
0—3	—	7.95	7.6
0—4	9.5	9.11	—

Литература

- [1] R. W. Shaw. Phys. Rev., 51, 12, 1937.
- [2] W. Jevons, L. A. Bashford, H. V. A. Briscoe. Proc. Phys. Soc., 49, 543, 1937.
- [3] A. K. Sen Gupta. Proc. Phys. Soc., 51, 62, 1939.
- [4] G. Drummond, R. F. Barrow. Proc. Phys. Soc., A65, 277, 1952.
- [5] E. F. Barrow. H. C. Rowlinson. Proc. Roy. Soc., 224, 374, 1954.
- [6] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.

Поступило в Редакцию 10 июля 1967 г.