

АНАЛИЗ И ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ МОЛЕКУЛ Si^{28}O и Si^{29}O

Н. С. Подкорытова

Измерен ультрафиолетовый спектр излучения молекул Si^{28}O и Si^{29}O и определены константы вращательной и колебательной структуры полос, а также величина энергии диссоциации и изотопического сдвига.

Ультрафиолетовая система полос Si^{28}O от 2176 до 2925 Å была впервые изучена Джевансом и Сапером [1, 2]. Сапер, используя графический метод, определил вращательные и колебательные константы и вывел формулу для начала системы. В более поздних работах [3, 4] эта система полос не рассматривалась.

Целью нашей работы явилось уточнение постоянных вращательной и колебательной структуры полос молекул Si^{28}O , определение констант вращательной и колебательной структуры полос молекул Si^{29}O , расчет энергии диссоциации и изотопического сдвига молекул Si^{28}O и Si^{29}O .

Фотографирование спектров производилось на пластинках тип I с помощью спектрографа КСА-1, дисперсия которого меняется для рассматриваемой области от 2.2 до 2.8 Å/мм. Анализ полос (2587—2644 Å) (0—4) и (1—4) был затруднен, так как для этой области дисперсия больше 3 Å/мм, и поэтому линии вращательной структуры не разрешались. Для полос (0—4) и (1—4) были сделаны дополнительные спектрограммы на пластинках типа II с помощью спектрографа ДФС-13, дисперсия которого 2 Å/мм во втором порядке. Для построения дисперсионной кривой использовался спектр Fe—Fe (Армко). В качестве источника возбуждения применялась дуга постоянного тока между угольными электродами при напряжении 280 в и силе тока 3.5 а. Порошки Si^{28}O_2 и Si^{29}O_2 помещались в анод. Процент обогащения изотопов: Si^{28} —99.2%, Si^{29} —68.4%. Экспозиция 8 ÷ 12 мин. Измерение линий вращательной структуры производилось на компараторе ИЗА-2 с точностью в пересчете на волновые числа $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$. Волновые числа, отнесенные к вакууму, находились по таблицам Райзера. Изучалась вращательная структура полос (0—1), (0—2), (0—3), (0—4), для молекул Si^{28}O и (0—1), (0—2), (0—3) для Si^{29}O . Значение энергии диссоциации молекул Si^{28}O и Si^{29}O в основном состоянии, равное 7.9 эв, было получено с помощью линейной экстраполяции Берджа—Шпонера. Результат с достаточной точностью согласуется с данными [5, 6]. Методом наименьших квадратов были определены вращательные константы B , D , α , β . Зная B , мы определили начало полос ν_0 для каждой из рассматриваемых полос путем усреднения $34 \nu_0 : 10 \nu_0$ для Q-ветви, $12 \nu_0$ для R-ветви, $12 \nu_0$ для P-ветви. ν_0 находили по формулам [5]

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= \nu - (B' - B'')(j+1)j \text{ для Q-ветви,} \\ \nu_0 &= \nu - (B' + B'')(j+1) - (B' - B'')(j+1)^2 \text{ для R-ветви,} \\ \nu_0 &= \nu + (B' + B'')j - (B' - B'')j^2 \text{ для P-ветви,} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где ν — волновое число линии вращательной структуры, B' — вращательная константа верхнего состояния, B'' — вращательная константа ниж-

него состояния, j — вращательное квантовое число. Среднее значение ν_0 отличается от каждого на $\pm 0.28 \text{ см}^{-1}$ для Si^{28}O и $\pm 0.23 \text{ см}^{-1}$ для Si^{29}O . Затем нами были непосредственно измерены и определены по формуле [5]

$$\nu_K - \nu_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (2)$$

Таблица 1

Волновые числа начал полос и кантов спектров Si^{28}O и Si^{29}O

Полосы	Si ²⁸ O				Si ²⁹ O		
	ν ₀ , см ⁻¹	канты, см ⁻¹			ν ₀ , см ⁻¹	канты, см ⁻¹	
		расчет	опытные данные			расчет	опыт
			автора	Сапера			
0—0	—	—	42644.21	42643.57	—	—	42645.23
0—1	41410.52	41415.42	41415.44	41415.85	41419.27	41424.13	41423.79
0—2	40192.57	40197.72	40197.64	40200.18	40208.92	40214.05	40213.49
0—3	38986.49	38991.92	38992.21	38992.92	39010.39	39015.77	39015.58
0—4	37792.43	37798.16	37798.17	37798.79	—	—	37828.30

канты некоторых полос Si^{28}O и Si^{29}O (табл. 1). Для сравнения даны канты [2]. По ν_0 мы вычислили изотопический сдвиг в полосах (0—1), (0—2), (0—3). Для сравнения изотопический сдвиг был вычислен и по формуле [5]

Таблица 2

Изотопический сдвиг

Полосы	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$		
	по ν_0	по (3)	по кантам
0—0	—	— 1.22	— 1.02
0—1	— 8.75	— 8.90	— 8.35
0—2	— 16.83	— 16.42	— 15.84
0—3	— 23.90	— 23.79	— 23.37
0—4	—	— 31.01	— 30.13

$$\Delta\nu = (v' + 1/2) \omega'_e (1 - \rho) - (v'' + 1/2) \omega''_e + 1/2)^2 \omega'_e x'_e (1 - \rho^2) - (v'' + 1/2) \omega''_e x''_e (1 - \rho^2), \quad (3)$$

(v — колебательное квантовое число; ω'_e , ω''_e — колебательные константы верхнего состояния; $\omega'_e x'_e$, $\omega''_e x''_e$ — колебательные константы нижнего состояния; $\rho = \sqrt{\mu/\mu'}$, μ , μ' — приведенные массы соответственно легкой и тяжелой

желой молекулы) и определен по кантам. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что изотопический сдвиг в полосах (0—0), (0—1), (0—2), (0—3), (0—4) отрицательный, величина сдвига увеличивается с ростом верхнего квантового числа и достигает $2-3 \text{ см}^{-1}$ на единицу массы.

Литература

- [1] W. Jevons. Proc. Roy. Soc., London, 106, 174, 1924.
- [2] P. Saper. Phys. Rev., 42, 1932.
- [3] L. H. Woods. Phys. Rev., 63, 426, 1943.
- [4] R. D. Verma, R. S. Mulliken. J. Phys., 39, 17, 1961.
- [5] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [6] А. Гейдон. Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.

Поступило в Редакцию 21 июля 1973 г.