

- [6] S. Masunaga, E. Matsuyama. J. Phys. Soc. Japan, **34**, 1234, 1973.
 [7] Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар. Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 51, 1959.
 [8] P. B. Alers, R. L. Dolesek, J. Chem. Phys., **38**, 1046, 1963.
 [9] Я. Я. Кирс. Тр. ИФА АН ЭССР, № 39, 224, 1972.
 [10] P. D. Johnson, F. E. Williams. Phys. Rev., **95**, 69, 1954.
 [11] C. J. Delbecq, W. Hayes, M. C. M. O'Brien, P. H. Yuster. Proc. Roy. Soc., **A271**, 243, 1963.
 [12] Г. К. Золотарев. Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 175, 1963; № 26, 121, 1964.
 [13] В. С. Осминин. ФТТ, **15**, 2386, 1973.
 [14] В. С. Осминин, Г. С. Завт, С. Г. Зазубович, А. И. Нийлиск. Изв. АН СССР, сер. физ., **38**, 1974.
 [15] А. И. Нийлиск, А. К.-И. Мугра. Сб. «Физические исследования при высоких давлениях», Таллин, 1974.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1974 г.

УДК 539.194+535.34

О КОНТУРЕ ИК КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС МОЛЕКУЛЫ HCl В НЕКОТОРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. И. Баранова и И. Л. Гринштейн

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию представлений, изложенных в [1, 2], путем изучения ИК спектров систем HCl—нейтральный растворитель в области основного тона на примере растворов в жидкостях, в которых свободное вращение молекул HCl становится еще более выраженным по сравнению с ранее изученными системами [1]. В качестве объектов исследования были выбраны растворы HCl в жидких фреонах (обозначим растворитель с $n_D^{25} = 1.372 - C_n F_m Cl_p$, а с $n_D^{25} =$

$= 1.393 - C_k F_q Cl_s$) и в SF₆. Спектры растворов HCl во фреонах приведены на рис. 1, спектр поглощения раствора HCl в SF₆ заимствован из литературных данных [4].

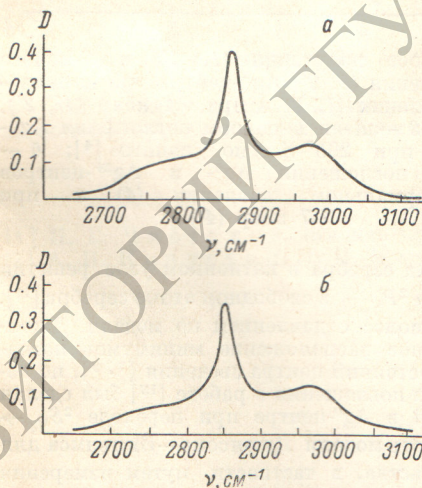


Рис. 1. Спектры поглощения HCl в различных растворителях в области основного тона.

а — HCl в $C_n F_m Cl_p$, б — HCl в $C_k F_q Cl_s$.

Значения величин $\nu_{\text{кол.}}^{\text{зат.}}$ и $\nu_{\text{кол.}}^{\text{вр.}}$ для растворов HCl в жидких фреонах в области основного тона

Растворитель	$\nu_{\text{кол.}}^{\text{зат.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{кол.}}^{\text{вр.}}, \text{см}^{-1}$
$C_n F_m Cl_p$	2860 ± 3	2861 ± 1
$C_k F_q Cl_s$	2853 ± 3	2853 ± 2

Согласно [1, 2], при количественном рассмотрении влияния межмолекулярных сил на контур ИК полос растворов необходимо, во-первых, выяснить природу взаимодействий, обуславливающих смещение колебательных частот вращающихся и заторможенных молекул при фазовом переходе газ—раствор, с целью задания взаимного

расположения систем колебательных и колебательно-вращательных переходов и, во-вторых, выбрать механизм уширения и форму контура индивидуальных вращательных компонент колебательно-вращательной полосы, что позволяет путем разложения экспериментального контура на элементарные компоненты получать новую информацию о вращательном движении простых молекул в растворах [1, 2]. По спектрам растворов HCl во фреонах были определены значения частоты колебательного перехода вращающихся молекул $\nu_{\text{кол.}}^{\text{вр.}}$ с помощью предложенного в работе [1] метода. В таблице значения $\nu_{\text{кол.}}^{\text{вр.}}$ сопоставлены с частотами колебательных переходов заторможенных молекул HCl в тех же растворителях $\nu_{\text{кол.}}^{\text{зат.}}$.

Совпадение $\nu_{\text{зат.}}^{\text{жид.}}$ и $\nu_{\text{жид.}}^{\text{жид.}}$ в пределах точности их определения означает, что в рамках приближения, использованного в [1], при фазовом переходе газ—раствор происходит практически одинаковое смещение как Q -полосы, так и всей системы колебательно-вращательных переходов, а это в свою очередь свидетельствует в пользу преобладания в обеих рассматриваемых системах универсальных межмолекулярных взаимодействий [1, 3].

При выборе факторов, уширяющих отдельные полосы в жидкой фазе, в качестве основного механизма уширения можно по аналогии с [2] принять флуктуационный [3]. Используя полученные данные и допущения, мы разложили экспериментальные контуры на индивидуальные колебательно-вращательные компоненты с применением той же программы, что и в работе [2]. Анализ полученных результатов показал, что для системы $\text{HCl}-\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$ контур отдельной элементарной компоненты лучше всего описывается стьюдентовой формой T_1 (лорентцова форма), причем величина параметра флуктуационного уширения p , составляющая 0.78, удовлетворяет соотношению, предложенному в [1, 3], согласно которому при обычном уровне флуктуаций она может меняться в пределах 0.2—1.0. Однако уже в этом случае имеет место увеличение параметра p по сравнению со значением этой величины для раствора HCl в CCl_4 ($p \sim 0.6$), близким к среднему значению, вытекающему из корреляционного соотношения, что свидетельствует о некотором возрастании степени флуктуаций первого координационного числа. Для системы $\text{HCl}-\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$ оптимальными оказались контур индивидуальной полосы, имеющей форму Лорентца T_1 , и параметр флуктуационного уширения p , равный 1.16. Рост этого параметра и выход его за рамки вышеупомянутого корреляционного соотношения, по-видимому, объясняется дальнейшим увеличением уровня флуктуаций в данной системе, что согласуется с данными по физическим свойствам указанных растворителей. Действительно, использованные фторированные углеводороды, несмотря на некоторое сходство составов, не являются идентичными. Так, они различаются по вязкости (0.0111 пз для $\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$, 0.0435 пз для $\text{C}_n\text{F}_q\text{Cl}_s$) и по значениям показателя преломления ($n_D^{25} = 1.372$ для $\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$, $n_D^{25} = 1.393$ для $\text{C}_n\text{F}_q\text{Cl}_s$). Существенно, что, согласно [3], величина Φ , определяющая уровень флуктуаций микроплотности растворителя, обратно пропорциональна вязкости последнего. Следует подчеркнуть также, что в самом выводе соотношения корреляций между полушириной полосы и ее смещением при фазовом переходе газ—раствор заложена возможность роста параметра p при переходе от более вязких жидкостей к менее вязким.

Полученные расчетные данные позволили найти по методу [2] зависимость доли свободно вращающихся молекул в растворе от запаса их вращательной энергии и построить функцию распределения высот потенциальных барьеров, препятствующих вращению, по ансамблю молекул для указанных выше систем (рис. 2). Наиболее вероятные значения высот потенциальных барьеров оказались разными для раствора $\text{HCl}-\text{C}_n\text{F}_q\text{Cl}_s$ $250 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, а для раствора HCl в $\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$ $180 \pm 20 \text{ см}^{-1}$. Эти величины можно сравнить со средним значением высот барьеров, полученных по способу, предложенному в [5]: для HCl в $\text{C}_n\text{F}_q\text{Cl}_s$ 260 ± 20 и для HCl в $\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$ $150 \pm 20 \text{ см}^{-1}$. Легко видеть, что между сравниваемыми величинами, найденными с помощью разных методов, наблюдается удовлетворительное соответствие.

Применение метода [1] определения колебательных частот заторможенных и вращающихся молекул в спектре раствора HCl в SF_6 дает значения $\nu_{\text{зат.}}^{\text{жид.}}$, равное 2874 см^{-1} , что практически совпадает с колебательной частотой заторможенных молекул ($\nu_0 = 2873 \text{ см}^{-1}$).

Расчет экспериментального контура системы $\text{HCl}-\text{SF}_6$ с целью разложения его на элементарные колебательно-вращательные компоненты проводился при варьировании параметра флуктуационного уширения p в пределах от 0.4 до 2.0 с разным шагом, а формы контура индивидуальной компоненты T_n , как и ранее [4], от T_1 до G . При этом оказалось, что форма расчетного контура мало чувствительна и к изменению величины параметра p , и к изменению формы контура отдельной колебательно-вращательной компоненты. То обстоятельство, что исходный экспериментальный спектр раствора HCl в SF_6 обладает заметно выраженной вращательной структурой, а огибающая этого спектра не является плавномонотонно-гладкой функцией, дало возможность выбрать

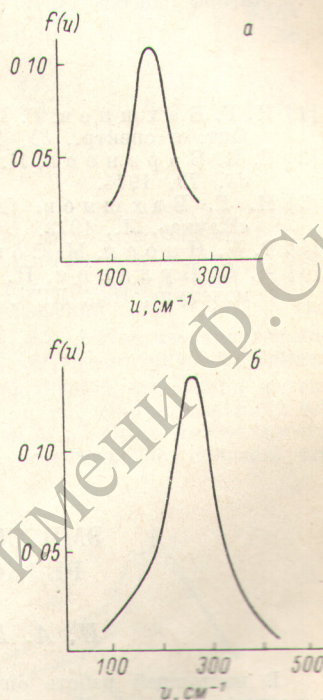


Рис. 2. Функция распределения высот потенциальных барьеров, препятствующих вращению молекул HCl в растворах.

Растворители: а — $\text{C}_n\text{F}_m\text{Cl}_p$, б — $\text{C}_n\text{F}_q\text{Cl}_s$.

оптимальные значения T_n и p из условия, чтобы суперпозиция интенсивностей отдельных колебательно-вращательных компонент при некоторых заданных значениях T_n и p в различных точках спектра приводила к наиболее удовлетворительному согласию между расчетным и экспериментальным контурами суммарного структурного спектра. Найденное описанным путем значение величины p оказалось равным 1,6, а контур отдельной колебательно-вращательной полосы имеет форму Лоренца (T_1). Слабая чувствительность расчетных значений интенсивности в максимуме элементарной компоненты к изменению формы ее контура, а также еще больший рост значения p по сравнению с другими рассмотренными системами [2] и его выход за пределы корреляционного соотношения [3], по-видимому, определяется дальнейшим ростом уровня флуктуаций в данной системе.

Авторы благодарят Н. Г. Бахшиева за постоянное внимание к работе.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев, Г. И. Баранова, О. П. Гирин, П. И. Зеликман. *Опт. и спектр.*, 35, 71, 1973.
- [2] Г. И. Баранова, П. И. Зеликман, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 36, 73, 1974.
- [3] Н. Г. Бахшиев. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [4] P. V. Huong, M. Cousi, M. Perrot. *Chem. Phys. Lett.*, 7, 189, 1970.
- [5] М. О. Буланин, Н. Д. Орлова. Сб. «Спектроскопия взаимодействующих молекул». Изд. ЛГУ, 1970.

Поступило в Редакцию 6 марта 1974 г.

УДК 539.184+535.33

ЭМИССИОННЫЕ ЛИНИИ М-СЕРИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. А. Брытов и Л. Е. Мстивовская

В настоящей работе определены положения и относительные интенсивности эмиссионных линий М-серии, соответствующих переходам между внутренними уровнями редкоземельных металлов Gd, Dy, Er, Tu, Yb и Lu. Экспериментальная часть работы выполнена на вакуумном спектрометре с плоским кристаллом и пластинчатыми

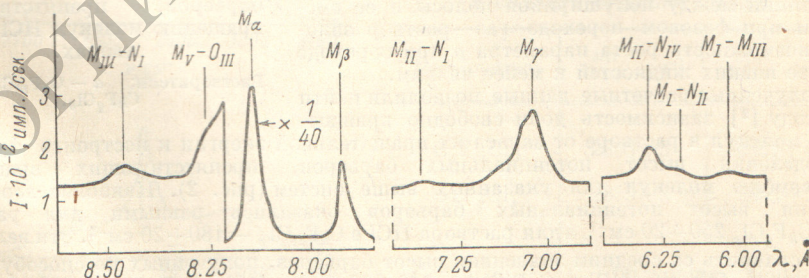


Рис. 1. Спектр М-серии Yb.

Угол отбора $\varphi=90^\circ$, $U_a=4$ кв.

коллиматорами [1]. Исследуемые образцы металлов нагревались под действием электронного пучка и оставались в разогретом состоянии при вакууме 10^{-6} мм рт. ст., что гарантировало отсутствие загрязнений на поверхности анода [2]. Аппаратурное разрешение было лучше 1.5 эв.

В качестве примера на рис. 1 приведен спектр М-серии Yb. Из всех обозначенных переходов до настоящего времени известны были энергии только M_{α} , M_{β} и M_{γ} -линий [3], остальные значения получены нами впервые. При определении спектрального положения линий в качестве реперов использовались M_{α} - и M_{β} -линии вольфрама и некоторых редкоземельных металлов.

С длинноволновой стороны от M_{α} - и M_{β} -полос обнаружены были слабые линии с интенсивностью, в 200 раз меньшей интенсивности основных линий. Мы предполо-