

Ур. (7) решается графически как зависимость $c=f(t-t_0)$ т.е. имеем:

$$\operatorname{tg} \Theta = \frac{\varepsilon K_0}{HN_{\kappa}}.$$

Из этих данных получаем значение K_0 — величину переноса изотопа вдоль по колонне. Зная K_0 ,

легко найти время установления равновесного (стационарного) состояния в каскаде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 436 с.

УДК 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ AsD_3 В РАЙОНЕ 1350...1700 см^{-1}

Е.С. Бехтерева, Ю.Б. Юхник

Томский государственный университет
E-mail: yukhnik@phys.tsu.ru

Выполнен анализ впервые зарегистрированного с высоким разрешением ($0,0027 \text{ см}^{-1}$) спектра молекулы AsD_3 в районе поглощения однократно возбужденных валентных колебаний. В исследуемых полосах идентифицировано свыше 3300 переходов с максимальным значением квантового числа $J=28$. При анализе спектра использовалась модель гамильтониана, учитывающая резонансные взаимодействия между состояниями (1000) и (0010). Полученные 50 спектроскопических параметров (26 параметров диагональных и 24 — резонансных блоков), воспроизводят экспериментальные данные со средней точностью $-0,00024 \text{ см}^{-1}$.

Введение

Тяжелые гомологи аммония, а именно PH_3 , AsD_3 и SbH_3 представляют большой интерес для спектроскопических исследований по нескольким причинам. С одной стороны, изучение спектров этих молекул важно с точки зрения астрофизики, поскольку они были обнаружены в атмосферах планет-гигантов Сатурна и Юпитера [1–4]. С другой стороны, такие объекты интересны чисто с теоретической точки зрения, поскольку все они легкие пирамидальные молекулы. Как следствие, в их колебательно-вращательных спектрах наиболее ярко проявляются все возможные эффекты и особенности, которые могут присутствовать в спектрах других молекул такого типа. Дополнительный интерес к исследованию спектров этих молекул вызван тем, что они удовлетворяют так называемому приближению локальных мод [5, 6]. Кроме того, изучение спектров изотопических модификаций молекул позволяет получить дополнительную спектроскопическую информацию о «материнской» молекуле. Чем больше видов изотопозамещенных молекул будут изучены, тем больше эффектов можно исследовать детально. Все вышеупомянутые причины позволяют говорить о важности и актуальности изучения спектров высокого разрешения валентных полос полностью дейтерированного арсина AsD_3 .

Ранее чисто вращательный спектр молекулы AsD_3 исследовался в основном в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне [7–9]. Что касается инфракрасного диапазона, то известны лишь две работы. Одна из них посвящена анализу полос ν_1 и ν_3 с низким разрешением ($\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$) [10]. Вторая — анализу спектра высокого разрешения полос ν_2 и ν_4 [11].

Эксперимент

Анализируемый спектр, рисунок, был впервые зарегистрирован нами в университете г. Вупперталь (Германия) на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 120 HR с разрешением $0,0027 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне 1350...1700 см^{-1} . Эксперимент проводился при температуре 293 К и давлении 60 Па. Образец дейтерированного арсина был приготовлен из AsCl_3 и LiAlD_4 , оптическая длина пути составляла 28 см, было произведено 400 сканов. Калибровка спектра проводилась по линиям воды H_2O .

Теоретический базис анализа спектра

Молекула AsD_3 — сплюснутый симметричный волчок с углом D-As-D между связями близким к 90° . Ее первые валентные обертоны ν_1 и ν_3 близко расположены друг к другу с центрами на частотах 1523,20 и 1533,76 см^{-1} . Эти полосы расположены в коротковолновой области относительно деформационных полос ν_2 и ν_4 (654,41 и 714,34 см^{-1} [11]). Таким образом, можно ожидать появления в спектре очень сильного взаимодействия типа Кориолиса между состояниями (1000) и (0010). В то же время, влияние первых деформационных обертонов и комбинационных полос на вращательные структуры полос ν_1 и ν_3 , вероятно, будут заметны, начиная лишь с высоких колебательно-вращательных состояний $J \geq 25$ –27.

В данной работе использовалась модель гамильтониана, предложенная ранее в [5, 12] на основе использования свойств симметрии молекулы. Она позволяет принимать во внимание любые виды эффектов и взаимодействий, проявляющихся в

спектрах молекул (например, резонанс Кориолиса между колебательными состояниями типа A_1 и E симметричных молекул). При этом гамильтониан представляется в форме эффективного оператора:

$$H^{rot-vib} = \sum_{v,v'} H^{vv'}, \quad (1)$$

где суммирование ведется в нашем случае по колебательным состояниям $(1000, A_1)$ и $(0010, E)$. Диагональные операторы H^{vv} описывают вращательные структуры соответствующих колебательных состояний. Недиagonalный оператор $H^{vv'}$ $v \neq v'$ описывает резонансные взаимодействия типа Кориолиса между состояниями $|v\rangle \equiv (1000)$ и $|v'\rangle \equiv (0010)$. В случае симметричного колебательно-го состояния A_1 , оператор $H^{A_1 A_1}$ имеет вид:

$$\begin{aligned} H_1^{A_1 A_1} = & |A_1\rangle\langle A_1| \times \\ & \times \left\{ E^a + B^a (J_x^2 + J_y^2) + C^a J_z^2 - \right. \\ & \left. - D_J^a J^4 - D_{JK}^a J^2 J_z^2 - D_K^a J_z^4 + \right. \\ & \left. + H_J^a J^6 + H_{JK}^a J^4 J_z^2 + H_{KJ}^a J^2 J_z^4 + H_K^a J_z^6 + \dots \right\} + \\ & + |A_1\rangle\langle A_1| \times \\ & \times \{ [\tilde{\varepsilon}^a J_z + \tilde{\varepsilon}_J^a J_z J^2 + \tilde{\varepsilon}_K^a J_z^3 + \dots], (J_+^3 + J_-^3) \}_+ + \\ & + |A_1\rangle\langle A_1| \{ h^a (J_+^6 + J_-^6) + \dots \}, \quad (2) \end{aligned}$$

здесь E^a – центр полосы, B^a , C^a – вращательные постоянные, D_J^a , D_{JK}^a , D_K^a – параметры центробежного искажения; $(J_+^3 + J_-^3)$ – операторы, связывающие друг с другом вращательные уровни $|JK\rangle$ и $|JK'\rangle$, которые отличаются друг от друга лишь значением квантового числа K , а именно, $\Delta K = K - K' = \pm 3$. В частности они обеспечивают A_1 – A_2 расщепление уровней с $K=3$, ε^a – параметры, обеспечивающие расщепление уровней A_1 и A_2 , $[\dots, \dots]_+$ – обозначает антикоммутатор.

Для дважды вырожденного колебательного состояния (симметрии E) оператор H^{EE} имеет вид:

$$H^{EE} = H_1^{EE} + H_2^{EE} + H_3^{EE}, \quad (3)$$

где полносимметричная часть гамильтониана:

$$\begin{aligned} H_1^{EE} = & (|E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|) \times \\ & \times \left\{ E^e + B^e (J_x^2 + J_y^2) + C^e J_z^2 - \right. \\ & \left. - D_J^e J^4 - D_{JK}^e J^2 J_z^2 - D_K^e J_z^4 + \dots \right\} + \\ & + (|E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|) \times \\ & \times \left\{ \left(\frac{1}{2} \varepsilon^e + \frac{1}{2} \varepsilon_J^e J^2 + \varepsilon_K^e J_z^2 + \dots \right), (J_+^3 - J_-^3) \right\}_+ + \\ & + (|E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|) \times \\ & \times \{ [\tilde{\varepsilon}^e J_z + \tilde{\varepsilon}_J^e J_z J^2 + \tilde{\varepsilon}_K^e J_z^3 + \dots], (J_+^3 + J_-^3) \}_+, \end{aligned}$$

похожа на оператор (2). Здесь E^e , B^e , C^e , ε^e – параметры, имеющие тот же смысл, что и соответствующие параметры в уравнении (2), с одной лишь раз-

ницей: операторы $(J_+^3 + J_-^3)$ также связывают друг с другом вращательные уровни $|JK\rangle$ и $|JK'\rangle$, которые отличаются друг от друга лишь значением квантового числа K , а именно, $\Delta K = K - K' = \pm 3$, но они не обеспечивают A_1 – A_2 -расщепление уровней с $K=3n$, а приводят лишь к определенным сдвигам всех энергетических уровней.

Оператор, описывающий k - l расщепление, имеет вид:

$$\begin{aligned} H_2^{EE} = & (|E_1\rangle\langle E_2| - |E_2\rangle\langle E_1|) \times \\ & \times \left\{ 2(C\zeta) J_z + \eta_J J_z J^2 + \eta_K J_z^3 + \right. \\ & \left. + \eta_{JJ} J_z J^4 + \eta_{JK} J_z^3 J^2 + \eta_{KK} J_z^5 \right\} + \\ & + (|E_1\rangle\langle E_2| - |E_2\rangle\langle E_1|) \times \\ & \times \{ \eta_{JJ} J_z J^6 + \eta_{JK} J_z^3 J^4 + \eta_{KK} J_z^5 J^2 + \eta_{KKK} J_z^7 + \dots \}. \end{aligned}$$

Здесь $C\zeta$ – параметр Кориолисова расщепления; η_J , η_K , ... – поправки, описывающие вращательную зависимость Кориолисова расщепления.

Третье слагаемое, входящее в уравнение (3), имеет вид:

$$\begin{aligned} H_3^{EE} = & (|E_2\rangle\langle E_2| - |E_1\rangle\langle E_1|) \times \\ & \times \left\{ [iA, (J_+ - J_-)]_+ + [B, (J_+ + J_-)]_+ + \right. \\ & \left. + [C, (J_+^2 + J_-^2)]_+ + [iD, (J_+^2 - J_-^2)]_+ + \right. \\ & \left. + [F, (J_+^4 + J_-^4)]_+ + [iG, (J_+^4 - J_-^4)]_+ \right\} + \\ & + (|E_1\rangle\langle E_2| + |E_2\rangle\langle E_1|) \times \\ & \times \left\{ [A, (J_+ + J_-)]_+ + [iB, (J_- - J_+)]_+ + \right. \\ & \left. + [iC, (J_+^2 - J_-^2)]_+ + [D, (J_+^2 + J_-^2)]_+ + \right. \\ & \left. + [iF, (J_+^4 - J_-^4)]_+ + [G, (J_+^4 + J_-^4)]_+ \right\}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A = & \frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{2} \alpha_J J^2 + \alpha_K J_z^2 + \dots, \\ B = & \beta J_z + \beta_J J_z J^2 + \beta_K J_z^3 + \beta_{JJ} J_z J^4 + \beta_{JK} J_z^2 J_z^2 + \dots, \\ C = & \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \gamma_J J^2 + \gamma_K J_z^2 + \frac{1}{2} \gamma_{JJ} J^4 + \gamma_{JK} J^2 J_z^2 + \dots, \\ D = & \delta J_z + \delta_J J_z J^2 + \delta_K J_z^3 + \delta_{JJ} J_z J^4 + \delta_{JK} J^2 J_z^2 + \dots, \\ F = & \frac{1}{2} \kappa + \frac{1}{2} \kappa_J J^2 + \kappa_K J_z^2 + \frac{1}{2} \kappa_{JJ} J^4 + \kappa_{JK} J^2 J_z^2 + \dots, \\ G = & \theta J_z + \theta_J J_z J^2 + \theta_K J_z^3 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $(J_+^3 \pm J_-^3)$ – операторы, связывающие друг с другом вращательные уровни $|JK\rangle$ и $|JK'\rangle$ с $\Delta K = K - K' = \pm n$. В случае, когда $n=2m$, оператор описывает A_1 – A_2 -расщепление энергетических уровней с $K=m$.

Оператор, описывающий взаимодействие между колебательными состояниями различной симметрии A_1 и E (резонанс Кориолиса), имеет следующий вид:

$$H^{A,E} =$$

$$= |A_1\rangle \langle E_1| \left\{ [i\tilde{A}, (J_+ - J_-)]_+ + [\tilde{B}, (J_+ + J_-)]_+ + \right.$$

$$\left. + [\tilde{C}, (J_+^2 + J_-^2)]_+ + [i\tilde{D}, (J_-^2 - J_+^2)]_+ + \right.$$

$$\left. + [\tilde{F}, (J_+^4 + J_-^4)]_+ + [i\tilde{G}, (J_-^4 - J_+^4)]_+ \right\} +$$

$$+ |A_1\rangle \langle E_2| \left\{ [\tilde{A}, (J_+ + J_-)]_+ + [i\tilde{B}, (J_- - J_+)]_+ + \right.$$

$$\left. + [i\tilde{C}, (J_+^2 - J_-^2)]_+ + [\tilde{D}, (J_+^2 + J_-^2)]_+ + \right.$$

$$\left. + [i\tilde{F}, (J_+^4 - J_-^4)]_+ + [i\tilde{G}, (J_+^4 + J_-^4)]_+ \right\}.$$

Здесь операторы $\tilde{A}, \tilde{B}, \dots$ и другие имеют тот же самый вид, что и соответствующие операторы в уравнениях (4), с одной лишь разницей: параметры $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ и другие следует заменить на $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}, \dots$

Обзорный спектр в районе полос ν_1 и ν_3 представлен на рисунке. На рисунке можно отчетливо видеть пару отделенных друг от друга узких Q -ветвей. Одна из них, принадлежащая ν_1 , состоит из ${}^oQ_K(J)$ типов переходов. Другая, которая принадлежит полосе ν_3 , представляет собой смесь переходов ${}^pQ_K(J)$ и ${}^rQ_K(J)$. P - и R -ветки также ярко выражены. Но в противоположность Q -веткам, они полностью перекрыты. На рисунке сильные линии справа и слева принадлежат спектрам воды и дейтерированной воды. Вблизи 1400 см^{-1} видна слабая полоса $2\nu_4$.

В соответствии с симметрией, правила отбора для самых сильных «разрешенных» переходов:

$$\Delta J=0, \pm 1; \Delta K=0; E \rightarrow E, A_1 \leftrightarrow A_2 \text{ если } K \neq 0,$$

$$\Delta J=\pm 1; \Delta K=0; A_1 \leftrightarrow A_2 \text{ если } K=0$$

для параллельной полосы ν_1 и

$$\Delta J=0, \pm 1; \Delta K=\pm 1; E \rightarrow E, A_1 \leftrightarrow A_2$$

для перпендикулярной полосы ν_3 .

Интерпретация линий зарегистрированного спектра производилась на основе метода комбинационных разностей, и уровни энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из [11]. Более 850 и 2450 переходов было проинтерпретировано в полосах ν_1 и ν_3 с максимальным значением $J=28$, соответственно.

Определение спектроскопических параметров и обсуждение

Известно [13], что вращательные параметры, параметры центробежного искажения несильно возбужденных колебательных состояний «нормальных» молекул ненамного отличаются от параметров основного колебательного состояния. В то же время, при варьировании энергий состояний (1000) и (0010) в модели изолированного состояния значения всех вращательных параметров и параметров центробежного искажения оказываются сильно изменившимися по сравнению с соответствующими параметрами основного колебательного состояния. Причиной является наличие сильных резонансных взаимодействий между исследуемыми состояниями, которые возбуждают колебательно-вращательную структуру обоих колебательных состояний уже при малых значениях квантового числа J .

В то же время, как известно [13], учет резонансных взаимодействий может привести к сильным корреляциям между вращательными параметрами и коэффициентами центробежного искажения диагональных блоков гамильтониана (1), с одной стороны, и резонансных параметров недиагональных блоков, с другой стороны. По этой причине должны использоваться некоторые физически обоснованные допущения, которые позволили бы устранить такие неопределенности. Одна возмож-

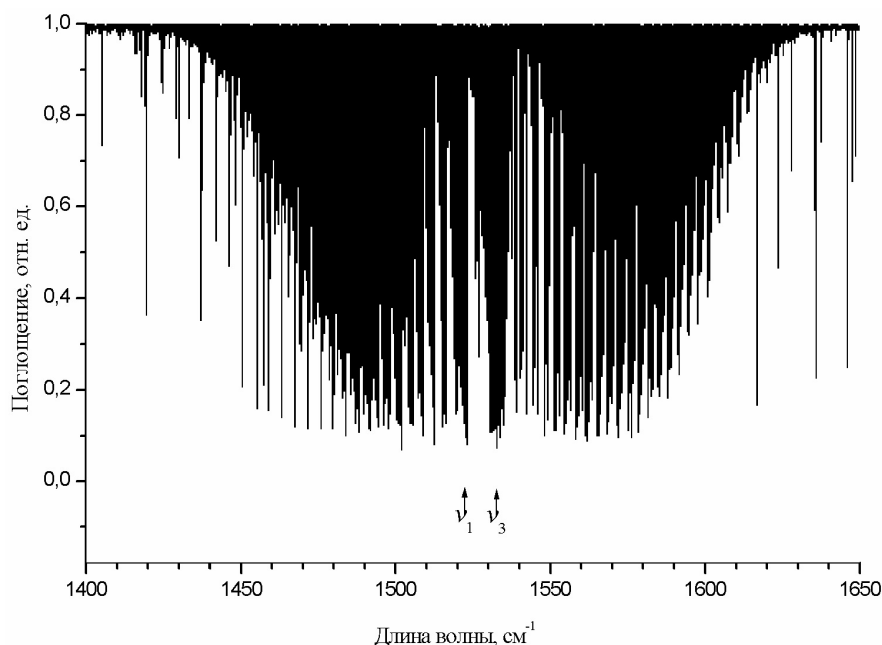


Рисунок. Обзорный спектр поглощения молекул AsD_3

Таблица 1. Параметры диагональных блоков молекулы AsD_3 в см^{-1}

Параметр	(0000)	(1000, A ₁)	(0010, E)
E	–	1523,2005819(745)	1533,7654971(743)
B	1,91724519	1,90390703(434)	1,90384333(427)
C	1,75596598	1,74423397(185)	1,75028993(179)
$D_J \cdot 10^5$	2,470626	2,43649(146)	2,453973(943)
$D_K \cdot 10^5$	–3,09413	–2,95977(113)	–3,07904(107)
$D_{JK} \cdot 10^5$	2,7286	2,62530(115)	2,73368(103)
$H_J \cdot 10^9$	0,8166	0,6521(281)	0,6521
$H_{JK} \cdot 10^9$	–1,4474	–1,0930(425)	–1,0930
$H_K \cdot 10^9$	0,667	0,6368(596)	0,6368
$H_{JK} \cdot 10^9$	0,76	0,6214(310)	0,6214
$L_J \cdot 10^{13}$	0,0	1,467(193)	1,467
$\tilde{e}_J \cdot 10^6$	$\pm 5,4255$	$\pm 5,4254(249)$	$\pm 5,4255$
$\tilde{e}_J \cdot 10^6$	$\pm 0,4867$	$\pm 0,4867$	$\pm 0,4867$
$\tilde{e}_K \cdot 10^6$	$\pm 0,300$	$\pm 0,300$	$\pm 0,300$
Параметр	(0010, E)	Параметр	(0010, E)
$2C\zeta$	0,01142292(605)	$\beta \cdot 10^2$	–0,190330(914)
$\eta_J \cdot 10^4$	–0,1162(195)	$\beta_K \cdot 10^7$	0,3831(928)
$\eta_K \cdot 10^4$	0,2489(201)	$\gamma \cdot 10^3$	–0,384342(973)
$\eta_{JK} \cdot 10^{12}$	6,234(104)	$\gamma_K \cdot 10^7$	0,3521(199)

Таблица 2. Резонансные параметры молекулы AsD_3 в см^{-1}

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$\tilde{\alpha}_J \cdot 10^2$	2,8548(192)	$\tilde{\beta} \cdot 10^3$	2,8968(108)	$\tilde{\kappa} \cdot 10^7$	–0,19221(574)
$\tilde{\alpha}_J \cdot 10^5$	–0,1832(312)	$\tilde{\beta}_K \cdot 10^6$	–0,2994(283)	$\tilde{\kappa}_J \cdot 10^9$	0,08785(995)
$\tilde{\alpha}_K \cdot 10^5$	0,770(106)	$\tilde{\beta}_{JK} \cdot 10^9$	–0,1051(103)	$\tilde{\kappa}_K \cdot 10^9$	2,2726(985)
$\tilde{\alpha}_{JK} \cdot 10^8$	–0,3273(987)	$\tilde{\beta}_{JK} \cdot 10^9$	0,5162(175)	$\tilde{\kappa}_{JK} \cdot 10^{11}$	–0,3532(287)
$\tilde{\alpha}_{KK} \cdot 10^8$	–0,922(101)	$\tilde{\gamma} \cdot 10^2$	0,272329(431)	$\tilde{\theta} \cdot 10^7$	0,1219(146)
$\tilde{\alpha}_{JK} \cdot 10^{11}$	1,212(106)	$\tilde{\gamma}_J \cdot 10^5$	–0,012783(397)	$\tilde{\theta}_J \cdot 10^{10}$	–0,1450(194)
$\tilde{\alpha}_{KK} \cdot 10^{11}$	0,894(136)	$\tilde{\gamma}_K \cdot 10^5$	–0,03176(266)	$\tilde{\theta}_K \cdot 10^{10}$	0,7856(994)
		$\tilde{\gamma}_{JK} \cdot 10^8$	0,11534(773)	$\tilde{\theta}_{JK} \cdot 10^{13}$	–1,300(139)
		$\tilde{\gamma}_{JK} \cdot 10^{11}$	–0,11966(626)		

ность — это редукция гамильтониана (см., например [14]). Другая состоит в том, что коэффициенты центробежного искажения не слишком сильно возбужденных колебательных состояний «нормальной» молекулы должны быть близки к значениям соответствующих параметров основного колебательного состояния. В третьих, по той же самой причине, физически имеет смысл варьировать некоторые параметры особым способом. А именно, процедура подгонки может быть организована таким образом, что одни и те же параметры разных

колебательных состояний изменялись одновременно и одинаково.

В нашем случае варьировались 26 параметров диагональных блоков. В то же время, наличие сильных и многочисленных резонансных взаимодействий различных типов приводит к необходимости принимать во внимание достаточно большое количество параметров резонансного взаимодействия. Как следствие, дополнительно были приняты во внимание 24 параметра резонансных взаимодействий. Параметры, полученные из решения обратной задачи, представлены в 3 и 4 колонках табл. 1 и 2 вместе с их 1σ -статистическими доверительными интервалами. Параметры диагональных блоков, приведенные без доверительных интервалов, были фиксированы в соответствии с вышесказанным. Колонка 2, табл. 1, показывает, для сравнения, значения вращательных параметров и параметров центробежного искажения основного колебательного состояния. Видно, что параметры всех трех колебательных состояний хорошо соотносятся между собой (табл. 1) и воспроизводят данные со средней точностью $\sim 0,00024 \text{ см}^{-1}$.

Как было упомянуто выше, присутствие сильного Кориолисова взаимодействия между состояниями (1000) и (0010) приводит к появлению в экспериментальном спектре многочисленных «запрещенных» переходов с правилами отбора, отличными от $\Delta K=0$ и $\Delta K=\pm 1$ для полос ν_1 и ν_3 , соответственно. Еще одно проявление сильного кориолисова взаимодействия состоит в присутствии видимых a_1/a_2 расщеплений не только для колебательно-вращательных состояний со значением квантового числа $K=1, 2$ и/или 3, но и для значений $K=4$ и 5.

Заключение

Спектр высокого разрешения молекулы AsD_3 был впервые зарегистрирован в области первого валентного обертона на Фурье-спектрометре с разрешением $0,0027 \text{ см}^{-1}$ и проанализирован с использованием эффективного вращательного гамильтониана, который учитывает резонансные взаимодействия типа Кориолиса, между состояниями (1000) и (0010). В результате были получены 50 спектроскопических параметров (26 диагональных и 24 резонансных). Они воспроизводят более 3300 экспериментально зарегистрированных линий поглощения со средней ошибкой $\sim 0,00024 \text{ см}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tokunaga A.T., Knacke R.F., Ridgway S.T., Wallace L. High-resolution spectra of Jupiter in 744–980 inverse centimeter spectral range // *Astrophys. J.* – 1979. – V. 232. – P. 603–615.
2. Noll K.S., Geballe T.R., Knacke R.F. Arsine in Saturn and Jupiter // *Astrophys. J.* – 1989. – V. 338. – P. 71–74.
3. Noll K.S., Larson H.P. The spectrum of Saturn from 1990 to 2230 см^{-1} . Abundances of AsH_3 , CH_3D , CO , GeH_4 , NH_3 and PH_3 // *ICARUS.* – 1990. – V. 89. – P. 168–189.
4. Lara L.-M., Bezard B., Griffith C.A., Lacy J.H., Owen T. High-resolution 10-micron spectroscopy of ammonia and phosphine lines on Jupiter // *ICARUS.* – 1998. – V. 131. – P. 317–333.
5. Ulenikov O.N., Yuhnik Yu.B., Bekhtereva E.S., Tyabaeva N.E., Bürger H., Jerzembeck W., Fusina L. High resolution Fourier transform spectrum of PD_3 in the region of the $2\nu_1$ and $\nu_1+\nu_3$ bands // *J. Mol. Spectrosc.* – 2003. – V. 221. – P. 250–260.
6. Cheng J.-X., Wang X.-G., Lin H., Zhu Q.-S. The high resolution spectrum of AsH_3 (400) local mode state: Symmetry reduction and rotational re-quantization // *Spectrochim. Acta A.* – 1998. – V. 54. – P. 1946–1960.

7. Blevins G.S., Jache A.W., Gordy W. Millimeter wave spectra of AsH₃ and AsD₃ // Phys. Rev. – 1955. – V. 97. – P. 684–692.
8. Helminger P., Beeson Jr E.L., Gordy W. Microwave spectra and molecular constants of arsine and stibine // Phys. Rev. A. – 1971. – V. 3. – P. 122–135.
9. McRae G.A., Gerry M.C.L., Wong M., Ozier I., Cohen E.A. Microwave spectra of deuterated arsines: distortion moment transitions of AsD₃, microwave spectra of AsH₂D and AsHD₂, and the structure of arsine // J. Mol. Spectrosc. – 1987. – V. 123. – P. 321–331.
10. McConaghie V.M., Nielsen H.H. A study of the high frequency fundamental bands in the spectrum of AsH₃ and AsD₃ // Phys. Rev. – 1949. – V. 75. – P. 633–642.
11. Bürger H., Jerzembeck W., Ruland H., Wirtz M. High resolution FTIR spectra of AsD₃ in the 20–1000 cm⁻¹ region. The ground, $\nu_3=1$ and $\nu_4=1$ states // Molec. Phys. – 2000. – V. 98. – № 9. – P. 589–597.
12. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Alanko S., Koivusaari M., Anttila R. High-resolution study of the 2 ν_5 hybrid band of the CHD₃ Molecule // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – V. 179. – P. 175–186.
13. Улеников О.Н. Обратные задачи молекулярной спектроскопии: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 1984. – 375 с.
14. Ulenikov O.N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. – 1986. – V. 119. – P. 144–157.

УДК 544.52

ФОТОЛИЗ СИСТЕМ АЗИД СЕРЕБРА – МЕДЬ

Э.П. Суровой, С.М. Сирик, Л.Н. Бугерко

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

E-mail: epsur@kemsu.ru

Масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования продуктов фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ в зависимости от интенсивности падающего света ($2,8 \cdot 10^{14} \dots 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) при $\lambda=365$ нм и времени экспонирования. Создание систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, предварительная обработка их светом $\lambda=365$ нм наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ приводит к расширению области спектральной чувствительности азидов серебра. Предложена модель фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$, включающая генерацию, рекомбинацию и перераспределение в контактном поле электрон-дырочных пар, формирование микрогетерогенных систем азидов серебра – серебро (продукт фотолиза) и образование азота. Показано, что диффузия подвижного иона серебра к нейтральному центру лимитирует процесс фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$. Рассчитаны удельная скорость, скорость и константа скорости фотолиза.

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–6]. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью [3, 4, 6], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел [1, 2, 4, 5]. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [7]. Относительно несложный состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фотолиза делают АТМ удобными модельными объектами исследований [8, 9]. Ранее [10] было установлено, что создание контактов азидов серебра с полупроводниками, наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов серебра, приводит к расширению области спектральной чувствительности.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Cu}$ до, в процессе и после предварительного разложения и выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения медью фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов серебра.

Объекты и методы исследования

Азид серебра марки А1 ($\text{AgN}_3(\text{A}_1)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0,2 н растворы дважды перекристаллизованного технического азидата натрия и нитрата серебра (марки хч) при pH 3, $T=293$ К. $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ прессовали в таблетки массой 150 мг при давлении $4 \cdot 10^3$ кгс·см⁻². Системы готовили: 1) перемешиванием дозированных количеств азидов серебра и меди (Cu) в сухом состоянии и в этиловом спирте, с последующей сушкой и прессованием таблеток при давлении $4 \cdot 10^3$ кгс·см⁻², 2) нанесением Cu на таблетки азидов серебра методом термического испарения при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па, используя вакуумный универсальный пост (ВУП-5М). Толщина слоев кадмия варьировалась в пределах 500...1500 Å. При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза (V_ϕ) и фототока (i_ϕ) пропускание света через Cu учитывалось.

Измерения кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ образцов проводили при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Па. В качестве датчика при измерении V_ϕ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота. Измерения i_ϕ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7–30 либо электрометр ТР-1501 [11]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после