

ОТОЖДЕСТВЛЕНИЕ РАСШИФРОВАННОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Г. В. КОВАЛЕНКО

(Представлена проф. В. А. Соколовым)

Спектр дуги между электродами из металлического кальция состоит из шести систем полос. Четыре слабые системы: в близкой ультрафиолетовой, голубой и две в фотографически инфракрасной областях — наиболее полно проанализированы в работах [1]—[5]. Системы представляют переходы между синглетными электронными состояниями и без сомнения принадлежат молекуле CaO . Так как структура двух систем полос в видимой области не была расшифрована, то эмиттером предложено было считать молекулу CaO [6]—[8], Ca_2 [4], [9] или CaC [9]. Было высказано еще мнение [10], что эти полосы принадлежат молекуле CaOH , но сразу же последовало доказательство ошибочности его [11].

Общий недостаток этих работ заключается в том, что авторы предлагают взять в качестве эмиттера ту или иную молекулу, не давая убедительного обоснования своему предложению.

В работе [12] проанализирована одна из интенсивных систем в видимой области — оранжевая система. Исследованная часть спектра (5900—6500 Å) содержит 71 полосу, сгруппированных в семь последовательностей. Колебательный квантовый анализ дал хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными нами и другими авторами [6]. Волновые числа уложились в схему кантов, сохраняя почти постоянной разность волновых чисел в соседних горизонтальных и вертикальных рядах, это говорит о том, что эта система принадлежит двухатомной молекуле. Мы предположили, что вероятным эмиттером является молекула CaO . Однако дальнейшее исследование поставило под сомнение наше предположение.

Необходимо подчеркнуть две очень важные, с нашей точки зрения, особенности зеленой и оранжевой систем полос:

1) в атмосфере воздуха, кислорода или водорода появляются одни и те же интенсивные системы полос,

2) последовательности оранжевой области расположены так близко друг к другу, что вся система полос занимает по шкале частот область $\sim 1370 \text{ см}^{-1}$ и там можно рассмотреть несколько последовательностей (впоследствии оказалось, что их 7), в то время как у молекулы CaO одна последовательность полос (в голубой области) занимает область $\sim 620 \text{ см}^{-1}$.

Расшифровка колебательной структуры для оранжевой системы позволила найти колебательные константы исследуемой (пока неизвестной)

молекулы, величины их приведены в табл. 1, для сравнения взяты колебательные константы для нормального состояния молекулы CaO, полученные другими авторами. О молекуле CaC сведений найти не удалось.

Таблица 1

Колебательные константы верхнего и нижнего состояний оранжевых полос исследуемой молекулы

	Конст.	Исследуемая молекула	CaO		
			по Герцбергу	Ландольту	Лагерквисту
Нижнее состояние	ω_e''	226.89	640	650	732.1
	ω_0''	220.74	5	6.6	4.8
	$\omega_e'' x_e''$	6.15			
Верхнее состояние	γ_{00}	16397.41			
	ω_e'	242.02			
	ω_0'	236.35			
	$\omega_e' x_e'$	5.67			

Обращает на себя внимание тот факт, что при почти совпадающих значениях величин $\omega_e'' x_e''$, колебательные константы у молекул CaO и исследуемой разнятся в несколько раз, почти в три раза меньше ω_e'' у исследуемой молекулы по сравнению с ω_e'' молекулы CaO.

Здесь необходимо привести табличные [13] данные о соотношении $\omega_e'' x_e''$ и ω_e'' у некоторых молекул, которые, по нашему мнению, проливают свет на природу исследуемой молекулы. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Колебательные константы нормальных электронных состояний некоторых двухатомных молекул

Молекула	Нормальн. состояние	ω_e'' (см ⁻¹)	$\omega_e'' x_e''$ (см ⁻¹)
Cu ₂	$1\Sigma_g^+$	154.0	4.0
CuO	2Σ	318.60	4.4
CuCl		417.02	1.64
Pb ₂		256.5	2.96
PbO	1Σ	721.8	3.70
PbCl		303.9	0.88

Оказалось, что для всех без исключения молекул, образованных из одинаковых атомов, колебательные частоты малы по сравнению с колебательными частотами окисей, а ангармоничности почти совпадают (как правило, у окисей $\omega_e'' x_e''$ чуть больше). Вероятно, и молекулы CaO и

Ca_2 должны подчиниться этой закономерности. Таким образом, складывается мнение, что в рассматриваемом случае эмиттером является молекула Ca_2 . Постараемся это доказать.

В предыдущей статье [14], посвященной вопросу о методе расшифровки колебательной структуры полос, описана интересная зависимость колебательных констант ω_e'' от массы молекул M . В этой работе используются возможности кривых, построенных в координатах ω_e'' и M .

На рис. 1 представлен ряд таких зависимостей. Молекулы, полученные сочетанием атомов I группы элементов между собой, образуют кривую, расположенную ниже, чем кривая для молекул, образованных сочетанием одного из атомов I группы периодической системы Менделеева и VII группы (группой галогенов). Все кривые имеют одинаковый профиль в границах сочетания элементов I группы между собой или I и VII групп. Заметим, что молекулы, составленные из одинаковых атомов, лежат на сгипе нижней кривой, с ростом массы молекул кривые сдвигаются вправо по оси M , и расстояние между кривыми для последующих молекул (по группам системы) уменьшается.

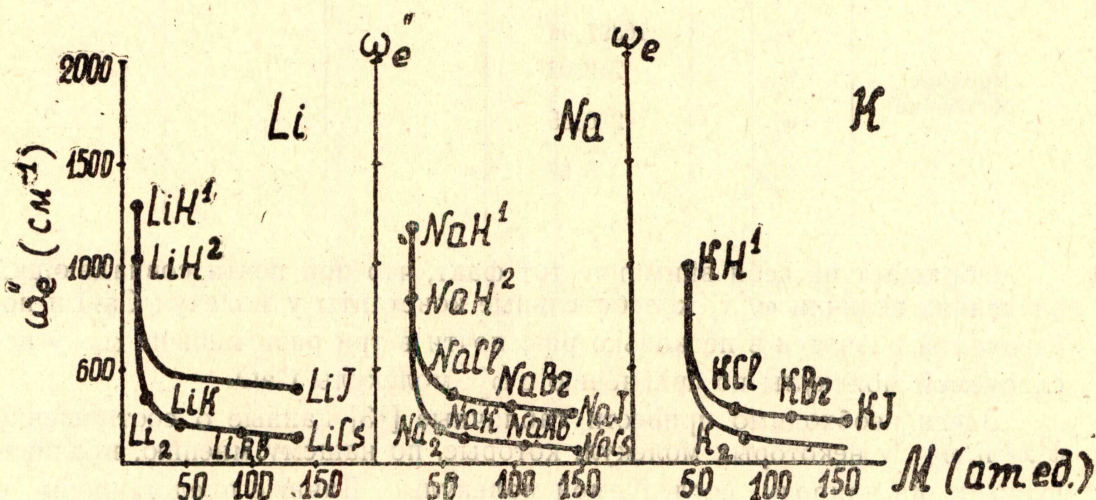


Рис. 1. Колебательные константы молекул, как функции их молекулярного веса

По аналогии строим кривую для молекул, образованных атомом Ca с группой галогенов (рис. 2) (для элементов II группы профиль кривых свой), смещаем кривую вниз и видим, что точка с координатами $\omega_e'' = 227 \text{ см}^{-1}$ (колебательная частота исследуемой молекулы) и $M = 80$ (вес молекулы Ca_2) лежит на сгипе кривой.

Таким образом, эмиттером полос в оранжевой области является молекула Ca_2 , полосы есть результат электронно-колебательного перехода в нормальное состояние, вероятно, $\Sigma - \Sigma$ перехода. Молекула CaO как эмиттер отпадает, что касается молекулы CaS , то масса ее почти в два раза меньше массы молекулы Ca_2 и, следовательно, ее колебательная частота не может быть равной $\omega_e'' = 227 \text{ см}^{-1}$.

Не исключено, что молекула CaO имеет свою грубую структуру в видимой области, подтверждением этого является чрезвычайная насыщенность области $5900-6500 \text{ Å}$ очень слабыми размытыми полосами, учесть которые и расшифровать поэтому практически невозможно. Р. Пирс и А. Гейдон [6] приводят в своей работе полосы, имеющие другое, красное оттенение, в то время как полосы Ca_2 имеют фиолетовое оттенение. Нам не удалось рассмотреть полосы с красным оттенением.

В заключение отметим, что экспериментально полученные кривые (рис. 1) открывают ряд возможностей для исследования спектров 2-х атомных молекул, хотя сразу же ставят ряд вопросов таких, как вопрос о причине: 1) сближение кривых, 2) резкого уменьшения колебательной константы для молекул, состоящих из одинаковых атомов и т. д.

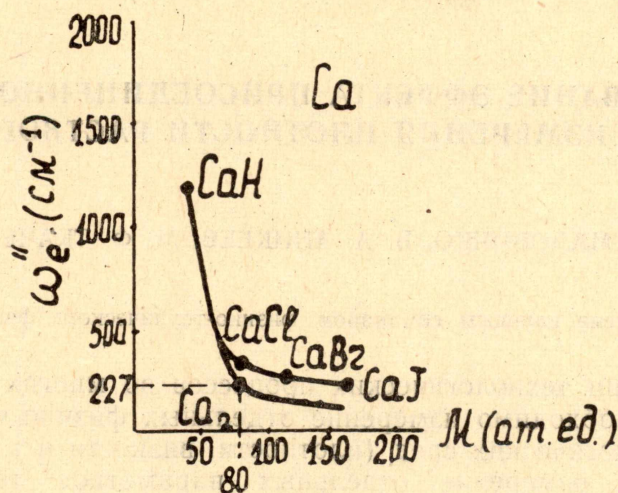


Рис. 2. Зависимость колебательной частоты ω_e от молекулярного веса M для молекул с атомом Ca

Система зеленых полос занимает спектральную область почти в два раза меньшую, чем система оранжевых полос, можно рассмотреть несколько перекрывающихся последовательностей полос, схожих с последовательностями в оранжевой области. Возможно, и эта система принадлежит молекуле Ca_2 , для доказательства необходимо расшифровать ее структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hultin, M. Lagerqvist, A. 1951, Ark. Fys, 2, 333.
2. Lagerqvist, A. 1954, Ark. Phys., 8, 83.
3. Brodersen, P. H. 1932, Z. Physik, 79, 613.
4. Mahanti, P. C., 1932, Phys. Rev., 42, 609.
5. Brodersen, P. H. 1937, Z. Physik, 104, 135.
6. Р. Пирси А. Гейдон. «Отождествление молекулярных спектров», 1949.
7. Lagerqvist, A. 1954, Ark. Phys., 8, 33.
8. Lejeune, T. M., Rosen, B. 1945, Bull. Soc. roy. Sci Liege, p. 318.
9. King, A. S. Astrophys. Tourn., 27, 353 (1908).
10. Tames, C. G., Sugden, T. M. 1955, Nature, Lond. 175, 333.
11. Gaydon, A. G. Proc. Roy. Soc., A231, 437 (№ 1187), 1955.
12. Г. В. Коваленок, В. А. Соколов. Труды симпозиума по спектроскопии. Известия СО АН СССР, серия химическая, вып. 4, 1966.
13. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, 1949.
14. Г. В. Коваленок. Статья «К вопросу о методе расшифровки колебательной структуры электронных переходов двухатомных молекул» (в этом сборнике).