

П. И. ДОБРОНРАВИН

**О ВОЗМОЖНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НОВОЙ СИСТЕМЫ ПОЛОС TiO
В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 28 X 1937)

Как известно ^(1,2,3), спектр молекулы TiO состоит из трех систем полос: зелено-голубой (α), соответствующей переходу $^3\Pi-^3\Pi$, частоты голов которой представляются формулой:

$$\nu_{(\text{см}^{-1})} = \left. \begin{array}{l} 19434.48 \\ 432.58 \\ 423.75 \end{array} \right\} + \left[837.86 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 4.546 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[1008.12 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 4.519 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right],$$

красно-инфракрасной (γ), соответствующей переходу $^3\Sigma-^3\Pi$, представляемой формулой:

$$\nu = \left. \begin{array}{l} 14242.6 \\ 175.9 \\ 101.3 \end{array} \right\} + \left[866.24 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 3.82 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[1009.07 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 4.75 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right],$$

и желто-оранжевой (β), подробный анализ которой еще не выполнен. Нижний уровень $^3\Pi$, общий для систем α и γ , считается нормальным уровнем молекулы.

Исследованием была охвачена область спектра до 8000 Å. К. Wurm и Н. J. Meister ⁽⁴⁾ опубликовали длины волн голов полос TiO, найденных ими в области спектра 8000—12000 Å. Часть полос принадлежит к известной системе, другие образуют, возможно, новую систему.

Авторы не дают анализа структуры этой системы, указывая только, что новые полосы повидимому являются одиночными. Выполненный мной анализ опубликованного ими материала дает основание думать, что часть новых полос принадлежит к новой системе, имеющей общий нижний уровень с системами α и γ .

Всего опубликовано 36 длин волн голов неидентифицированных полос. Повидимому 3 из них принадлежат к системе γ ; 5 имеют отклонение в сторону коротких волн, противоположное наблюдаемому в известных полосах TiO.

9 голов полос удалось уложить в схему, в которой разности между колебательными уровнями нижнего состояния были близки к тем же разностям для нормального уровня молекулы TiO (табл. 1). Далее найдены

Таблица 1

ρ' \ ρ''	0	1	2	3	4	5	6	7
<i>a</i>	11284.2	10280.1						
<i>0b</i>		1004.1						
<i>c</i>		906.5						
<i>a</i>		11186.6	10187.1					
<i>1b</i>		999.5	10123.0					
<i>c</i>		905.6	902.0					
<i>a</i>		12092.2	11089.1	10099.5				
<i>2b</i>		1003.1	989.6					
<i>c</i>			891.8	9955.0				
<i>a</i>			11980.9		10011.6			
<i>3b</i>			(990 + 979.3)					
<i>c</i>			11843.7		9874.6		8962.1	
<i>a</i>								
<i>4b</i>					10830.9?	9853.7?	8896.0	
<i>c</i>					977.2	957.7		
<i>a</i>							Q?	
<i>5b</i>								
<i>c</i>								
<i>a</i>						11651.7		
<i>6b</i>								
<i>c</i>								
<i>a</i>								10591.3?
<i>7b</i>								
<i>c</i>								

3 полосы, частоты голов которых меньше частот уложенных в схему голов на величину, очень близкую к полному расщеплению нормального триплетного уровня, и одна голова с разностью, соответствующей разделению двух нижних подуровней нормального состояния.

Таблица 2

λ (Wurm и Meister)	ν наб.	ν выч.	$O-C$	ν', ν'' (δ)	Примечания
	см^{-1} (вакуум)				
8267.5	12092.2	12091.4	+0.8	(2,1) Rz	—
8344.3	11980.9	11982.4	-1.5	(3,2) Rz	8343.2 $\gamma(1,3)$ Qb^*
8441.0	11843.7	11842.6	+1.1	(3,2) Rc	—
8450.5	11830.4	11829.6	—	(3,2) Qc	—
8513.5	11742.8	—	—	—	8512.6 $\gamma(3,5)$ Qb^*
8558.5	11681.1	—	—	—	8558.6 } $\gamma(3,5)$ { Rc^{**}
8569.0	11666.8	—	—	—	8567.0 } $\gamma(3,5)$ { Qc^*
8580.1***	11651.7	11650.2	+1.5	(6,5) Ra	—
8623.9***	11579.1	—	—	—	—
8774.5	11393.5	—	—	—	Оттенено в сторону коротких волн
8819.3	11335.7	—	—	—	Оттенено в сторону коротких волн
8859.5	11284.2	11285.8	-1.6	(0,0) Ra	—
8869.5	11271.5	11272.8	—	(0,0) Qz	—
8936.8	11186.6	11188.6	-2.0	(1,1) Ra	8933.6 $\gamma(0,3)$ Qa^*
8947.0	11173.9	11175.6	—	(1,1) Qz	—
9015.4	11089.1	11090.4	-1.3	(2,2) Rz	9015.9 $\gamma(1,4)$ Ra^*
9230.3	10830.9	10827.5	+3.4	(4,4) $Rb?$	—
9252.5	10804.9	—	—	—	9254.5 $\gamma(3,6)$ Rb^*
9284.0	10768.3	—	—	—	—
9439.1	10591.3	10587.1	+4.2	(7,7) $Ra?$	9439.7 $\gamma(5,8)$ Rb^*
9486.0	10539.0	—	—	—	Оттенено в сторону коротких волн
9533.9	10486.0	—	—	—	Оттенено в сторону коротких волн
9652.4	10357.3	—	—	—	Оттенено в сторону коротких волн
9682.3	10325.3	—	—	—	—
9724.9	10280.1	10274.8	+5.3	(0,1) Ra	—
9813.6	10187.1	10187.6	-0.5	(1,2) Ra	—
9875.8	10123.0	10123.4	-0.4	(1,2) Rb	—
9898.8	10099.5	10099.6	-0.1	(2,3) Ra	—
9985.7	10011.6	11010.7	+0.9	(3,4) Ra	—
10024.9	9972.4	—	—	—	10022.1 $\gamma(1,5)$ Qc^*
10042.5	9955.0	9959.8	-4.8	(2,3) $Rc?$	—
10124.2	9874.6	9870.9	+3.7	(3,4) $Rc?$	—
10145.7	9853.7	9856.8	-3.1	(4,5) $Rb?$	—
10177.5	9822.9	9817.4	—	(5,6) $Qa?$	—
11030.0	9063.7	—	—	—	—
11091.0	9013.9	—	—	—	11087.5 $\gamma(2,7)$ Rb^*
11155.0	8962.1	8960.2	+1.9	(4,6) Ra	—
11238.0	8895.9	8896.0	-0.1	(4,6) Rb	—

* Длины волн вычислены по формуле F. Lowater (1. с.).

** По измерениям Wurm и Meister (1. с.) $\gamma(3,5)$ Rc имеет длину волны 8558.6, что практически совпадает с неизвестной полосой 8558.5. Однако на репродукции спектра (фиг. 1 в их работе) указатели голов 8558.5 и 8569.0 смещены в сторону длинных волн на 10Å очевидно ошибочно. Разделить две головы с разностью длин волн 0.1Å при примененной дисперсии 6Å на 1 мм едва ли возможно.

*** По измерениям P. W. Merrill в спектре R Hydrae (6).

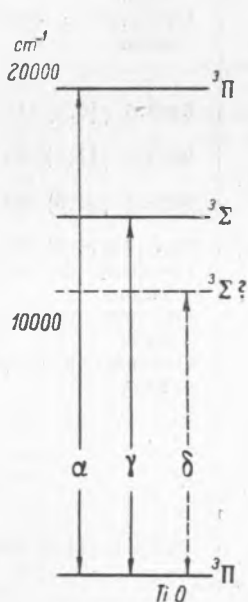
Расположение полос в схеме соответствует «узкой параболе» Франк-Кондона и очень сходно с расположением, наблюдаемым в системе γ . Часть полос имеет головы Q , частоты которых меньше частот голов R на 13 см^{-1} .

На основании табл. 1 можно предположить, что рассматриваемая система полос имеет триплетную структуру, но по каким-то неизвестным причинам наиболее сильные полосы, соответствующие переходу на нижний подуровень нормального состояния (a), менее сильны—соответствующие переходу на верхний подуровень (c) и слабы—соответствующие переходу на средний подуровень (b).

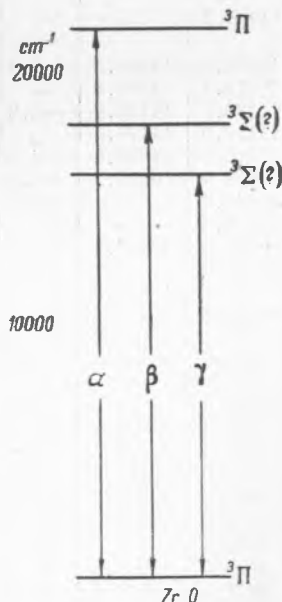
Решение по способу наименьших квадратов дает для новой системы формулу:

$$\nu = \left. \begin{array}{l} 11334.1 \\ 239.9 \\ 194.3 \end{array} \right\} + \left[924.70 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - 5.46 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[1021.07 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - 5.03 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right],$$

которой удастся приближенно представить 18 голов (+4 головы Q) (табл. 2; все эти головы включены также в табл. 1), хотя отдельные совпадения



Фиг. 1.



Фиг. 2.

несколько сомнительны. Разности $O-C$ («наблюдение минус вычисление») довольно велики, но трудно предполагать, что полученный результат представляет собой лишь случайную комбинацию чисел.

Выражение для колебательной энергии нижнего уровня не совпадает точно с выражением для нормального уровня, но настолько близко к нему, что трудно предполагать наличие какого-либо нового уровня, близкого к нормальному и с тем же триплетным расщеплением. Новая система полос должна соответствовать переходу (в излучении) ${}^3\Sigma-{}^3\Pi$, если не предполагать комбинации между триплетным нормальным уровнем и уровнем другой, одиночной, системы; такое предположение было бы мало правдоподобно.

Непонятно отсутствие полосы (1,0), которая теоретически должна иметь значительную интенсивность; полосами системы γ она не перекрывается. Трудно объяснить также большое значение $O-C$ для полосы (0,1) Ra , идентификация которой все же по видимому верна.

Хотя Wurm и Meister не дают оценки интенсивностей полос, в их статье приведены репродукции снимков, на которых видно, что наиболее сильные полосы 8859.5 (0,0); 8936.8 (1,1); 9015.4 (2,2), что и должно быть при том распределении полос по колебательным уровням, которое видно в табл. 1. Это может служить подтверждением правильности вывода.

Интересно сопоставить схему уровней молекул TiO и ZrO . Атом Ti вне замкнутых оболочек имеет два $3d$ электрона и $2-4s$, атом Zr два $4d$ электрона и $2-5s$, поэтому естественно ожидать, что при комбинировании этих атомов с атомом O получатся сходные уровни энергии молекул. Схема уровней молекулы TiO дана на фиг. 1; новый, предполагаемый мной уровень нанесен пунктиром, а новая система полос условно обозначена δ . Схема уровней молекулы ZrO (5) дана на фиг. 2. Как видим, расположение уровней действительно оказывается совершенно аналогичным, что также можно рассматривать как подтверждение данной здесь интерпретации новой системы.

Не считая интерпретации окончательной, можно рассматривать ее как «первое приближение» для дальнейшего исследования. Особое внимание нужно уделить выяснению причины различия величины колебательного кванта нижнего уровня по данным анализа новой системы и систем, известных ранее, которое может вызвать некоторое сомнение в правильности идентификации.

Главная астрономическая обсерватория, Пулково.
Академия Наук СССР.
Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
28 X 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Christy, Phys. Rev., **33**, 701 (1929). ² A. Christy, Aphys. J., **70**, 1 (1929). ³ F. Lowater, Proc. Phys. Soc., **41**, 557 (1929). ⁴ K. Wurm a. H. J. Meister, ZS. f. Aphys., **13**, 199 (1937). ⁵ F. Lowater, Proc. Phys. Soc., **44**, 51 (1932); L. W. Johnson, Phil. Mag., (7) **14**, 286 (1932). ⁶ P. W. Merrill, Aphys. J., **79**, 199 (1934).