

Ротационные спектры и изотопы.

A. Naas. Rotationsspektrum und Isotopie, Zeitschrift für Physik. 4, 68, 1921.

Двойное применение теории квантов к частоте излучаемого света и к импульсу вращения молекулы приводит, в случае вращающейся молекулы, к теории так называемых ротационных спектров, хорошо оправдывающейся на опыте. Можно различать три типа ротационных спектров: 1) случай вращающегося твердого диполя, например, молекула HCl и т. д. (чистый ротационный спектр). Теория приводит к следующей формуле для частот колебания этого спектра:

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 J} (\pm 2n - 1) \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, J — момент инерции молекулы, n — целое число. Подобные спектры наблюдаются в далекой инфракрасной части спектра; 2) случай нетвердого диполя, совершающего, кроме вращения, еще собственные колебания с частотой ν_0 (ротационно-колебательный спектр). Частоты колебаний линий этого спектра определяются такой формулой:

$$\nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 J} (\pm 2n - 1) \quad (2)$$

3) Если стать на точку зрения теории излучения Вольфа и предполагать, что излучение сопровождается „переходом“ электрона из одного „стационарного состояния“ в другое, то нужно считать возможным изменение момента инерции при „переходах“. Это воззрение приводит к такой формуле для ротационного спектра (полосатый спектр (Bandenspektrum)):

$$\nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2} \left\{ \frac{n^2}{J_1} - \frac{(n \mp 1)^2}{J_2} \right\} \quad (3)$$

J_1 и J_2 — значения момента инерции до и после перехода электрона. Все три случая ротационных спектров зависят, следовательно, от момента инерции молекулы. Последний в свою очередь находится в зависимости от масс атомов, составляющих молекулу. Если мы имеем, например, дело с биатомной молекулой, при чем массы их m_1 и m_2 , а расстояние между центрами тяжести a , то

$$J = a^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4)$$

Представим себе, что хотя бы у одного из атомов молекулы имеются изотопы (например, один). Имеются, следовательно, две модификации атомов первого типа с массами

$$m_1, m_1 + \mu$$

где μ небольшое сравнительно с m_1 число. Момент инерции молекулы, в которую входит атом, с массой $m_1 + \mu$ будет:

$$J' = a^2 \frac{(m_1 + \mu) m_2}{m_1 + \mu + m_2} \quad (5)$$

Отношение

$$\frac{J'}{J} = 1 + \alpha$$

где

$$\alpha = \frac{\mu n_2}{m_1(m_1 + m_2 + \mu)} \quad (6)$$

Наличие изотопии должно сказаться в том, что всякая линия ротационного спектра будет двойной (дублет). Расстояние между компонентами дублета для спектра (1) выразится так:

$$\Delta \nu = \alpha \nu \quad (7)$$

для спектров (2) и (3)

$$\Delta \nu = \alpha (\nu - \nu_0) \quad (8)$$

Если у обеих молекул имеются изотопы, то мы получим более сложную структуру каждого члена ротационного спектра, в зависимости от числа изотопов (триплет, квадруплет и т. д.).

Абсолютные значения $\Delta \nu$ должны быть очень небольшими, порядка $0,1 \text{ Å}^\circ$. Эта величина лежит однако в пределах наблюдения. Большие значения можно ожидать в инфракрасном спектре. Количественное изучение ротационных спектров началось очень недавно. Надежных материалов для проверки вышеприведенного следствия теории еще нет ¹⁾.

С. Васильев.

¹⁾ Работа Kratzer'a, появившаяся вскоре после реферируемой статьи, подтверждает предположения Наяс'а. Подробности будут приведены в следующем номере журнала.