

J	$\nu(P_J)$	$\nu(R_J)$	m
13	1934.8		-13
12	1948.0		-12
11	1961.0		-11
10	1973.9		-10
9	1986.5		-9
8	1999.0		-8
7	2011.2		-7
6	2023.3		-6
5	2035.2		-5
4	2046.8		-4
3	2058.3		-3
2	2069.5		-2
1	2080.5		-1
0		2101.8	1
1		2112.2	2
2		2122.2	3
3		2132.1	4
4		2141.7	5
5		2151.1	6
6		2160.2	7
7		2169.2	8
8		2177.8	9
9		2186.2	10
10		2194.3	11
11		2202.2	12
12		2209.8	13

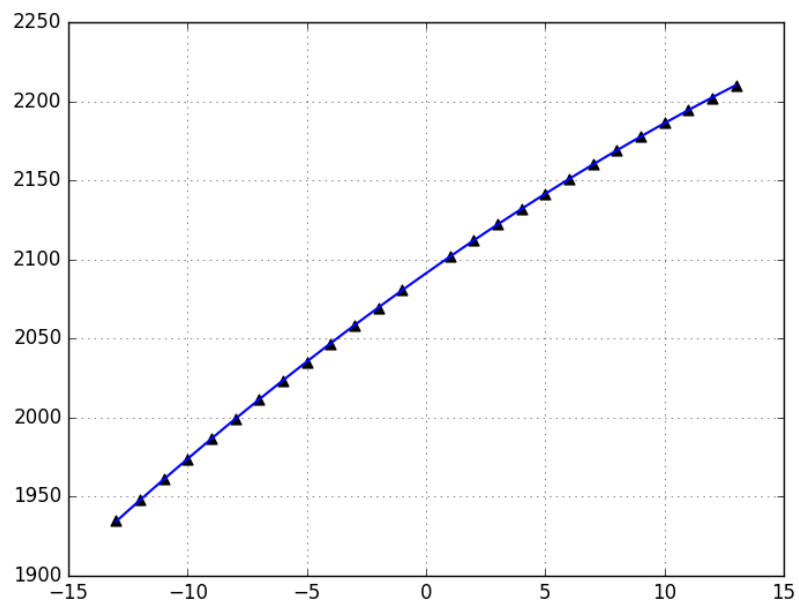


Рис. 1: Обработка результатов по ур. (I.2) полосы $0 \rightarrow 1$

J	$\nu(P_J)$	$\nu(R_J)$	m
11	3986.2		-11
10	4001.4		-10
9	4016.0		-9
8	4030.3		-8
7	4044.1		-7
6	4057.5		-6
5	4070.5		-5
4	4083.0		-4
3	4095.1		-3
2	4106.8		-2
1	4118.0		-1
0		4139.2	1
1		4149.0	2
2		4158.5	3
3		4167.4	4
4		4176.0	5
5		4184.0	6
6		4191.6	7
7		4198.8	8
8		4205.3	9
9		4211.4	10
10		4217.1	11

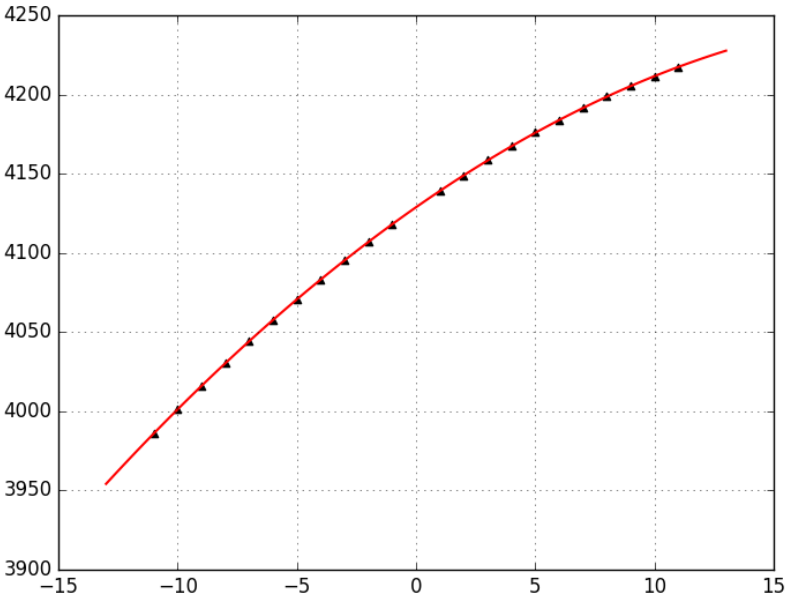


Рис. 2: Обработка результатов по ур. (I.2) полосы $0 \rightarrow 2$

1 Отнесение колебательного спектра

$$\begin{aligned}
\nu(1 \rightarrow 0) &= 2088.15 \text{ см}^{-1}, \nu(2 \rightarrow 0) = 4122.75 \text{ см}^{-1} \\
\nu(1 \rightarrow 0) &= \omega_e - 2\omega_e x_e \quad \omega_e = 3\nu(1 \rightarrow 0) - \nu(2 \rightarrow 0) = 2141.70 \text{ см}^{-1} \\
\nu(2 \rightarrow 0) &= 2\omega_e - 6\omega_e x_e \quad \Rightarrow \quad \omega_e x_e = \frac{1}{2} (2\nu(1 \rightarrow 0) - \nu(2 \rightarrow 0)) = 26.775 \text{ см}^{-1} \\
v_{max} + \frac{1}{2} &= \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} \quad \Rightarrow \quad v_{max} = 39 \\
D_e = E_{v_{max}} &= \omega_e \left(v_{max} + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v_{max} + \frac{1}{2} \right)^2 = 42821.46 \text{ см}^{-1} = 5.309 \text{ эВ}
\end{aligned}$$

2 Анализ вращательной структуры колебательных полос

В приближении жесткого ротатора:

$$\begin{aligned}
\nu_P(\nu', \nu'', J) &= E'(\nu', J-1) - E''(\nu'', J) \approx \nu_{\nu', \nu''} - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \\
\nu_R(\nu', \nu'', J) &= E'(\nu', J+1) - E''(\nu'', J) \approx \nu_{\nu', \nu''} + (B' + B'')(J+1) + (B' - B'')(J+1)^2 \\
\nu(\nu', \nu'', J) &= \nu_{\nu', \nu''} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 = \nu_{\nu', \nu''} + c_1 m + c_2 m^2 \\
B' &= \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \\
B'' &= \frac{1}{2}(c_1 - c_2)
\end{aligned}$$

С учетом центробежного искажения:

$$\begin{aligned}
E_{\nu, J} &= E_{vib} + B_v(J(J+1)) - D_v[J(J+1)]^2 \\
\nu(\nu', \nu'', J) &= \nu_{\nu', \nu''} + (B' + B'')m + (B' - B'' - D' + D'')m^2 - 2(D' + D'')m^3 - (D' - D'')m^4 = \\
&= \nu_{\nu', \nu''} + c_1 m + c_2 m^2 + c_3 m^3 + c_4 m^4 \\
D' &= -\frac{1}{2}c_4 - \frac{1}{4}c_3 \\
D'' &= \frac{1}{2}c_4 - \frac{1}{4}c_3 \\
B' &= \frac{1}{2}(c_1 + c_2 - c_4) \\
B'' &= \frac{1}{2}(c_1 - c_2 + c_4)
\end{aligned}$$

	Ур. (I.3)	Ур. (I.4)	Лит. данные
$\nu_{01} \text{ (см}^{-1}\text{)}$	2091.26	2091.27	2090.7980
$\nu_{02} \text{ (см}^{-1}\text{)}$	4128.82	4128.80	4127.2309
$\omega_e \text{ (см}^{-1}\text{)}$	2144.96	2145.01	2145.1630
$\omega_e x_e \text{ (см}^{-1}\text{)}$	26.85	26.87	27.18252
v_{max}	39	39	
$D_e \text{ (эВ)}$	5.311	5.307	4.4855
$B' (\nu' = 1) \text{ (см}^{-1}\text{)}$	5.249	5.278	5.279816
$B' (\nu' = 2) \text{ (см}^{-1}\text{)}$	5.163	5.171	5.168106
$B'' (\nu'' = 0) \text{ (см}^{-1}\text{)}$	5.361, 5.386	5.391, 5.395	5.392261
$B_e \text{ (см}^{-1}\text{)}$	5.417	5.447	5.448794
$D_e \text{ (см}^{-1}\text{)}$		$1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$
$R_e \text{ (А)}$	1.278	1.275	1.274581

3 Построение потенциала Морзе

$$\begin{aligned}
 V_{Morse}(R) &= D_e (1 - \exp(-\beta(R - R_e)))^2 \\
 E_v &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\
 \frac{dE_v}{dv}(v_{max}) &= 0 \quad \Rightarrow \quad v_{max} + \frac{1}{2} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} \\
 D_e = E_{v_{max}} &= \omega_e \left(v_{max} + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v_{max} + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \\
 \beta &= 0.2435576 \sqrt{\mu \omega_e x_e} = 1.7416 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

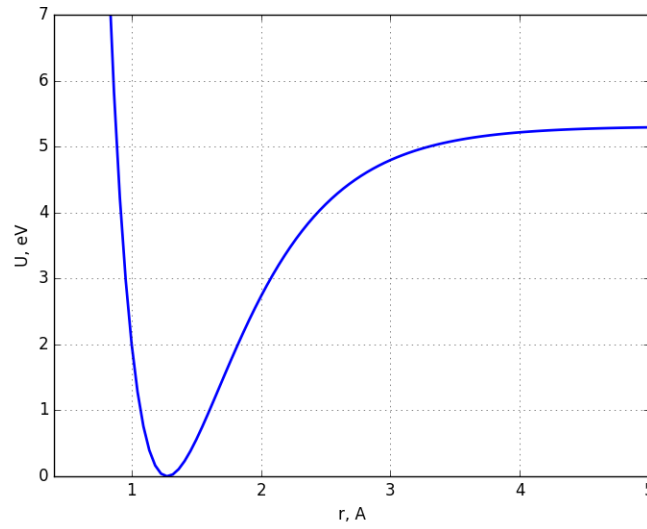


Рис. 3: График функции потенциальной энергии

4 Распределение интенсивностей во вращательной структуре

$$\begin{aligned}
 \frac{N_J}{N_0} &= (2J + 1) \exp\left(-\frac{BchJ(J+1)}{kT}\right) \\
 \frac{1}{N_0} \frac{dN_J}{dJ} &= 0 \quad \Rightarrow \quad J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

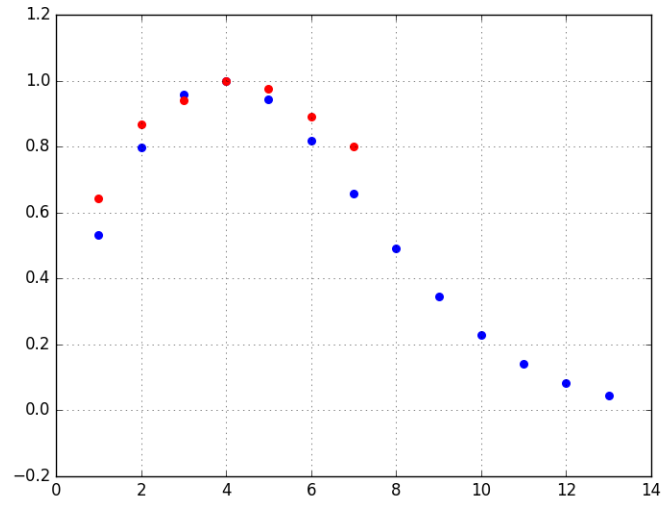


Рис. 4: Относительная заселенность уровней (синий);
относительная интенсивность переходов в экспериментальном спектре (красный)

5 Расчет колебательно-вращательных переходов изотопозамещенной молекулы

	Переход	ν (расч.)	ν (эксп.)
Молекула HCl	$7 \rightarrow 6$	2721.18	2727.7796
$\rho = 0.7172$	$6 \rightarrow 5$	2747.34	2752.0353
ω_e (расч.) = 2990.728 см^{-1}	$5 \rightarrow 4$	2772.63	2775.7609
ω_e (эксп.) = 2990.9460 см^{-1}	$4 \rightarrow 3$	2797.06	2798.9432
$\omega_e x_e$ (расч.) = 52.199 см^{-1}	$3 \rightarrow 2$	2820.63	2821.5691
$\omega_e x_e$ (эксп.) = 52.8186 см^{-1}	$2 \rightarrow 1$	2843.33	2843.6254
B_e (расч.) = 10.593 см^{-1}	$1 \rightarrow 0$	2865.16	2865.0991
B_e (эксп.) = 10.5934 см^{-1}	$0 \rightarrow 1$	2906.24	2906.2479
B' (расч.) = 10.053 см^{-1}	$1 \rightarrow 2$	2955.20	2925.8977
B' (эксп.) = 10.136223 см^{-1}	$2 \rightarrow 3$	2943.86	2944.9146
B'' (расч.) = 10.458 см^{-1}	$3 \rightarrow 4$	2961.37	2963.2864
B'' (эксп.) = 10.440254 см^{-1}	$4 \rightarrow 5$	2978.02	2981.0013
	$5 \rightarrow 6$	2993.80	2998.0473
	$6 \rightarrow 7$	3008.72	3014.4130
	$7 \rightarrow 8$	3022.77	3030.0870

6 Литература

1. Rank, D. H., Eastman, D. P., Rao, B. S., Wiggins, T. A. (1962). Rotational and vibrational constants of the HCl^{35} and DCl^{35} molecules. J. of the Opt. Soc. of Am., 52, 1.