

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ГАЗОВ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА *)

И. А. Бажулин

Основным направлением молекулярной спектроскопии оптической лаборатории, которой руководил Г. С. Ландсберг, являлось исследование колебательных спектров, т. е. спектров инфракрасного поглощения и спектров комбинационного рассеяния света.

В течение ряда лет лаборатория вела исследование спектров индивидуальных молекул. Были разработаны фотографические и фотоэлектрические методы определения основных параметров линий комбинационного рассеяния света, а именно — интенсивности в максимуме линии, интегральной интенсивности, ширины линии и др. Особенно следует выделить работы по исследованию ширины линий — параметр, который до наших работ почти не изучался¹.

Между тем вопрос этот представляет как теоретический, так и практический интерес. Изучение формы и ширины линий комбинационного рассеяния могло бы пролить свет на характер процессов, обуславливающих затухание собственных колебаний молекул. Изменение формы линий при изменении агрегатного состояния служило бы более тонким методом обнаружения межмолекулярных взаимодействий ван-дер-ваальсовского типа. В течение ряда лет много времени в лаборатории было посвящено изучению этого важного параметра. М. М. Сущинским было показано, что знание ширины линий имеет существенное значение при определении истинной интенсивности линий, в частности, при проведении количественного молекулярного анализа по спектрам комбинационного рассеяния. Х. Е. Стериним² была разработана интерферометрическая методика для исследования ширины и формы линий комбинационного рассеяния. Более детальному изучению им были подвергнуты линии бензола $\Delta\nu = 992 \text{ см}^{-1}$ и циклогексана $\Delta\nu = 802 \text{ см}^{-1}$. Они наиболее яркие и принадлежат к полносимметричным колебаниям молекулы. Были проведены исследования этих же линий в парах.

Основные экспериментальные результаты исследований следующие: 1) Контур изученных линий дисперсионный; 2) ширина линий около 2 см^{-1} ; 3) при переходе от жидкости к пару ширина линий практически не меняется.

Последнее свидетельствует о слабой зависимости изучаемых линий от межмолекулярных процессов, в частности от соударений. Поэтому влияние соударений, равно как и других возможных причин уширения, заслуживало подробного обсуждения.

*) Доклад на заседании ученого совета ФИАН СССР 12 февраля 1962 г., посвященном памяти Г. С. Ландсберга.

Проведенный Стериним анализ причин уширения комбинационных линий показывает, что уширение вследствие соударений $\delta\nu_c$ по Лоренцу дает для бензола $0,6 \text{ см}^{-1}$, для циклогексана — $0,5 \text{ см}^{-1}$. Уширение, обусловленное эффектом Доплера, дает соответственно для бензола и циклогексана $\delta\nu_d = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ и $\delta\nu_d = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, т. е. 2%. Влияние ангармоничности также невелико.

Х. Е. Стериним было рассмотрено также влияние ротационного уширения на контур. Тщательный анализ показал, что контур и ширина изученных линий характеризуют в основном изотропную часть рассеяния, соответствующую полносимметричным колебаниям молекул бензола и циклогексана; роль ротационного уширения в данном случае невелика.

Таким образом, ни одна из рассмотренных причин не может объяснить измеренную ширину изученных линий. Можно было бы предположить, что эта ширина характеризует среднюю продолжительность жизни инфракрасного колебания, порядок которой равен 10^{-11} сек . Такое допущение согласуется с дисперсионным контуром линии и с неизменностью ширины при переходе от жидкости к газу, но, с другой стороны, эта оценка приводит к серьезным затруднениям. Во-первых, обычные радиационные потери должны были бы давать для инфракрасных колебаний гораздо большую продолжительность жизни, особенно если учесть полносимметричность колебаний изученных линий. Такую малую продолжительность жизни (10^{-11} сек) трудно увязать также и с явлением обмена энергией между колебательными и другими степенями свободы, среднее время которого составляет $10^{-5} - 10^{-7} \text{ сек}$.

И. И. Собельманом³ было обращено внимание на следующее: общие закономерности уширения линии комбинационного рассеяния те же, что и для линии эмиссии (собственное затухание, радиационное и ударное, смещение частоты вследствие влияния внешних полей и Доплер-эффект одинаковы). Специфика — сложность молекулярного спектра и особенность, связанная с вращением молекулы.

Наиболее удобными объектами исследования, которые могут дать сведения о ширине отдельной компоненты, с этой точки зрения являются Q -ветви основных полносимметричных колебаний симметричных волчков, лишенные ротационной структуры, а также Q -ветви симметричных двухатомных молекул. Однако в обоих случаях совпадение отдельных компонент Q -ветви имеет место лишь в первом приближении. Расщепление Q -ветви, вызванное взаимодействием колебания и вращения, приводит к уширению линии, как правило, значительно большему, чем эффекты межмолекулярного взаимодействия при давлениях $1 \div 2 \text{ ат}$.

Зная коэффициенты взаимодействия колебания и вращения, можно было бы оценить уширение для бензола и циклогексана. К сожалению, этих данных нет и возможна лишь грубая оценка. Такая оценка была произведена и дала удовлетворительные результаты. Этим можно объяснить, по порядку величины, уширение, которое наблюдал Стерин, но это заставило значительно глубже подойти к проблеме, в частности исследовать более подробно поведение вращательных и колебательных спектров при изменении давления. Поэтому представляют значительный интерес исследования простых бездипольных молекул с хорошо известной структурой и точно измеренными молекулярными постоянными. С этой точки зрения рационально начать исследования с газов при средних давлениях; кинетика движения газов известна, и это облегчает интерпретацию результатов. Эффект межмолекулярного взаимодействия в этом случае невелик, а, как известно, контур линии более всего реагирует на него. Исследование контуров линий при наличии теории ударного уширения позволяет найти

эффективные оптические поперечники столкновения, определяющие уширение линий комбинационного рассеяния.

Наши сведения о ширине ротационных компонент слагаются из данных спектров поглощения в инфракрасной и микроволновой областях и из данных спектров комбинационного рассеяния света. Наиболее подробно и систематически исследовано уширение микроволновых спектров. Благодаря высокой разрешающей способности и малой величине аппаратных искажений радиоспектроскопический метод оказался весьма эффективным и плодотворным. Однако его возможности ограничены: он охватывает, за малым исключением (исключение составляют лишь молекулы типа кислорода, обладающие магнитным поглощением), только дипольные молекулы и улавливают лишь самые низкие частоты. В этом отношении возможности оптических методов, не связанных подобными ограничениями, значительно шире. Об уширении спектров бездипольных молекул известно совсем немного. Остается неясным, какими взаимодействиями оно определяется, в какой степени сказывается влияние мультипольных моментов, например квадрупольного момента, на ширину вращательных линий?

Не вызывает сомнения, что эти исследования представляют большой научный интерес. В этом отношении метод комбинационного рассеяния для решения этих проблем является весьма эффективным. Существенно, что метод в равной степени применим как к дипольным, так и бездипольным молекулам. Эти возможности для спектроскопии газовой фазы далеко еще не использованы. Правда, регистрация комбинационных спектров газов чрезвычайно слабым по интенсивности связана со значительными экспериментальными трудностями. Однако эти трудности в настоящее время преодолены, и открывается возможность регистрации спектров с помощью обычных фотоэлектрических приемников излучения.

Для исследования применялась как фотографическая, так и фотоэлектрическая методика. Для ряда газов исследования велись в интервале от 1 до 120 *атм*.

Исследования в газах от 1 до 10 *атм* проводились фотоэлектрическим методом Ю. А. Лазаревым⁴. Им была собрана установка, позволяющая фотоэлектрически регистрировать спектр и измерять интенсивности, ширины и контуры вращательных и колебательных линий комбинационного рассеяния паров и газов в указанной области давлений в интервале температур 30—250° С.

Основные узлы установки: 1) спектрометр ДФС-4 с плоской отражательной решеткой 1200 *штр/мм*, линейная дисперсия 6,4 Å/*мм* и относит. отверстие 1 : 10; 2) зеркальная газовая кювета многократного отражения длиной 600 *мм* и диаметром 40 *мм* и два фокусирующих конденсатора; 3) две ртутные лампы низкого давления с охлажденным разрядом, длиной 600 *мм*; 4) экранирующий кожух, наполненный изнутри MgO. Зеркала кюветы диэлектрические, с коэффициентом отражения в области 4000—5000 Å не ниже 95%. В некоторых опытах использованы алюминированные зеркала. Рабочий ток через лампы не превышал 25 *а*. Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-17, специально отобранный по наилучшему отношению сигнал/шум.

Запись вращательных спектров газов производилась со спектральными щелями порядка 0,5—0,6 *см*⁻¹, колебательных (*Q*-ветви)—0,3—1,5 *см*⁻¹, вращательно-колебательных (*O*, *P*, *R*, *S*-ветви)—2—3 *см*⁻¹. Входная и выходная щели одинаковы. Полуширина аппаратной функции, измеренная при щелях 0,1 *см*⁻¹, вместе с возбуждающей составляет 0,5—0,7 *см*⁻¹ (в зависимости от длины волны). Высота щели 15 *мм*. Скорость сканирования 3,5 *см*^{-1/мин}. Обработка контуров и нахождение истинных ширин для изолированных линий производились обычным способом с использованием

функций Фойгта. Для перекрывающих линий применялся специальный метод.

Исследования в области давлений от 10 до 200 ат проводились Г. В. Михайловым⁵ фотографическим методом. Им был сконструирован специальный осветитель (рис. 1). Три лампы ПРК-2, окруженные охлаждающим фильтром с проточной водой, расположены параллельно рассеивающему объему и освещают его через цилиндрические линзы из органического стекла. Линзы, вставленные на «горячей» посадке, одновременно служат уплотнениями окон освещения. Внутри рассеивающего объема размещена система многократного отражения. Конденсор двухлинзовый, передняя щель зеркальной системы отображалась на щель спектрографа, а задние зеркала — на коллиматор. Спектры комбинационного рассеяния возбуждались линиями ртути 4047 и 4358 Å и регистрировались на спектрографе НИЕТ В-III с линейной дисперсией,

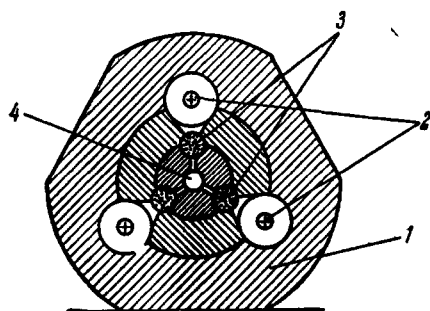


Рис. 1. Схема осветителя высокого давления.

1 — Корпус; 2 — лампы освещения с водяными фильтрами; 3 — цилиндрические линзы; 4 — рассеивающий объем.

в области 4047 Å, равной $22,7 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$, а в области 4358 Å — $36,2 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$. Времена экспозиций колебались от 3 до 40 час. Спектрограф термостатирован. Суммарная ширина линии возбуждения, щели и аппаратной функции спектрографа и фотослоя ($1,5 \text{ см}^{-1}$) последующей обработкой



Рис. 2 Вращательный спектр комбинационного рассеяния газообразного кислорода при давлении 3 ат. Стрелками отмечены «дұхи» решетки.

исключалась из результатов измерений. На рис. 2 приведен вращательный спектр газообразного кислорода при давлении 3 ат, записанный фотоэлектрическим методом.

Объектами исследования служили простые бездипольные молекулы: H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , C_2H_2 и CH_4 и слабодипольная молекула CO в чистом виде и в смеси с инертными газами (Ar , He , CH_4). Все газы тщательно очищались.

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Наиболее полно нами исследован кислород. Исследована зависимость ширины вращательных спектров от давления в интервале от 1 до 125 ат, $T = 300^\circ \text{K}$.

У кислорода наиболее простой вращательный спектр. Вращательные полосы соответствуют переходам $\Delta v = 0$, $\Delta J = \pm 2$. Расстояние между линиями $11,5 \text{ см}^{-1}$. Спектр O_2 состоит из O - и S -ветвей вращательной полосы, расположенных по обе стороны линии возбуждения. Линии вращательной полосы наблюдаются вплоть до компонент, соответствующих переходам с $J = 25$ в O -ветви и с $J = 35$ в S -ветви. Распределение интенсивности

в полосе является типичным тепловым. При давлениях выше 75 *ат* линии сливаются в сплошную полосу со слабыми максимумами.

Основные обнаруженные закономерности следующие:

а) Частота с точностью $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$ совпадает с расчетами по модели нежесткого ротатора; б) линии имеют дисперсионную форму

$$I(\omega) = \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2},$$

ширина их γ линейно зависит от давления 1 ÷ 125 *ат*; в) во всем интервале давлений γ не зависит от J ; г) при определенном давлении для всех J уширение одинаково.

На рис. 3 приведена зависимость ширины вращательных линий от давления. Основная причина наблюдаемого уширения является уширение из-за соударений молекул. На это указывает отсутствие остаточной ширины при экстраполяции. Дисперсионная форма и линейная зависимость от давления позволяют применить теорию ударного уширения. Из ударной теории⁶ ширина γ определяется соотношением

$$\gamma = 0,5 \frac{pd^2}{\sqrt{\mu T}},$$

где p — давление газа (в *ат*), d — эффективный оптический поперечник столкновения (в Å), μ — молекулярный вес, T — температура (γ выражено в см^{-1}). Используя γ/p , из графика легко получить величину эффективного оптического поперечника столкновения. В табл. I приведены значения оптических поперечников для O_2 , полученные различными авторами. Как видно из таблицы, наши значения находятся в хорошем согласии с данными, полученными по поглощению в микроволновом диапазоне при давлениях 1–8 *мм* Hg⁷.

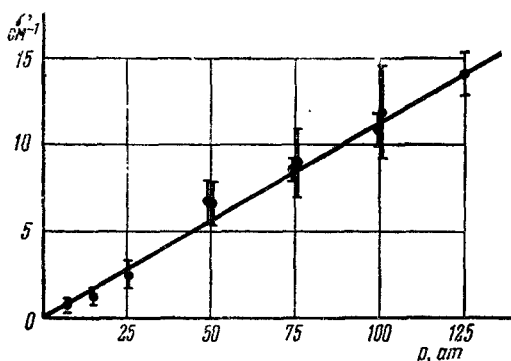


Рис. 3. Зависимость ширины линий вращательного спектра кислорода от давления.

Таблица I

Экспериментальные данные по оптическим поперечникам O_2

Кем измерено	Г. В. Михайлов	Ю. А. Лазарев	Андерсон и др.
Метод	Комбинационное рассеяние		Микроволн. поглощение
Область давлений	7–125 <i>ат</i>	1–10 <i>ат</i>	1–8 <i>мм</i>
d (в Å)	4,43 Å	4,2 Å	4,35 Å
Газокинетический диаметр 3,6 Å			

В табл. II приведены значения оптических поперечников, полученные из вращательных спектров для ряда других газов при низких давлениях; кроме того, в таблице приведены данные и для смесей. Как видно из приведенных данных, наибольшее отклонение оптического поперечника от газокинетического наблюдается для CO_2 и H_2 . Вероятность передачи энергии у водорода от поступательной степени свободы к вращательной весьма мала⁸. В настоящее время, как уже отмечалось, для бездипольных и слабодипольных молекул еще отсутствует должная ясность, какими взаимодей-

Таблица II

а) Оптические поперечники (в Å), полученные из вращательных спектров, $T=300^\circ\text{K}$

	O ₂	O ₂ +Ar	O ₂ +He	N ₂	N ₂ +Ar	CO ₂	CO ₂ + +Ar	H ₂	CO	C ₂ H ₂
Наши данные	4,2	3,9	2,2	4,1	3,8	7,1	6	<1	4,7	8,1
Андерсон и др.	4,35	3,57	—	—	—	—	—	—	—	—

б) Газокинетические поперечники соударений (в Å)

O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	Ar	He	CH ₄	C ₂ H ₂	CO
3,6	2,7	3,7	4,5	3,6	2,1	4,1	4,8	3,7

ствиями определяется уширение вращательных линий, в какой мере сказывается на ширине влияние мультипольных моментов, в частности квадрупольного момента.

Исходя из соотношения теории Андерсона⁹, Ю. А. Лазаревым были произведены расчеты оптических поперечников для исследованных молекул. Из сопоставления экспериментальных и теоретических данных сделан вывод о взаимодействиях, определяющих уширение вращательных линий. Так, например, для кислорода уширяющее действие квадрупольных сил мало по сравнению с дисперсионными, для молекул N₂ и CO дисперсионные и квадрупольные силы одного порядка, для молекул CO₂ и C₂H₂ определяющими являются квадрупольные взаимодействия. В табл. III

Таблица III

Взаимодействующие пары	Расчетный оптический поперечник (в Å)			Эксперим. значение оптического поперечника (в Å)
	дисперсионный	квадрупольный	суммарный	
O ₂ —O ₂	4,2	2,5	4,2	4,2
O ₂ —He	2,3		2,3	2,2
N ₂ —N ₂	4,2	4,0	4,4	4,1
N ₂ —Ar	3,8		3,8	3,8
CO—CO	4,2	4,3	4,7	4,7
CO—Ar	3,8		3,8	3,5
CO ₂ —CO ₂	5,5	6,3	6,6	7,1
CO ₂ —Ar	4,6		4,6	5,0
C ₂ H ₂ —C ₂ H ₂	5,5	7,6	7,7	8,1
C ₂ H ₂ —He	2,7		2,7	2,7

приведено сопоставление рассчитанных и экспериментальных оптических поперечников для различных взаимодействующих пар.

РОТАЦИОННЫЕ КРЫЛЬЯ ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС

Поскольку интенсивность ротационных компонент вращательно-колебательных полос примерно на два порядка меньше, чем для линий чисто вращательного спектра, возможность их регистрации и тем более измерения ширин линий значительно затруднена. Тем не менее нам удалось

получить фотоэлектрическую запись вращательно-колебательных спектров кислорода и метана при давлении 10 ат и произвести оценки полуши-

Т а б л и ц а IV

Полуширина ротационных компонент
(в см^{-1}) вращательно-колебательных
линий

O_2	$\nu_3\text{CH}_4$	$\nu_2\text{CH}_4$
3 ± 1	$\leq 1,5$	≤ 2
$p = 10 \text{ ат}$		

рин вращательно-колебательных компонент (рис. 4). В табл. IV приведены значения полуширин ротационных компонент, полученные как среднее из 4—5 спектрограмм, соответствующих переходам с наиболее заселенных уровней.

Для O_2 сопоставление с чисто вращательным спектром, снятым при давлении 10 ат, показывает, что ширина ротационных компонент вращательно-колебательных линий в три раза превышает ширины линий чисто вращательного спектра, что, видимо, обусловлено большим оптическим сечением в возбужденном колебательном состоянии.

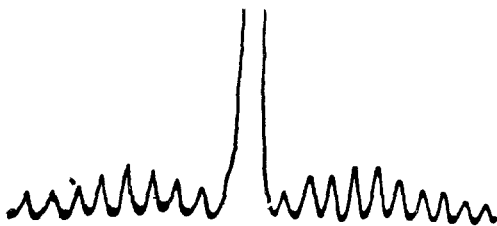


Рис. 4. Ротационные крылья вращательно-колебательного спектра кислорода при давлении 10 ат.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

К и с л о р о д. В колебательной полосе O_2 ($\Delta\nu = 1$) наблюдается одна резкая линия с частотой $\Delta\nu = 1555 \text{ см}^{-1}$. Соответствующие Q -ветви ($\Delta J = 0$), O - и S -ветви наблюдались фотоэлектрическим методом. Полоса O_2 имеет асимметричную форму с крылом в фиолетовую сторону. Ширина линии не изменяется в зависимости от давления.

Независимость ширины Q -ветви от давления указывает, что ее ударное уширение невелико. Q -ветвь состоит из переходов без изменения состояния вращения $\Delta J = 0$, поэтому весьма вероятно, что на ширину Q -ветви влияет только возмущение колебания при ударе (где эффект возмущения должен быть меньше, чем для вращения) и не сказывается возмущение вращения.

Проведенный анализ показывает, что наблюдаемая ширина и форма контура Q -ветви полностью объясняется ее вращательной структурой, т. е. взаимодействием колебания и вращения молекулы. Изменение момента инерции молекулы при колебании меняет расстояние между вращательными уровнями верхнего колебательного состояния, поэтому вращательные компоненты Q -ветви не точно налагаются друг на друга, а несколько расщеплены³. Как известно, частоты компонент вращательной структуры описываются формулой

$$\omega = \omega_0 - 2x\omega_0 - \alpha J(J+1),$$

$\omega_0 - 2x\omega_0$ — частота несмещенной компоненты, $B_0 - B_1 = \alpha$ — постоянная взаимодействия колебания и вращения.

Вероятность перехода $W = C(2J + 1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}$ позволяет определить распределение интенсивности по J -компонентам

$$I_J = I_0 \sqrt{1 + 4 \frac{\omega}{\alpha}} e^{-\frac{B}{kT} \frac{\omega}{\alpha}}.$$

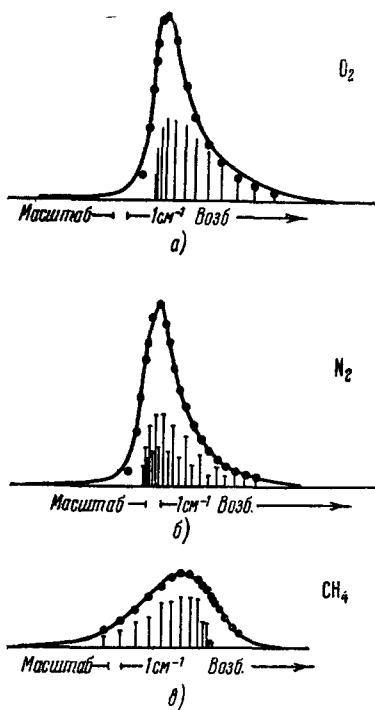


Рис. 5. Контуры вращательно-колебательных полос кислорода (а), азота (б) и метана (в).

Сплошная линия—наблюдаемый контур при давлении 10 ат, точки—рассчитанный контур.)

отдельных компонент и сопоставляя рассчитанный контур с наблюдаемым, можно дать оценку истинной ширины ее компонент. Наблюдаемые контуры, как видно из рис. 5, хорошо согласуются с рассчитанными.

Для N_2 компоненты Q -ветви разрешались полностью (рис. 6), что позволило измерять их полуширину непосредственно. В табл. V даны оценки истинных полуширин компонент Q -ветви, полученных при давлении газов 10 ат. Следует отметить особо, что для колебательных частот ν_1 и $2\nu_2$ молекулы CO_2 определение полуширины не только отдельной компоненты, но и всей Q -ветви во всем исследуемом интервале давлений (1–10 ат) оказалось невозможным ввиду недостаточной точности эксперимента, что непосредственно можно связать с тем, что для этих частот константы взаимодействия колебаний и вращения

На основании этих расчетов на рис. 5, а приведена вращательная структура Q -ветви кислорода. Эта структура, не разрешаемая прибором, приводит к конечной ширине Q -ветви.

Исходя из этой структуры рассчитан наблюдаемый контур Q -ветви при $T = 300^\circ K$, для чего каждая компонента уширена аппаратной функцией гауссовой формы. Полученные результаты показывают, что в первом приближении ширина и форма Q -ветви полностью объясняются уширением составляющих ее компонент вращательной структуры только аппаратными искажениями, при отсутствии их собственного уширения. На рис. 5, а сплошными линиями указан наблюдаемый контур, точками — рассчитанный.

Нами также были исследованы Q -ветви вращательно-колебательных полос в N_2 , CO_2 (ν_1 и $2\nu_2$), CH_4 (ν_1) в интервале давлений 1–10 ат.

Исследования показали, что все линии являются асимметричными с оттением как в фиолетовую, так и в красную область, контур и ширина сильно поляризованных линий в пределах опыта не зависят от давления. Варьируя ширину

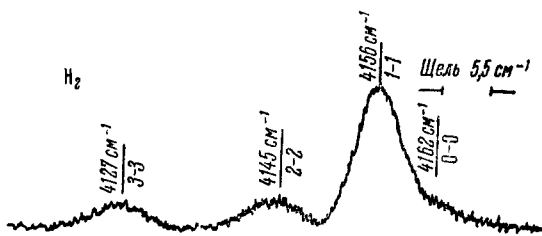


Рис. 6. Контур вращательно-колебательной полосы водорода.

чрезвычайно малы¹⁰. Приведенные в работе¹¹ оценки полуширин указанных линий, по-видимому, сильно завышены.

Таблица V

Полуширины линий различных газов (в см^{-1}) и степени деполаризации

	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂		CH ₄	
	4160	1580	2330	1389 ν_1	1285 $2\nu_2$	2915 ν_1	1535 ν_2
Степень деполаризации. .	0,05	0,11	0,1	0,05	0,08	0,00	Депол.
Полуширина наблюдаемой Q-ветви . .	—	3	2,7	—	—	1,3	6,3
Вычисленная у отдельной компоненты Q-ветви . .	<0,2	<0,3	<0,3	<0,2	<0,2	—	1,5÷0,7

$p=10 \text{ ат}$

Для колебаний $\nu_2\text{CH}_4$ момент инерции в возбужденном состоянии меньше, чем в нормальном¹², поэтому Q-ветвь отненена (в отличие от O₂ и N₂) в сторону больших частот. Q-ветвь частоты $\nu_3\text{CH}_4$ (соответствующей трижды вырожденным колебаниям молекулы) испытывает дополнительное расщепление из-за снятия вырождения вследствие кориолисова взаимодействия колебаний¹³, в результате чего ей соответствует двойной максимум (рис. 7).

В результате обработки и анализа экспериментальных данных можно прийти к выводу, что для линейных молекул и молекул типа сферического волчка соблюдаются следующие закономерности: а) асимметрия и ширина Q-полосы полностью объясняются расщеплением Q-ветви из-за взаимодействия колебаний с вращением и кориолисова взаимодействия колебаний; б) истинная полуширина отдельной компоненты Q-полосы сильно поляризованных линий в исследованном интервале давлений остается величиной малой (меньше $0,3 \text{ см}^{-1}$) и возможность ее определения лежит за пределами точности нашего эксперимента; в) отдельные компоненты Q-ветви деполаризованной линии $\nu_2\text{CH}_4$, измеренные при давлении 10 ат , оказываются уширенными ($1,5 \text{ см}^{-1}$), так же как и ротационные компоненты колебательно-вращательного крыла. По-видимому, близкие результаты имеют место в инфракрасных спектрах в работе В. И. Малышева¹⁴.

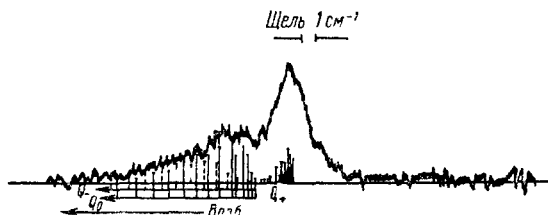


Рис. 7. Контур вращательно-колебательной линии метана ($\nu_3=3018 \text{ см}^{-1}$) при давлении 10 ат .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, М., Изд-во АН СССР, 1956; М. М. Сущинский, Докторская диссертация (ФИАН СССР, 1957); С. Г. Раутиан, УФН 66, 475 (1958); П. А. Бажулин, С. Г. Раутиан, А. И. Соколовская и М. М. Сущинский, ЖЭТФ 29 (6), 822 (1955).

2. Х. Е. Стерин, Труды ФИАН СССР, 1958, стр. 13.
 3. И. И. Собельман, Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, 554 (1953).
 4. П. А. Бажулин и Ю. А. Лазарев, Опт. и спектр. **8** (2), 206 (1960).
 5. Г. В. Михайлов, ЖЭТФ **36**, 1368 (1959); ЖЭТФ **37**, 1570 (1959).
 6. И. И. Собельман, УФН **54**, 551 (1954).
 7. S. Anderson, W. V. Smith, W. Gordy, Phys. Rev. **87**, 561 (1952).
 8. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд-во АН СССР, 1958.
 9. P. W. Anderson, Phys. Rev. **76**, 647 (1949).
 10. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. **36**, 218 (1958).
 11. H. L. Welsh, P. E. Poshler, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. **30**, 99 (1952).
 12. T. Feldman, J. Romancko, H. L. Welsh, Canad. J. Phys. **33**, 138 (1955).
 13. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949;
B. P. Stoicheff, C. Gunning, G. E. John, H. L. Welsh,
J. Chem. Phys. **20**, 498 (1952).
 14. Г. Н. Жижин, Дипломная работа (МФТИ, 1959).
-