

Четное,  $|K|=3$

Вращательная волновая функция (группа  $D_\infty$ )

Вращательная подгруппа  $D_3$

Полная координатная волновая функция (группа  $C_{3v} \times C_i$ )

Четное,  $|K|=3$

Вращательная волновая функция (группа  $D_\infty$ )

Вращательная подгруппа  $D_3$

Полная координатная волновая функция (группа  $C_{3v} \times C_i$ )

Нами были соответственно переработаны все имеющиеся экспериментальные данные о частотах поглощения молекулы фосфина в основном колебательном и электронном состоянии [5, 6, 12-14]. В результате для инверсионного расщепления в этом состоянии было получено

т. е. экспериментальную верхнюю границу удалось понизить примерно в 20 раз. Естественно, что при накоплении и уточнении экспериментальной информации возможно дальнейшее продвижение по этому пути.

Изложенный метод, в котором наблюдение расщепления заменяется наблюдением сдвига спектральных линий, по-видимому, может быть применен и к изучению других слабых внутримолекулярных взаимодействий.

1. C. E. Cleeton, N. H. Williams, Phys. Rev., **45**, 234 (1934).
2. D. Papoušek, V. Špirko, in «Topics in Current Chemistry», **68**, Springer-Verlag, 1976, p. 60.
3. H. Г. Басов, А. М. Прохоров, ЖЭТФ, **27**, 431 (1954); H. Z. Zeiger, C. H. Townes, Phys. Rev., **99**, 1264 (1955).
4. A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, W. J. Welch, Phys. Rev. Lett., **21**, 1701 (1968).
5. P. Helminger, W. Gordy, Phys. Rev., **188**, 100 (1969).
6. P. B. Davies, R. M. Neumann, S. C. Wofsy, W. Klemperer, J. Chem. Phys., **55**, 3564 (1971).
7. A. G. Maki, R. L. Sams, W. B. Olson, J. Chem. Phys., **58**, 4502 (1973).
8. Н. Рамзей, Молекулярные пучки, ИЛ, М., 1960.
9. M. R. Aliev, J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr., **61**, 29 (1976).
10. W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spectral, Wiley (Interscience), (1970).
11. Квантовая электроника, Советская энциклопедия, М., 1969.
12. F. Y. Chu, T. Oka, J. Chem. Phys., **60**, 4612 (1974).
13. F. Y. Chu, T. Oka, J. Mol. Spectr., **66**, 286 (1977).

Первым объектом микроволновой спектроскопии был инверсионный спектр молекулы аммиака [1]. До настоящего времени исследованиям этого «классического» спектроскопического объекта посвящено значительное количество работ (см. обзор [2]). Именно на инверсионном спектре аммиака создан первый мазер [3], и он же является первым спектром сложной молекулы, обнаруженным в космосе [4]. В то же время все попытки обнаружить инверсионное расщепление в ближайшем аналоге аммиака — молекуле фосфина — были неудачны [5–7]. В настоящее время наиболее жесткая верхняя экспериментальная граница величины инверсионного расщепления в основном колебательном состоянии молекулы фосфина равна  $1 \text{ КГц}$  [8]. Эта граница определяется разрешением оловявшегося в [8] спектрометра с молекулярным пучком.

Разрешение в  $1\text{ кГц}$  в настоящее время близко к предельному; оно фактически связано с временем пролета молекулой установки разумных размеров [8]. Поэтому с трудом ожидать существенного улучшения разрешения спектрометров, а следовательно, и существенного продвижения в изучении инверсионного расщепления в молекулах фосфина путем прямого его наблюдения.

В настоящей заметке мы хотим указать новый метод экспериментального определения инверсионного расщепления, основанный на использовании свойств симметрии голийных молекул типа  $\text{XH}_3$  с точечной группой  $\text{C}_{3v}$ , к которым относится молекула фосфина. На рис. 1 приведена схема уровней энергии фосфина в основном электронном колебательном состоянии. Существенным обстоятельством для нашей цели является то, что экспериментально наблюдающийся [6] эффект так называемого  $K$ -удвоения (расщепление уровней с  $|K| = 3$  в результате колебательно-вращательного взаимодействия «расталкивает» состояния с разным поведением относительно операции инверсии. В этом инверсионное движение будет вносить малый вклад в это расщепление. Знак ада инверсионного расщепления изменяется при изменении четности вращательного квантового числа  $J$  (из-за «перевертывания» симметрии состояний относительно операции инверсии, см. рис. 1). Поэтому  $K$ -расщепления уровней с  $|K| = 3$  и различными значениями  $J$  будут «промодулированы» инверсионным вкладом. Для разделения при обработке инверсионного вклада в расщепление и вклада  $K$ -удвоения дополнительным обстоятельством является то, что инверсионное расщепление в первом приближении не зависит от квантовых чисел вращательного состояния  $[10]$ , в то время как удвоение зависит весьма резко [9]. При использовании этой идеологии «эффективное решение» аппаратуры будет существенно лучше, чем определяющееся просто шириной спектральных линий, по двум причинам. Во-первых, точность измерения положений спектральных линий определяется их шириной, деленной на отношение сигнал/шум  $[11]$ .