

---

УДК 621.379

**О СВЯЗИ СДВИГОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ С ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ  
МОЛЕКУЛ ВОЗМУЩАЮЩЕГО ГАЗА**

*С. П. Белов, А. Ф. Крупнов, А. А. Мельников, В. А. Скорцов, М. Ю. Третьяков*

Исследование зависимости сдвигов молекулярных спектральных линий давлением от типа возмущающих молекул [1] определило класс возмущающих молекул, для которых знак сдвига исследуемых линий давлением остается неизменным. Это обширный класс достаточно тяжелых молекул различных типов — как симметричных, так и а-

нейных или асимметричных волчков. Условием принадлежности молекул к этому классу является малое изменение ориентации возмущающей молекулы за время соударения [1]. На следующем этапе представляет интерес изучение зависимости величины сдвига, производимых молекулами этого класса, от молекулярных параметров. В настоящей заметке приводятся результаты исследования зависимости величины параметра сдвига частоты перехода  $s(1,0) - a(0,0)$  молекулы  $^{14}\text{NH}_3$  от дипольного момента молекул возмущающего газа.

Ранее для возмущающих молекул типа полярных симметричных волчков была обнаружена приблизительно линейная связь параметра сдвига линии с усредненной сохраняющейся в пространстве компонентой дипольного момента возмущающей молекулы [2]. В настоящей работе исследования были распространены и на молекулы других типов. Исследовался сдвиг линии  $s(1,0) - a(0,0)$  молекулы  $^{14}\text{NH}_3$  на частоте около 572,5 ГГц молекулами типа симметричного волчка  $\text{PH}_3$  и  $\text{NH}_3$ , линейными молекулами  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{OCS}$  и молекулами типа асимметричного волчка  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$ . Анализ проводился с помощью субмиллиметрового спектрометра РАД по методике, описанной ранее [3, 4]. Полученная зависимость параметра сдвига  $\Delta\nu_c$  от величины дипольного момента  $\mu$  возмущающих молекул приведена на рис. 1. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки в интервале изменения  $\mu$  от 0,16 до 3,9 дебая довольно хорошо ложатся на линейную зависимость. Отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей эту зависимость прямой не связано, по-видимому, с погрешностями измерений (пределы погрешности для наименее точно определенных значений  $\Delta\nu_c$  указаны на рис. 1) и может быть связано с влиянием на сдвиг других параметров возмущающих молекул.

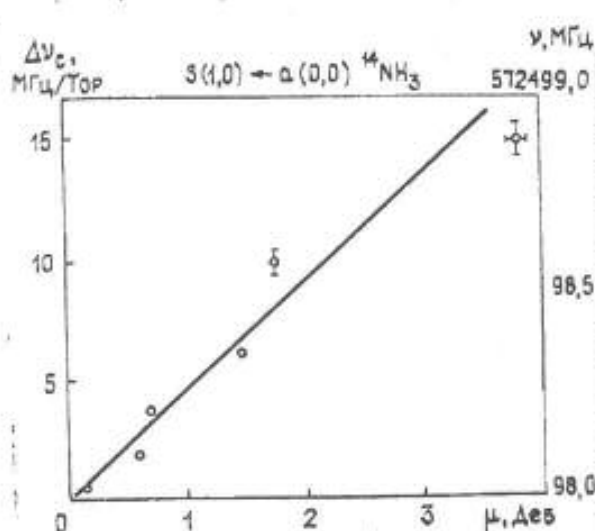


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость параметра сдвига частоты перехода  $s(1,0) - a(0,0)$  молекулы  $^{14}\text{NH}_3$  от величины дипольного момента молекул возмущающего газа.

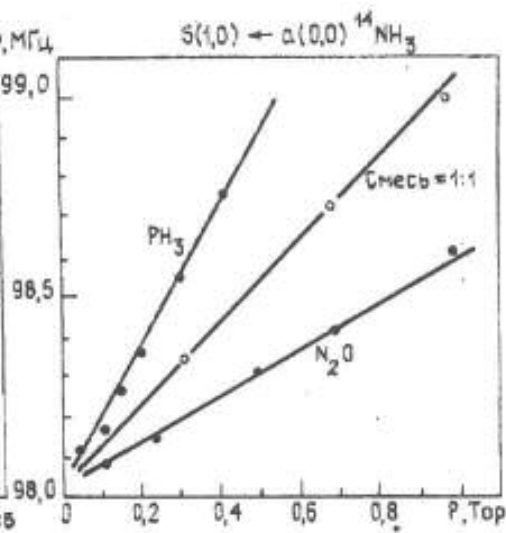


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость частоты перехода  $s(1,0) - a(0,0)$  молекулы  $^{14}\text{NH}_3$  от состава смеси возмущающих газов  $\text{PH}_3$  и  $\text{NH}_3$ .

Преобладающее влияние на параметр сдвига именно дипольного момента возмущающих молекул и простая связь их между собой позволяют, в принципе, использовать явление сдвига линий для определения дипольных моментов молекул газа [2]. С практической точки зрения применение такого метода представляет, по-видимому, интерес для измерения дипольных моментов больших молекул в газовой фазе в условиях, когда применение известных методов (см. [4]) затруднено, например, штарковского метода — слившимся спектром у больших молекул, а метода диэлектрической постоянной — малой упругостью их паров. Разумеется, для повышения точности определения дипольных моментов молекул газа указанным способом необходимо определение теоретических или эмпирических поправок, учитывающих влияние на сдвиг линии и других параметров возмущающих молекул.

Как и в методе диэлектрической постоянной [4], величина эффекта в предложенном методе [2] связана, разумеется, со средним дипольным моментом молекул газа. На рис. 2 (где  $p$  — давление) приведены результаты эксперимента, подтверждающие это довольно очевидное обстоятельство: сдвиг линии аммиака  $s(1,0) - a(0,0)$ , производимый смесью газов  $\text{PH}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в пропорции приблизительно 1:1, с точностью до погрешности равен полусумме сдвигов, производимых  $\text{PH}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  порознь. Наличие

неполярных примесей также сказывается на величине сдвига. Таким образом, изменение величины параметра сдвига наблюдаемой линии показывает изменение концентрации компонент газовой смеси или чистоту образца. С принципиальной стороны метод анализа путем слежения за средним дипольным моментом молекул газа является аналогом такого широко распространенного интегрального метода анализа, как рефрактометрия.

Важной характеристикой использующегося для такого рода измерений спектрального перехода может служить коэффициент пропорциональности между параметром сдвига частоты перехода и величиной дипольного момента молекул возмущающего газа, т. е. измеряемой среды. Для исследованного в настоящей работе перехода  $s(1,0) \rightarrow -a(0,0)$   $^{14}\text{NH}_3$  этот коэффициент достаточно велик и равен  $K_s \approx 4 \text{ МГц/Тор} \cdot \text{Даб.}$

В заключение отметим, что пропорциональность сдвига среднему дипольному моменту молекул возмущающего газа может быть использована, например, для определения относительной концентрации (и разности энергий) молекул-изомеров, различающихся величиной дипольного момента, для регистрации появления в газе, например при охлаждении, молекулярных комплексов, отличающихся от исходных и величиной дипольного момента, и другими факторами, и также для интегрального химического анализа газов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. — Изв. вузов — Радиофизика, 1982, 25, № 6, с. 625; Belov S. P., Krupnov A. F., Markov V. N., Melnikov A. A., Skvortsov V. A., Tretyakov M. Yu. — J. Mol. Spectr., 1983, 101, p. 258.
2. Belov S. P., Kazakov V. P., Krupnov A. F., Markov V. N., Melnikov A. A., Skvortsov V. A., Tretyakov M. Yu. — J. Mol. Spectr., 1982, 94, p. 264.
3. Белов С. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. Авторское свидетельство № 1061013. — Бюл. изобрет., 1983, № 46, с. 156.
4. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. — М.: Высшая школа, 1971.

Институт прикладной физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 ноября 1984 г.