

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СДВИГОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНИЙ ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА

А. Ф. Крупнов, В. А. Скворцов

В работе [1] было отмечено совпадение в ряде случаев знака сдвига спектральных линий молекул давлением того же газа со знаком штарковского смещения центра этих линий. Далее (см. [2]) для переходов $J=1 \leftarrow 0$, $K=0$ ряда молекул типа симметричного волчка были найдены эмпирические закономерности, связывающие параметр сдвига этих линий давлением $\Delta\nu_c$ (сдвиг на единицу давления) с частотой линии ν и квадратом дипольного момента μ^2 молекулы,

$$\Delta\nu_c = r \nu \mu^2, \quad (1)$$

где r — некая постоянная, слабо зависящая от массы молекулы. Среднее значение постоянной r при $T \approx 300$ К для молекул PH_3 , CH_3Cl , AsH_3 , CH_3Br , CH_3I и NH_3 ($\nu_2 = 1$) оказалось равным

$$\bar{r} \approx 8 \cdot 10^{27} \text{ (CGS)}. \quad (2)$$

Простота и, по-видимому, универсальный характер этой не отмечавшейся ранее зависимости побуждает провести попытку ее интерпретации, которая и приводится в настоящей заметке.

Будем считать, что сдвиг спектральной линии обусловлен штарковским смещением уровней молекулы, между которыми происходит переход в некотором эффективном поле, создаваемом другими молекулами. Для перехода $J=1 \leftarrow 0$ в грубом приближении можно полагать, что штарковское смещение центра линий в поле \mathcal{E} определяется смещением нижнего уровня с $J=0$ [3],

$$E(J=0) = -\frac{\mu^2 \mathcal{E}^2}{3\hbar \nu}. \quad (3)$$

Энергия взаимодействия двух диполей при учете больцмановского фактора и усреднении по направлениям равна [4]

$$\langle E \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu^4}{R^6}. \quad (4)$$

Поле же «средней» молекулы на расстоянии R получим, приравняв (3) и (4):

$$\mathcal{E}^2(R) = \frac{2\hbar \nu \mu^2}{kT} \frac{1}{R^6}. \quad (5)$$

Эффективное поле вычисляется тогда суммированием (5) по всем молекулам, находящимся далее некоторого минимального расстояния R_0 ,

$$\mathcal{E}_{\text{эфф}}^2 = n \int_{R_0}^{\infty} 4\pi R^2 \mathcal{E}^2(R) dR = \frac{8\pi n \hbar \nu \mu^2}{3kTR_0^3}, \quad (6)$$

где n — плотность молекул.

Для дальнейшего нужно оценить значение минимального расстояния R_0 . Мы будем считать просто, что молекулы, приближающиеся на такое расстояние, при котором изменение штарковской энергии будет порядка кванта перехода, вызовут изменение

квантового состояния молекулы («радиоспектроскопическое соударение» [3]). Тогда каждая молекула в интервале между соударениями испытывает только один такой акт взаимодействия с $R \leq R_0$, время соударения мало по сравнению с периодом колебания соответствующего частоте перехода в микроволновой области, и при оценках не следует усреднять поле по ориентациям взаимодействующих диполей (усреднять нужно будет по ансамблю сталкивающихся молекул). Этот переход аналогичен применяющемуся в теориях уширения линий (см., например, [5]) и отличается только критерием равенства энергии кванта и штарк-энергии*. Подставляя в (3) поле диполя

$$\mathcal{E} \sim \frac{\mu}{R^3}$$

и приравнявая при $R = R_0$ штарк-энергию и энергию кванта, получим

$$R_0 \approx \left(\frac{\mu^2}{\sqrt{3} h \nu} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

что, в частности, при $\mu \sim 1$ Дебая (10^{-18} CGSE), $\nu \sim 10''$ Гц дает разумную величину $R_0 \sim 10^{-7}$ см. Тот же порядок величины дает и оценка по точным зависимостям штарк-энергии $J = 1 \leftarrow 0$ от поля \mathcal{E} , включающим высшие степени напряженности поля [8]**. Подставляя теперь (7) в (6) и (6) в (3), находим для абсолютной величины сдвига частоты перехода

$$\Delta \nu = \frac{|E|}{h} \approx \frac{8\pi n \mu^2 \nu}{3 \sqrt{3} kT}.$$

Окончательно, переходя к общепринятому параметру сдвига линий, имеем

$$\Delta \nu_c = \frac{\Delta \nu}{p} \approx \frac{8\pi \mu^2 \nu}{3 \sqrt{3} (kT)^2}, \quad (8)$$

где $p = nkT$ — давление газа.

Сравнивая полученный результат (8) с данными экспериментов различных авторов, отметим:

а) Знак сдвига, очевидно, положителен, так как уменьшение энергии нижнего уровня в эффективном поле при почти постоянной энергии верхнего ведет к увеличению частоты перехода. Это согласуется с оценкой [1] и результатами эксперимента различных авторов, собранными в [2].

б) Пропорциональность полученного параметра сдвига величине $\mu^2 \nu$ также совпадает с экспериментально полученной зависимостью (1) [2].

в) Оценка численного значения расчетной величины введенного в [2] коэффициента r при $T \approx 300$ К дает

$$r \approx \frac{8\pi}{3 \sqrt{3} (kT)^2} \approx 3 \cdot 10^{27} \text{ (CGS)},$$

что по порядку величины совпадает с полученной из эксперимента (2). Такое согласие представляется весьма удовлетворительным, если учесть все упрощающие предположения, сделанные выше.

г) Наконец, расчет дает для параметра сдвига $\Delta \nu_c$ не предполагавшуюся заранее зависимость от температуры вида $\Delta \nu_c \sim T^{-2}$. Исследование температурных зависимостей нами не проводилось; однако рассмотрение данных экспериментального исследования температурной зависимости параметра сдвига в [6] дает для средней по пяти переходам экспериментальной зависимости $\Delta \nu_c \sim T^{-(2.1 \pm 0.28)}$, что в пределах указанной точности согласуется с нашим расчетом.

Таким образом, результаты сравнения с экспериментом дают основания заключить, что предложенная модель хорошо описывает основные экспериментальные закономерности сдвига рассматриваемых молекулярных линий давлением газа. Этот результат полностью противоречит, в частности, утверждению автора обзора [9] о том, что электростатическое взаимодействие не может давать вклада в сдвиг линий давлением, кото-

* Та же оценка получается из условия $|V_{nm}|^2 / (h\nu)^2 \sim 1$, определяющего вероятность перехода $n \rightarrow m$ при «внезапном» возмущении V [7]. Для электродипольного перехода $J = 1 \leftarrow 0$

$$|V_{nm}|^2 \sim (\mu_{nm} \mathcal{E})^2, \quad \mu_{nm}^2 = \frac{1}{3} \mu^2 \quad \text{и} \quad \frac{\mu^2 \mathcal{E}^2}{3 (h\nu)^2} \sim 1.$$

** Некоторый произвол в таком определении R_0 может быть учтен, например, в виде эмпирического коэффициента.

рый определяется, по утверждению [9], лишь индукционными, дисперсионными и обменными взаимодействиями. В следующей работе авторы предполагают обсудить возможности распространения этих результатов на другие молекулярные переходы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Крупнов, Изв. вузов — Радиофизика, 22, № 2, 247 (1979).
2. А. Ф. Крупнов, С. П. Белов, Изв. вузов — Радиофизика, 22, № 7, 901 (1979).
3. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
4. И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, УФН, 126, 403 (1978).
5. J. E. Boggs, in «Molecular Spectroscopy; Modern Research», 1, K. N. Rao and C. W. Mathens, Ed. Academic Press, N. Y., 1972, p. 49.
6. W. A. Wensink, H. A. Dijkerman, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 10, L663 (1977).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, изд. Наука, М., 1974.
8. H. K. Hughes, Phys. Rev., 76, 614 (1947).
9. Krishnaju, J. Scient. Ind. Res., 32, 168 (1973).

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 мая 1979 г.