

ISSN 0021—3462

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# РАДИОФИЗИКА

1982

ТОМ XXV

1

ИЗДАНИЕ ГОРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
РАДИОФИЗИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

На рис. 4 показана зависимость диаграммы направленности от расстояния  $l$  волноводами (1 при  $L/l = 7,5$ , 2 при  $L/l = 12,5$ , 3 при  $L/l = 5$ , 4 при  $L/l = 10$ ). Расчеты проводились при  $kl = 1,9\pi$ . Видно, что при  $kl > 10$  связь между волноводами и в диаграмме направленности она заметна только в окрестности  $\theta = \pm 90^\circ$ .

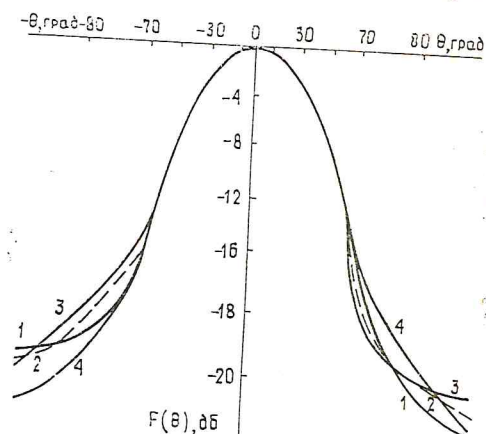


Рис. 4. Зависимость диаграммы направленности от расстояния между волноводами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schennum G. H., Han C. C., Gould H. J. — IEEE Int. Sump. Dig. Antennas and Propag., Univ. Md College Park, Md, 1978, N. Y., 1978, p. 412.
2. Ludwig Arthur C. — IEEE Trans. Antennas and Propag., 1976, 24, № 6, p. 83.
3. Wilkinson E. J. — Microwave J., 1976, 19, № 7, p. 47.
4. Кравцов В. В., Скорохатова И. В. — В сб.: Вычислительные методы и программирование. — М.: МГУ, 1975, т. 24.
5. Вычислительные методы в электродинамике. / Под ред. Р. Митры. — М.: Мир, 1977.

Одесский электротехнический институт связи

Поступила в редакцию 19 мая 1981 г.

УДК 543.42

#### О ЗАВИСИМОСТИ СДВИГОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНИЙ ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА ОТ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ $J$ И $K$

С. П. Белов, В. П. Казаков, А. Ф. Крупнов, А. А. Мельников, В. А. Скворцов

Достаточное количество однородных экспериментальных данных о сдвигах давлением газа частот нижних вращательных переходов  $J = 1 \leftarrow 0$ ,  $K = 0$  молекул типа симметричного волчка привело к обнаружению некоторых зависимостей сдвигов от параметров молекул и дало критерии оценки теоретических методов расчета сдвигов [1, 2]. Представляет несомненный интерес получение аналогичных данных для других вращательных линий, отличающихся значениями квантовых чисел  $J$  и  $K$ . Кроме высокой точности измерения частот линий в достаточном интервале давлений газа такое исследование требует еще и перекрытия частотного диапазона в несколько октав, так как частоты вращательных линий симметричных волчков растут пропорционально  $J$ . Если учесть к тому же, что исходные величины сдвигов для переходов  $J = 1 \leftarrow 0$  пропорциональны частоте [1, 2], то становится понятным весьма малое количество таких данных, полученных традиционными методами микроволновой спектроскопии. Диапазон исследованных квантовых чисел был ограничен обычно переходами  $J = 1 \leftarrow 0$  и  $J = 2 \leftarrow 1$  (см., например, [3]) и измерениями отдельных линий с большими значениями  $J$ . В настоящей работе с помощью субмиллиметрового спектрометра РАД получены систематические данные о самосдвигах вращательных линий  $J + 1 \leftarrow J$ ,  $K \leftarrow K$  молекул  $\text{AsH}_3$  ( $J = 0; 1; 2; 3$ ,  $K = 0$ ) и  $\text{PH}_3$  ( $J = 0; 1; 2$ ,  $K = 0, 1, 2$ ), а также интер-

претируются результаты. Исследования проводились по методике, описанной в [4-9]. Большая сила линий и более точная аппаратура позволили получить более высокую точность измерений для линий  $\text{PH}_3$ ; меньшая величина вращательной постоянной для  $\text{AsH}_3$  позволила перекрыть больший диапазон изменения квантовых чисел  $J$ . При изучении сдвига относительно слабых по интенсивности сверхтонких квадрупольных компонент молекулы  $\text{AsH}_3$  использовалась методика повышения чувствительности спектрометра РАД применением объемного неперестраиваемого резонатора [10].

На рис. 1 приведены нормированные экспериментальные значения параметра сдвига от квантовых чисел  $J$  для переходов  $J+1 \leftarrow J$ ,  $K=0$  молекулы  $\text{AsH}_3$ . Значения параметров сдвига нормировались на величину параметра сдвига для перехода  $J=1 \leftarrow 0$   $\text{AsH}_3$ , измеренная величина которого равна  $+0,15 \text{ МГц/Тор}$  [5]. На рис. 2 приведены аналогичные зависимости нормированных экспериментальных значений параметров сдвига для переходов  $J+1 \leftarrow J$ ,  $K \leftarrow K$  молекулы  $\text{PH}_3$  от квантовых чисел  $J$ . Абсолютные значения параметров самосдвига для этих переходов  $\text{PH}_3$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Измеренные величины параметра самосдвига давлением частот переходов ( $J+1 \leftarrow J$ ,  $K \leftarrow K$ ) молекулы  $\text{PH}_3$  в основном колебательном состоянии

Переход		Параметр сдвига, $\text{кГц/Тор}$
$J+1 \leftarrow J$	$K$	
$1 \leftarrow 0$	0	+560 (15)
$2 \leftarrow 1$	0	+147 (15)
$2 \leftarrow 1$	1	+275 (15)
$3 \leftarrow 2$	0	+42 (15)
$3 \leftarrow 2$	1	+38 (15)
$3 \leftarrow 2$	2	+245 (15)

Представленные здесь экспериментальные данные касаются только двух молекул, и несомненно, что для уверенного получения зависимостей, аналогичных [1,2], необходимы и дальнейшие исследования. Сейчас можно сделать, как нам кажется, лишь некоторые предварительные выводы об общих чертах зависимостей самосдвига линий  $J+1 \leftarrow J$  в исследованных полярных симметричных волчках: а) знак сдвига остается положительным, а величина сдвига существенно уменьшается с ростом  $J$  (в интервале  $J$  от 0 до 3) и б) величина сдвига для переходов с  $K=0$  уменьшается с ростом  $J$  быстрее, чем для переходов  $J=K$ . Из результатов [3], где исследовались сдвиги переходов  $J=1 \leftarrow 0$  и  $J=2 \leftarrow 1$ , с результатами настоящей работы согласуются качественно лишь знак сдвига и убывание (хотя и более медленное) экспериментальной величины сдвига с ростом  $J$  для молекул  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{I}$ . Для единственной молекулы типа симметричного волчка  $\text{CH}_3\text{I}$ , для которой [3] имеются данные о сдвигах переходов  $J=2 \leftarrow 1$  как для  $K=0$ , так и для  $K=1$ , экспериментальные данные [3] показывают превышение величины сдвига для  $J=2 \leftarrow 1$ ,  $K=0$  по сравнению с  $K=1$ , что не согласуется с результатами настоящей работы. Не согласуется с результатами настоящей работы и рассчитанное в [3] превышение величины параметра сдвига для перехода  $J=2 \leftarrow 1$ ,  $K=1$  по сравнению с величиной параметра сдвига для  $J=1 \leftarrow 0$ ,  $K=0$ . Впрочем этот расчет не согласуется и с экспериментальными данными самой работы [3], также показывающими тенденцию к уменьшению величины сдвига с ростом  $J$ . Наконец, приведенные в [3] со ссылкой на [11] экспериментальные данные о сдвигах линий молекулы  $\text{CH}_3\text{CCN}$  показывают изменение знака сдвига с положительного на отрицательный с ростом  $J$ , что также не согласуется с результатами настоящей работы. Таким образом, анализ имеющихся данных подтверждает, что между существующими экспериментальными и теоретическими данными, а также и между экспериментальными результатами, полученными в различных работах, зачастую отсутствует даже качественное согласие, и для более надежного нахождения некоторых общих зависимостей сдвигов от квантовых чисел  $J$  и  $K$  для этого класса молекул необходимо дальнейшее накопление экспериментальных результатов. Представляет интерес, однако, сравнение полученных данных с результатами расчета на основе развиваемой в [6-9] упрощенной интерпретации сдвигов молекулярных линий давлением газа. Основными чертами ее являются принятие штарковского механизма смещения энергетических уровней в поле возмущающей молекулы и предположение об изменении квантового состояния молекулы в том случае, когда штарковское смещение уровня становится соизмеримым с энергией кванта перехода.

Рассмотрим вначале качественную картину зависимости самосдвигов линий полярного симметричного волчка от квантовых чисел  $J$  и  $K$  в рамках этой «штарковской» интерпретации. Отметим прежде всего, что в предыдущих работах по такой интерпретации сдвигов линий основное внимание уделялось, в сущности, единому описанию сдвигов линий различных молекул. В случае же самосдвига линий одной и той же молекулы, отличающихся лишь значениями квантовых чисел  $J$  и  $K$ , ряд важных параметров, влияющих на величину сдвига, остается постоянным, и различия сдвигов определяются, в сущности, различием в возмущении уровней при взаимодействии молекул, т. е. в основном, в рамках этой модели, различием в штарковском смещении уровней, соответствующих тому или иному переходу.



Как отмечалось еще в [6], штарк-эффект первого порядка не смещает центров линий и не должен учитываться в этом рассмотрении. Более того, для уровней с  $K = 0$ , за исключением нижнего уровня  $J = K = 0$ , центров линий не смещает и штарк-эффект второго порядка [13], и для них следует сразу же учитывать высшие порядки возмущений. Расчет величины штарк-эффекта линий симметричного волчка приведен в [12], а его удобная для наших целей аппроксимация дана в [8]. Как известно [13], штарк-эффект убывает с ростом  $J$ , сохраняя «в среднем» характер «расталкивания» уровней, т. е. положительного знака сдвига линий. Абсолютно наибольшая величина сдвига принадлежит при этом нижнему вращательному переходу  $J = 1 \leftarrow 0$ ,  $K = 0$ . Роль нижних переходов в семействах с  $K \neq 0$  выполняют переходы  $J + 1 \leftarrow J$ ,  $K \leftarrow K = J$ , для которых и следует ожидать наибольших для данных  $K$  величин параметров сдвигов, которые также будут убывать с ростом  $J$ . Все эти качественные зависимости согласуются с экспериментальными данными настоящей работы.

Перейдем теперь к количественным оценкам. Детальное описание расчета параметра сдвига линий симметричных (и слегка асимметричных) волчков давлением инертного газа по этой методике приведено в [8], где приводятся также расчетные и экспериментальные значения сдвигов и для нескольких значений квантового числа  $J$ . В случае сдвига инертным газом принималось, что возмущение создается полем диполя, индуцированного в атоме инертного газа исследуемой полярной молекулой. В случае же самосдвига линий полярных симметричных волчков возмущение создается полем постоянного диполя взаимодействующей молекулы. Детальный расчет для этого случая по аналогичной [8] методике описан в [9]. Он требует, в сущности, введения вместо выражения для поля (2) в [8] поля возмущающей молекулы вида  $\varepsilon = \mu_{\text{эфф}}/R^3$ , где  $\mu_{\text{эфф}}$  — усредненная по вращательным состояниям проекция дипольного момента молекулы на направление  $J$ . Окончательная формула для параметра сдвига при этом имеет вид [9]

$$\Delta \nu_c = (\pi/hkT) \mu_{\text{эфф}} (S_n - S_v), \quad (1)$$

где величины  $S_n$  и  $S_v$  характеризуют штарковское смещение нижнего и верхнего уровней, участвующих в переходе. Для наших целей в этой работе нужно лишь отношение параметров сдвигов линий с различными  $J$  и  $K$  для одной и той же молекулы, которое определяется исключительно величинами  $S_n - S_v$  для соответствующих переходов. При  $K = 0$  расчет был проведен в [8], при  $K \neq 0$  расчет был проведен дополнительно с использованием такой же аппроксимации штарковских смещений уровней, как и в [8], но с использованием данных работы [12] и в упрощающем предположении, что в каждом случае штарковским смещением верхнего из участвующих уровней в первом приближении можно пренебречь по сравнению со смещением нижнего. Расчетные точки также нанесены на рис. 1 и 2.

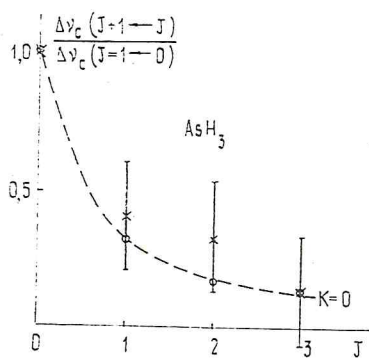


Рис. 1.

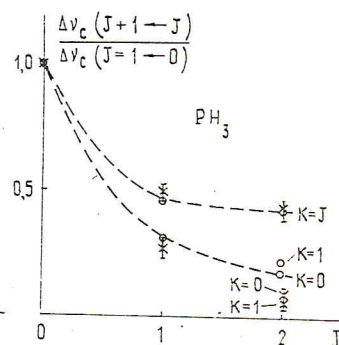


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость нормированного параметра самосдвига спектральных линий давлением газа от квантового числа  $J$  для переходов  $J + 1 \leftarrow J$ ,  $K \leftarrow K = 0$  молекулы  $\text{AsH}_3$ , крестики — экспериментальные точки, кружки — рассчитанные в «штарковской» модели сдвига, пунктиром нанесена «непрерывная» аппроксимация расчетной зависимости от  $J$ . Величина экспериментальной ошибки указана на графике.

Рис. 2. Зависимость нормированного параметра самосдвига для переходов  $J + 1 \leftarrow J$ ,  $K \leftarrow K$  давлением газа молекулы  $\text{PH}_3$  от квантовых чисел  $J$  и  $K$ , крестики — экспериментальные точки, кружки — рассчитанные в «штарковской» модели сдвига. Пунктиром нанесены «непрерывные» аппроксимации расчетных зависимостей от  $J$  для случаев  $K = 0$  и  $K = J$ . Величина экспериментальной ошибки указана на графике.

Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей показывает полное качественное, а в большинстве случаев и количественное согласие. Для переходов  $\text{AsH}_3$  с  $K = 0$  расчетные и экспериментальные точки согласуются в пределах точности эксперимента: также хорошо согласуются расчетные и экспериментальные точки для переходов  $\text{PH}_3$  с  $K = J$ , и некоторое отличие наблюдается лишь для переходов  $\text{PH}_3$  с  $K = 0$  и  $K = 1$  для  $J = 2$ , где экспериментальные точки лежат ниже расчетных. Такое наиболее полное к настоящему времени согласие расчетных и экспериментальных зависимостей сдвигов от квантовых чисел  $J$  и  $K$  свидетельствует, по-видимому, о действительности рассматривавшегося в [6-8] «штарковского» механизма сдвига в случае исследованных в этой работе молекулярных линий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крупнов А. Ф., Белов С. П. — Радиофизика, 1979, 22, № 7, с. 901.
2. Белов С. П., Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. Тезисы докладов 5-го Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. — Новосибирск: 1980, с. 136.
3. Wensink W. A. — Thesis, Utrecht University, 1979.
4. Крупнов А. Ф. — Вестник АН СССР, 1978, № 7, с. 18.
5. Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А. — Изв. вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 9, с. 1126.
6. Крупнов А. Ф. — Изв. вузов — Радиофизика, 1979, 22, № 2, с. 247.
7. Крупнов А. Ф., Скворцов В. А. — Изв. вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 3, с. 374.
8. Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. — Изв. вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 7, с. 796.
9. Отчет ИФФ АН СССР по НИР «Обзор» (1980), № гос. рег. 78050745 03 ИЮП, инв. № Б 892506 05 дек. 80.
10. Казаков В. П. — Изв. вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 7, с. 877.
11. Luijendijk S. C. M. — Thesis, Utrecht University, 1973.
12. Shirley J. H. — J. Chem. Phys., 1963, 38, p. 2896.
13. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. — М.: ИЛ, 1959.

Институт прикладной физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 апреля 1981 г.

УДК 543.42

## ИЗМЕРЕНИЕ СДВИГА ЧАСТОТЫ ДАВЛЕНИЕМ ДЛЯ ЗАПРЕЩЕННОГО ПЕРЕХОДА МОЛЕКУЛЫ АММИАКА

С. П. Белов, А. Ф. Крупнов, А. А. Мельников

В настоящее время сдвигам молекулярных линий давлением газа посвящена уже довольно обширная литература (см., например, [1-3]). Сдвиги линий давлением несут информацию о межмолекулярных взаимодействиях, обусловленных силами Ван-дер-Ваальса, и позволяют изучать ряд свойств молекул. Однако все известные нам исследования сдвигов касаются лишь разрешенных в электродипольном приближении переходов. В 1970-е годы был предсказан и обнаружен новый класс молекулярных спектров — так называемые запрещенные молекулярные спектры, становящиеся слабо разрешенными благодаря эффектам нежесткости в молекулах [4, 5]. Исследования запрещенных спектров связаны со значительными экспериментальными трудностями, и до сих пор они остаются единичными. Тем более отсутствуют исследования сдвига частоты давлением для запрещенных переходов, проведение которых требует преодоления еще больших трудностей. В то же время такие исследования представляют значительный интерес, так как можно ожидать, что они позволят получить новую информацию о деталях взаимодействия молекул между собой, подобно тому, как измерение частот запрещенных переходов резко увеличило информацию о внутримолекулярных взаимодействиях. Измерение сдвигов частот запрещенных переходов давлением газа позволяет, в частности, получить информацию о взаимном смещении систем энергетических уровней молекулы, практически не связанных между собой электродипольными взаимодействиями.

В настоящей заметке сообщается о первом измерении параметра сдвига давлением частоты запрещенного  $|\Delta K| = 3$  перехода в молекуле типа симметричного волчка. В качестве объекта исследования был выбран запрещенный инверсионно-вращательный переход  $a(3, 3) \leftarrow a(2, 0)$  молекулы аммиака  $^{14}\text{NH}_3$  в возбужденном колебательном