

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ СДВИГОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ
МОЛЕКУЛ ДАВЛЕНИЕМ ГАЗОВ

С. П. Белов, В. Н. Марков, А. Ф. Крупнов, М. Ю. Третьяков, В. А. Скоорцов

В последнее время в связи с обнаружением в субмиллиметровом диапазоне значительных сдвигов с уширением спектров некоторых спектральных линий молекул давлением различных газов и возросшими возможностями точного измерения сдвигов линий современными средствами микроволновой спектроскопии [1,2] заметно повысился интерес к изучению явления сдвига линий давлением. В работах [1,2] нами исследовались зависимости сдвигов линий от молекулярных параметров. В настоящей заметке приводятся предварительные результаты исследования зависимостей сдвигов линий от температуры газа.

Температурные зависимости сдвигов молекулярных линий давлением газов в сантиметровом диапазоне длин волн на переходах $J=1 \leftarrow 0$ молекул типа полярных симметричных волчков CH_3Cl , CF_3H , CH_3I , $\text{CH}_3^{51}\text{Br}$ и $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ исследовались ранее [3]. В этих же работах исследовались и температурные зависимости уширения тех же линий давлением газов. Во всех случаях сдвиг и уширение линий осуществлялись давлением самого исследуемого газа.

Нами изучались температурные зависимости сдвига и уширения давлением исследуемого газа для аналогичных линий $J=1 \leftarrow 0$ молекул типа полярных симметричных волчков PH_3 и $^{15}\text{NH}_3$ в субмиллиметровом диапазоне длин волн. Экспериментальная установка состояла из спектрометра РАД [4] с термостатированной газовой ячейкой, которая могла охлаждаться парами жидкого азота до температур около -140°C . Обычно исследования проводились в температурном интервале $+20^\circ\text{C} \div -120^\circ\text{C}$. При различных температурах исследуемого газа в ячейке измерялись частота центра спектральной линии ν , ширина линии $\Delta\nu$ и давление газа в ячейке. Для каждой из исследовавшихся линий ранее [5,6] были измерены значения несмещенной частоты ν_0 ($\nu_0 = 266944,50 \text{ МГц}$ для $J=1 \leftarrow 0 \text{ PH}_3$ и $\nu_0 = 572112,65 \text{ МГц}$ для $J=1 \leftarrow 0 \text{ }^{15}\text{NH}_3$). С помощью этих данных определялись параметры сдвига $\Delta\nu_c = (\nu - \nu_0)/P$ и уширения $\Delta\nu_u = \Delta\nu/P$ исследуемых линий. Полученные зависимости описывались, как обычно [3-5], степенным законом

$$\Delta\nu_c \sim T^\alpha, \quad \Delta\nu_u \sim T^\beta,$$

и значения α и β определялись методом наименьших квадратов. Полученные таким образом значения показателей степенных зависимостей α и β для обеих линий приведены в табл. 1. Здесь же приведены для сравнения значения α и β , полученные ранее в [3-7] для аналогичных переходов в сантиметровом диапазоне длин волн.

Таблица 1

Экспериментальные значения показателей степеней температурных зависимостей параметров сдвига ($\Delta\nu_c \sim T^\alpha$) и уширения ($\Delta\nu_u \sim T^\beta$) давлением для спектральных линий переходов $J=1 \leftarrow 0$ молекул типа полярных симметричных волчков

Молекула	α	β	Литература
Переходы сантиметрового диапазона			
CH_3Cl	-1,75(20)	-0,83(1)	[6]
CF_3H	-2,06(16)	-0,82(3)	[3]
CH_3I	-1,86(17)	-0,84(6)	[4]
$\text{CH}_3^{51}\text{Br}$	-2,28(19)	-0,96(5)	[4]
$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	-2,23(13)	-0,93(5)	[4]
Переходы субмиллиметрового диапазона			
PH_3	-1,1(1)	-1,1(2)	наст. раб.
$^{15}\text{NH}_3$	-0,8(1)	-1,2(2)	наст. раб.

Рассмотрение данных табл. 1 показывает существенные различия в температурных зависимостях сдвига и уширения линий, полученных в [3-7] и в настоящей работе. Для всех исследовавшихся в сантиметровом диапазоне длин волн переходов $J=1 \leftarrow 0$ сим-

метричных волчков в [3-5] значения параметров α близки к -2 , а β — к -1 (общий характер этих зависимостей подчеркивается определением в [3, 4] средних для всех исследовавшихся линий значений $\bar{\alpha} = -1,95$ [5] и $\bar{\beta} = -0,87$ [7]). Измеренные же в настоящей работе в субмиллиметровой области для аналогичных переходов $J=1 \leftarrow 0$ симметричных волчков значения параметров α и β оба близки к -1 .

Тенденция ослабления температурных зависимостей сдвигов с ростом частоты линий согласуется с оценками в рамках простой модели сдвигов, использовавшейся в [4]. Получая в дополнение к выражению для сдвигов низкочастотных переходов (формула (3) работы [1] для $\nu_0 \ll 1/\tau$, где ν_0 — частота линии, τ — длительность соударения, все обозначения соответствуют [1])

$$\Delta\nu_c = 4\pi\nu_0 |\mu_{01}^z|^2 \mu_{эфф}^2 / h^2 k T \nu_0^2 \rho_0, \quad (1)$$

выражение для предельного случая высокочастотных линий ($\nu_0 \gg 1/\tau$)

$$\Delta\nu_c = 4\pi |\mu_{01}^z|^2 \mu_{эфф}^2 / 3h^2 k T \nu_0 \rho_0^3 \quad (2)$$

в предположении, что радиус соударений ρ_0 от T не зависит, получаем (учитывая $\nu^2 \sim T$) для низкочастотных переходов $\Delta\nu_c \sim T^{-2}$, а для высокочастотных $\Delta\nu_c \sim T^{-1}$, т. е. тенденцию, согласующуюся с экспериментальными данными как [3-7], так и настоящей работы.

При определении же ρ_0 из параметра уширения, как это делалось в [10],

$$\rho_0 \simeq (2kT\Delta\nu_T/\nu)^{1/2}, \quad (3)$$

температурные зависимости усложняются, сохраняя тем не менее отмеченную выше тенденцию, как видно из подстановки экспериментальных данных о $\Delta\nu_T$ табл. 1 в (1) — (3). Более детальный анализ температурных зависимостей будет проведен нами в последующих работах.

В предыдущих работах [1, 2] была, в частности, обнаружена зависимость от частоты величины параметра сдвига. Результаты настоящей работы позволяют, по-видимому, сделать вывод о зависимости от частоты не только величины сдвига, но и показателя степени в температурных зависимостях сдвигов молекулярных спектральных линий давлением газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belov S. P., Krupnov A. F. et al. — J. Molec. Spectr., 1983, 101, p. 258.
2. Belov S. P., Kazakov V. P. et al. — J. Molec. Spectr., 1982, 94, p. 264.
3. Wensink W. A., Noorman C., Dijkeman H. A. — J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1979, 12, p. 1687.
4. Wensink W. A., Noorman C., Dijkerman H. A. — J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1980, 13, p. 4007.
5. Wensink W. A., Noorman C., Dijkerman H. A. — J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1981, 14, p. 2813.
6. Luijendijk S. C. M. Thesis. — The Netherlands: Utrecht University, 1973.
7. Wensink W. A. Thesis. — The Netherlands: Utrecht University, 1979.
8. Helming P., Gordy W. — Phys. Rev., 1969, 188, p. 100.
9. Белов С. П., Крупнов А. Ф., Марков В. Н., Третьяков М. Ю. — Опт. и спектр., 1984, 56, с. 828.
10. Тавис Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. — М.: ИЛ, 1959.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 октября 1984 г.