

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 частот 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

состоянии $v_2 = 1$, наблюдавшийся впервые в [6]. Схема уровней перехода приведена на рис. 1. Из-за близости уровней $s(3, 0)$ и $a(3, 3)$, которая приводит к сильному смешиванию соответствующих им волновых функций, интенсивность этого перехода необычно велика для запрещенного перехода и сравнима с интенсивностью чисто инверсионных

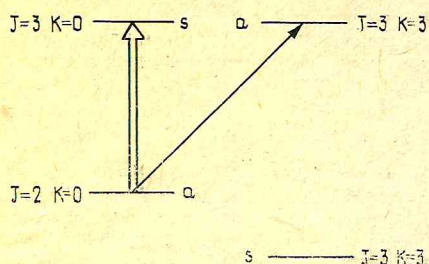


Рис. 1. Схема энергетических уровней исследуемых переходов молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в колебательном состоянии $v_2 = 1$. Толстой и тонкой стрелками показаны разрешенный и запрещенный переходы соответственно.

переходов $^{14}\text{NH}_3$ в состоянии $v_2 = 1$ при $J > 10$. Наблюдение запрещенного перехода проводилось с помощью субмиллиметрового микроволнового спектрометра РАД. Устройство спектрометра и методика измерений с его помощью описаны ранее [3, 7]. В эксперименте методика измерений сдвига и уширения линии вначале была опробована на разрешенном переходе $s(3, 0) \leftarrow a(2, 0)$, частота которого, равная $769,7 \text{ ГГц}$, на $2,8 \text{ ГГц}$ ниже частоты запрещенного перехода*. Результаты измерения частоты и полной ширины этого перехода в зависимости от давления аммиака представлены на рис. 2а и 2б соответственно. Значение частоты перехода при нулевом давлении, найденное путем линейной экстраполяции зависимости $\nu(p)$ (рис. 2а), приведено в таблице. Оно хорошо согласуется с указанным в [6] значением $769\,710,2 \pm 0,2 \text{ МГц}$. Параметры сдвига $\Delta\nu_c$ и уширения $\Delta\nu_y$ перехода, определенные по наклону прямых на

$$\delta = \Delta\nu_c [a(3, 3) \leftarrow a(2, 0)] - \Delta\nu_c [s(3, 0) \leftarrow a(2, 0)] = +0,17 \text{ МГц/Тор}.$$

Таблица 1

Измеренные значения несмещенной частоты ν_0 , параметра самосдвига $\Delta\nu_c$ и параметра самоуширения $\Delta\nu_y$ переходов $s(J', K') \leftarrow a(J, K)$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в состоянии $v_2 = 1$

| Переход | Частота ν_0 , МГц | $\Delta\nu_c$, МГц/Тор | $\Delta\nu_y$, МГц/Тор |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| $s(3, 0) \leftarrow a(2, 0)$ | $769\,710,1 \pm 0,1$ | $3,69 \pm 0,1$ | $11,8 \pm 0,5$ |
| $a(3, 3) \leftarrow a(2, 0)$ | $772\,593,6 \pm 0,2$ | $3,86 \pm 0,15$ | $10,9 \pm 1,0$ |

Полученное значение δ очень мало по сравнению с величинами сдвигов обоих переходов и сравнимо с точностью измерений. Таким образом, можно сделать вывод, что энергетические уровни $s(3, 0)$ и $a(3, 3)$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в $v_2 = 1$ -состоянии сдвигаются давлением почти одинаково. Отсутствие заметного взаимного смещения этих уровней с различными значениями квантового числа K является новым результатом и может быть использовано в дальнейшем в качестве еще одного критерия для проверки существующих и развивающихся в настоящее время методов расчета сдвигов частот линий давлением.

Измерения ширины запрещенного перехода показали (см. табл. 1), что в пределах погрешности измерения она совпадает с шириной разрешенного перехода. Этот результат полностью согласуется с данными, полученными ранее для запрещенных $|\Delta K| = 3$ переходов в молекуле фосфина PH_3 [8], и подтверждает их.

Используя зависимость $\nu(p)$ для запрещенного перехода, мы более точно, чем в [6], определили разность Δ между энергиями уровней $a(3, 3)$ и $s(3, 0)$ **. При нулевом давлении значение Δ равно

$$\Delta = a(3, 3) - s(3, 0) = 2\,883,5 \pm 1 \text{ МГц}.$$

* Запись этого участка спектра с помощью РАД приведена в [6].

** В работе [6] частота перехода $a(3, 3) \leftarrow a(2, 0)$ была измерена только при одном значении давления $p = 0,33 \text{ Тор}$.

Сравнительно большая погрешность в определении Δ , которая превышает погрешность измерения частот разрешенного и запрещенного переходов, обусловлена наличием квадрупольной сверхтонкой структуры у переходов $^{14}\text{NH}_3$, компоненты которой в нашем эксперименте не были разрешены.

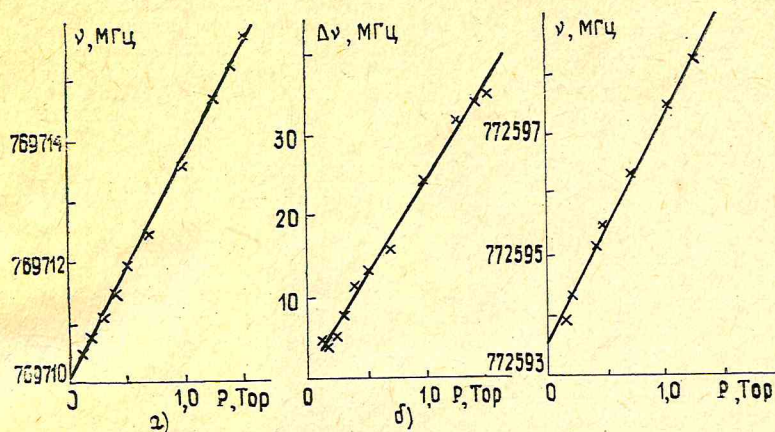


Рис. 2.

Рис. 3.

Рис. 2. а) Зависимость частоты разрешенного перехода $s(3, 0) \leftarrow a(2, 0)$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в $\nu_2 = 1$ -состоянии от давления аммиака; б) зависимость полной ширины этого же перехода от давления.

Рис. 3. Зависимость частоты запрещенного перехода $a(3, 3) \leftarrow a(3, 0)$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в $\nu_2 = 1$ -состоянии от давления аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krishnaji—J. Sci. Ind. Res., 1973, 32, p. 168.
2. Luijendijk S. C. M. Thesis, Utrecht University, 1973; Wensink W. A. Thesis Utrecht University, 1979; Boulet C. Thesis, L'University de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1979.
3. Крупнов А. Ф., Белов С. П. — Изв. вузов—Радиофизика, 1979, 22, № 7, с. 901; Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А. — Изв. вузов—Радиофизика, 1980, 23, № 9, с. 1126; Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. — Изв. вузов—Радиофизика, 1980, 23, № 7, с. 796.
4. Watson J. K. G. — J. Mol. Spectrosc., 1971, 40, p. 536; Fox K. — Phys. Rev. Lett., 1971, 27, p. 233.
5. Алиев М. Р. — Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, с. 417.
6. Belov S. P., Gershtein L. I., Krupnov A. F., Maslovskij A. V., Urban S., Spirko V., Papousek D. — J. Mol. Spectrosc., 1980, 84, p. 288.
7. Крупнов А. Ф. — Вестник АН СССР, 1978, № 7, с. 18.
8. Belov S. P., Burenin A. V., Gershtein L. I., Krupnov A. F., Markov V. N., Maslovskij A. V., Shapin S. M. — J. Mol. Spectrosc. (in print).

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 апреля 1981 г.