

4. В. Л. Гинзбург, УФН, 110, 309 (1973)
5. R. Peierls, Proc. Roy. Soc., A347, 475 (1976); A355, 141 (1977).
6. R. V. Jones and J. C. S. Richards, Proc. Roy. Soc., A221, 480 (1954).
7. R. V. Jones and B. Leslie, Proc. Roy. Soc., A360, 347 (1978).
8. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Теория упругости, изд. Наука, М., § 36, 1965.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

Поступила в редакцию
2 июля 1979 г.

УДК 543.42

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],

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

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):

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

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

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

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 применяемому в теориях уширения линий (см., например, [5]) и отличается только критерием равенством энергии кванта и штарк-энергии*. Подставляя в (3) поле диполя

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

и приравнивая 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.

УДК 539.19

НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНВЕРСИОННОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ФОСФИНА

А. В. Буренин, А. Ф. Крупнов

Первым объектом микроволновой спектроскопии был инверсионный спектр молекулы аммиака [1]. До настоящего времени исследованиям этого «классического» спектра посвящается значительное количество работ (см. обзор [2]). Именно на инверсионном спектре аммиака создан первый мазер [3], и он же является первым спектром многоатомной молекулы, обнаруженным в космосе [4]. В то же время все попытки обнаружить инверсионное расщепление в ближайшем аналоге аммиака — молекуле фосфина PH_3 — были неудачны [5–7]. В настоящее время наиболее жесткая верхняя экспериментальная граница величины инверсионного расщепления в основном колебательном состоянии молекулы фосфина равна 1 кГц [6]. Эта граница определяется разрешением использовавшегося в [6] спектрометра с молекулярным пучком.

Разрешение в 1 кГц в настоящее время близко к предельному; оно фактически связано с временем пролета молекулой установки разумных размеров [8]. Поэтому сейчас трудно ожидать существенного улучшения разрешения спектрометров, а следовательно, и существенного продвижения в изучении инверсионного расщепления в молекуле фосфина путем прямого его наблюдения.

В настоящей заметке мы хотим указать новый метод экспериментального определения инверсионного расщепления, основанный на использовании свойств симметрии состояний молекул типа XH_3 с точечной группой C_{3v} , к которым относится молекула фосфина. На рис. 1 приведена схема уровней энергии фосфина в основном электронном и колебательном состоянии. Существенным обстоятельством для нашей цели является то, что экспериментально наблюдающийся [6] эффект так называемого K -удвоения (расщепление уровней с $|K| = 3$ в результате колебательно-вращательного взаимодействия [9]) «расталкивает» состояния с разным поведением относительно операции инверсии. При этом инверсионное движение будет вносить малый вклад в это расщепление. Знак вклада инверсионного расщепления изменяется при изменении четности вращательного квантового числа J (из-за «перевертывания» симметрии состояний относительно операции инверсии, см. рис. 1). Поэтому K -расщепления уровней с $|K| = 3$ и различными значениями J будут «промодулированы» инверсионным вкладом. Для разделения при обработке инверсионного вклада в расщепление и вклада K -удвоения дополнительным важным обстоятельством является то, что инверсионное расщепление в первом приближении не зависит от квантовых чисел вращательного состояния [10], в то время как K -удвоение зависит весьма резко [9]. При использовании этой идеологии «эффективное разрешение» аппаратуры будет существенно лучше, чем определяющееся просто шириной спектральных линий, по двум причинам. Во-первых, точность измерения положения спектральных линий определяется их шириной, деленной на отношение сигнал/шум [11],