

УДК 543.42 : 621.378

ИССЛЕДОВАНИЕ СДВИГА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНИЙ ДАВЛЕНИЕМ ИНЕРТНОГО ГАЗА

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

Исследованы сдвиги частоты вращательной линии $J = 1 \leftarrow 0$ PH_3 у частоты 267 ГГц давлением инертных газов He, Ne, Ar, Xe. Результаты расчета сдвигов показывают хорошее согласие с экспериментом.

Ранее авторами была дана интерпретация экспериментально измеренных сдвигов спектральных линий давлением газа для переходов $J = 1 \leftarrow 0$ молекул типа симметричного волчка [1]. Сдвиг линий был интерпретирован в терминах штарковского смещения уровней, между которыми происходит переход, в поле других молекул. Представляет несомненный интерес распространение расчета сдвига как на другие переходы молекул, так и на смеси газов.

В работе проведен расчет сдвигов вращательных молекулярных линий давлением инертных газов, результаты которого сравниваются с результатами экспериментальных исследований, выполненных авторами, а также имеющимися в литературе. Рассмотрение этого случая представляет как практический (в связи с применением инертных газов в качестве «буферных»), так и теоретический интерес — с точки зрения проверки плодотворности указанного «штарковского» подхода.

1. Сдвиг частоты спектральной линии определяется как результат штарковского смещения энергетических уровней рассматриваемого перехода молекулы при взаимодействии («столкновении») с другой молекулой. Соударения предполагаются парными, что справедливо до давлений порядка атмосферного [2]. Необходимые вычисления штарковского смещения энергетических уровней в сильных полях проведены в [3]. То обстоятельство, что нас для расчета сдвига интересует, фактически, смещение уровня, усредненное по квантовым числам M , позволяет значительно упростить расчет. Именно, оказалось, что усредненное по M смещение уровней для рассматриваемого случая $K=0$ хорошо аппроксимируется степенной зависимостью

$$\varepsilon = -az^b, \quad (1)$$

где ε и z — соответственно смещение уровня и параметр штарковского взаимодействия, выраженные в единицах hB : $\varepsilon = W/hB$, $z = \mu \mathcal{E}/hB$ (B и μ — вращательная постоянная и дипольный момент молекулы, W — энергия уровня, \mathcal{E} — напряженность электрического поля); зависящие от квантовых чисел постоянные a и b приведены в табл. 1. Как и в [1], считаем, что при сближении молекул на расстояние меньше некоего R_0 рассматриваемая молекула меняет свое квантовое состояние, и, таким образом, область $R < R_0$ не должна учитываться при расчете сдвига линии. Величина R_0 , как и в [1], определяется из условия, что штарковское возмущение становится равным расстоянию до ближайшего верхнего энергетического уровня*. Так, для $J=0$ значение ε при

* Отметим, что такая оценка величины R_0 , разумеется, до некоторой степени произвольна.

этом равно -2 , для $J=1$ $\epsilon=-4$, при $J=2$ $\epsilon=-6$ и т. д.; соответствующие значения z_0 , вычисленные из соотношения (1), приведены в табл. 1.

Для первых вращательных переходов, когда R_0 значительно больше размеров молекулы («радиоспектроскопические соударения» [2]), можно ограничиться дипольным приближением для поля возмущающей молекулы. При соударении полярной молекулы

с атомом инертного газа поле последнего, определяемое величиной индуцированного дипольного момента, с точностью до коэффициента порядка единицы равно

$$\mathcal{E} = \alpha \mu / R^6, \tag{2}$$

где α — поляризуемость атома, R — расстояние между атомом и молекулой. Параметр z в этом случае равен

$$z = \alpha \mu^2 / hBR^6. \tag{3}$$

Таблица 1

J	0	1	2	3
a	0,2131	0,0242	0,002	$4,68 \cdot 10^{-5}$
b	1,5	2	2,486	3,33
z_0	4,45	12,85	25,04	37,28

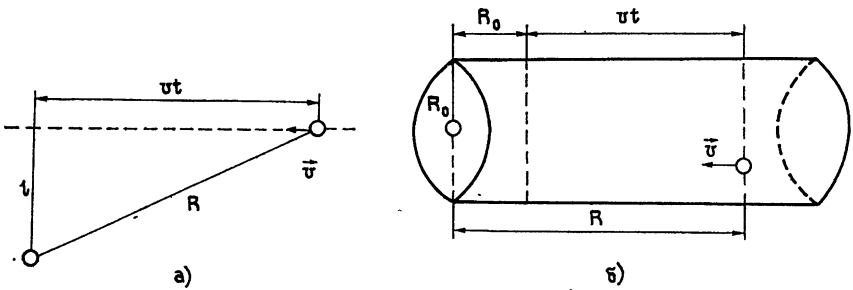


Рис. 1.

Рассчитаем усредненный сдвиг частоты линии. Схема парного соударения молекул приведена на рис. 1. Слабые «радиоспектроскопические» соударения не меняют траектории молекулы, и расчет удобно производить в два приема — для $l > R_0$ (рис. 1а) и $l \leq R_0$ (рис. 1б). Для случая (а): если τ — среднее время между столкновениями, то число столкновений в секунду с прицельным расстоянием от l до $l + dl$ и с относительной скоростью от v до $v + dv$ равно

$$1/\tau = 2\pi nlvF(v)dldv, \tag{4}$$

где n — концентрация атомов, столкновения с которыми рассматриваются, $F(v)$ — функция распределения по относительным скоростям. Среднее по времени смещение уровня энергии молекулы при столкновениях с этими атомами в приближении парных соударений равно

$$1/\tau \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(t) dt = - \frac{2\alpha D}{v\tau l^{6b-1}} \left(\frac{\alpha \mu^2}{hB} \right)^b, \tag{5}$$

где $D = \int_0^{\pi/2} \sin^{6b-2} \varphi d\varphi = \frac{\Gamma(3/2)\Gamma(3b-1/2)}{\Gamma(3b)}$, Γ — гамма-функция.

Подставляя (4) в (5) и интегрируя по l в пределах от R_0 до ∞ и по v от 0 до ∞ , найдем смещение энергии уровня

$$\epsilon_1 = - \frac{4\pi n \mu \sqrt{\alpha} a D z_0^{b-1/2}}{3\sqrt{\hbar B} (2b-1)} \quad (6)$$

(здесь R_0 выражено через z_0 из (3)). Соответственно для случая (б):

$$1/\tau = \pi R_0^2 n v F(v) dv, \quad (7)$$

и аналогичный расчет дает

$$\epsilon_2 = - \frac{\pi n \mu \sqrt{\alpha} a z_0^{b-1/2}}{\sqrt{\hbar B} (6b-1)}. \quad (8)$$

Таким образом, суммарное смещение уровня

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 = - \frac{\pi n \mu \sqrt{\alpha}}{\sqrt{\hbar B}} P, \quad (9)$$

где $P = a z_0^{b-1/2} \left[\frac{1}{6b-1} + \frac{4D}{3(2b-1)} \right]$. Сдвиг частоты линии равен

$$\Delta \nu = (\epsilon_{\text{в}} - \epsilon_{\text{н}}) B = \frac{\pi n \mu \sqrt{\alpha B}}{\sqrt{\hbar}} (P_{\text{н}} - P_{\text{в}}), \quad (10)$$

Т а б л и ц а 2

Переход	$P_{\text{н}} - P_{\text{в}}$
$J = 1 \leftarrow 0$	0,347
$J = 2 \leftarrow 1$	0,234
$J = 3 \leftarrow 2$	0,172

где «н», «в» — индексы нижнего и верхнего уровней соответственно, а $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{в}}$ вычисляются для наименьшего из z_0 уровней, определяющего изменение квантового состояния молекулы (в нашем случае — это z_0 нижних уровней); значения $(P_{\text{н}} - P_{\text{в}})$ приведены в табл. 2. Обычно определяющийся параметр сдвига

$$\Delta \nu_c = \frac{\Delta \nu}{P} = \frac{\pi \mu \sqrt{\alpha B}}{k T \sqrt{\hbar}} (P_{\text{н}} - P_{\text{в}}), \quad (11)$$

и окончательная расчетная формула имеет вид

$$\Delta \nu_c = 11,8 \gamma \frac{\mu \sqrt{\alpha B}}{T} (P_{\text{н}} - P_{\text{в}}) (\text{МГц}/\text{Тор}), \quad (12)$$

где B выражена в ГГц, μ — в единицах Дебая, α — в \AA^3 , γ — численный коэффициент порядка единицы, учитывающий приближенный характер приведенного расчета и определяемый эмпирически.

2. Экспериментальные исследования сдвига и уширения линий проводились с помощью субмиллиметрового микроволнового спектрометра РАД с системой точного измерения частоты [4]. Исследовались сдвиг и уширение спектральной линии $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы фосфина PH_3 на частоте около $\nu_0 \approx 267$ ГГц давлением инертных газов He, Ne, Ar, Xe. Давление газов контролировалось мембранным вакууметром. Для исключения влияния «самосдвига» линии PH_3 давлением использовалась следующая методика. В начале каждого опыта в откачанную ячейку поглощения напускался фосфин PH_3 до давления $p \approx 0,1$ Тор и проводилось измерение частоты центра спектральной линии $J = 1 \leftarrow 0$, которое служило отсчетной точкой для данного опыта. Затем в ячейку последовательно добавлялся инертный газ в интервале давлений $p \approx$

$\approx (0,5 \div 2,5)$ Тор и вновь измерялась частота центра линии. Из полученных таким образом данных определялся параметр сдвига молекулярной линии, вызванный давлением неполярных газов. В каждом опыте одновременно с частотой также измерялась ширина спектральной линии.

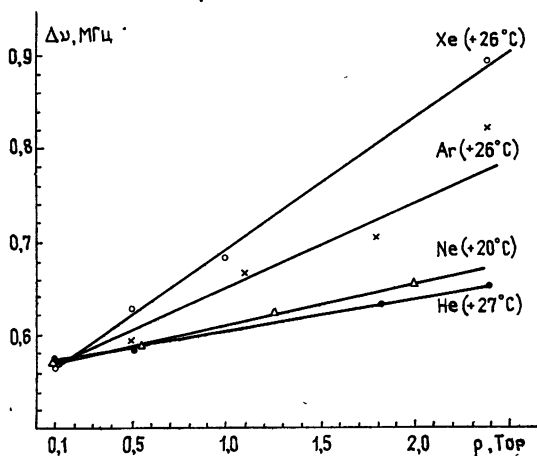


Рис. 2. Экспериментальная зависимость смещения центра линии $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы NH_3 давлением инертных газов.

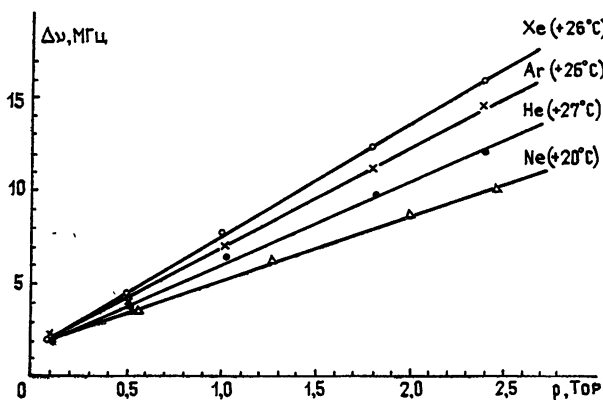


Рис. 3. Экспериментальная зависимость полной ширины линии $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы NH_3 по уровню половинной интенсивности от давления инертных газов.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 2 и 3, а также в табл. 3.

3. В табл. 3 приведены экспериментальные значения параметров сдвига линий давлением инертных газов, полученные в настоящей работе, а также в работах [5, 7], и результаты расчета параметров сдвига. Значения поляризуемости атомов инертных газов вычислены по показателям преломления [6] и равны в единицах \AA^3 : 0,207; 0,396; 1,68 и 4,154 соответственно для гелия, неона, аргона и ксенона; при расчетах в (12) было принято значение $\gamma = 0,874$.

Таблица 3

Молекула	Вращатель- ный переход	Вращат. пост. B , ГГц	Сдвигающ. газ	Эксперим. параметр сдвига	Расчетн. параметр сдвига	Литера- тура
				$\Delta \nu_c^a$, $\frac{МГц}{Тор}$	$\Delta \nu_c$, $\frac{МГц}{Тор}$	
PH ₃	1 ← 0	133,48	He	+ 0,039 (20)	+ 0,036	
PH ₃	1 ← 0	133,48	Ar	+ 0,109 (30)	+ 0,102	
PH ₃	1 ← 0	133,48	Xe	+ 0,142 (50)	+ 0,160	
PH ₃	1 ← 0	133,48	Ne	+ 0,045 (20)	+ 0,051	
H ₂ CO	2 ₀₂ ← 1 ₀₁	36,4**	He	+ 0,01 (4)	+ 0,053	[5]
H ₂ CO	3 ₀₃ ← 2 ₀₂	36,4**	He	+ 0,02 (2)	+ 0,039	[5]
HCl	1 ← 0	312,95	Ar	+ 1,03	+ 0,564	[7]*
HCl	2 ← 1	312,95	Ar	+ 0,39	+ 0,38	[7]*
HCl	3 ← 2	312,95	Ar	+ 0,35	+ 0,28	[7]*

* Эти результаты получены методами инфракрасной спектроскопии.

** $B + C/2$.

Рассмотрение результатов показывает, что для различных исследованных молекул, различных квантовых переходов и различных инертных газов расчетные величины сдвигов, полученные с одним и тем же значением эмпирического коэффициента γ , отличаются от экспериментальных значений в пределах их статистической неопределенности. Это представляет, по-видимому, серьезную поддержку правильности развиваемого «штарковского» подхода к объяснению сдвига молекулярных линий в рассматривавшемся случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Крупнов, В. А. Скворцов, Изв. вузов — Радиофизика, 23, № 3, 374 (1980).
2. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
3. N. K. Hughes, Phys. Rev., 72, 614 (1947).
4. А. Ф. Крупнов, Вестник АН СССР, № 7, 18 (1978).
5. R. V. Nefi, J. Mol. Spectr., 58, 451 (1975).
6. Таблицы физических величин, Атомиздат, М., 1976.
7. C. Boulet, D. Robert, Chem. Phys. Lett., 60, 162 (1978).

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 ноября 1979 г.

INVESTIGATION OF A MOLECULAR LINE SHIFT BY INERT GAS PRESSURE

V. P. Kazakov, A. F. Krupnov, A. A. Mel'nikov, V. A. Skvortsov

Frequency shift of a rotation line $J = 1 \leftarrow 0$ PH₃ near 267 GHz by pressure of inert gases Ne, Ar, Xe is studied. Results of shifts calculation show a good agreement with the experiment.