

На рис. 4 показана зависимость диаграммы направленности от расстояния между 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 слаба и в диаграмме направленности она заметна только в окрестности $\theta = \pm 90^\circ$.

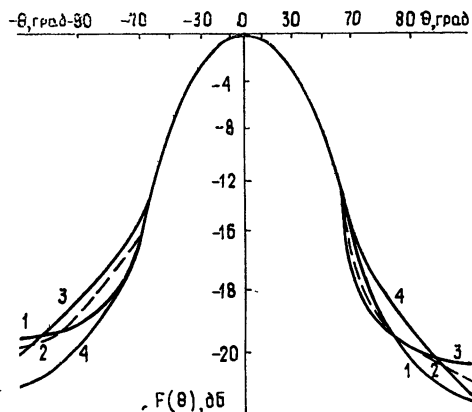


Рис. 4 Зависимость диаграммы направленности от расстояния между волноводами.

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. 837. identical antennas. IEEE Trans. Antennas and Propag., 1976, 24, № 6, p. 837—841.
3. Wilkinson E. J. — Microwave J., 1976, 19, № 7, p. 47.
4. Кравцов В. В., Скорохватова 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 исследовавшихся 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 AsH_3 ($J = 0; 1; 2; 3$, $K = 0$) и PH_3 ($J = 0; 1; 2$, $K = 0, 1, 2$), а также интер-

прегируются результаты Исследования проводились по методике, описанной в [4-9] Большая сила линий и более точная аппаратура позволили получить более высокую точность измерений для линий PH_3 ; меньшая величина вращательной постоянной для AsH_3 позволила перекрыть больший диапазон изменения квантовых чисел J При изучении сдвига относительно слабых по интенсивности сверхтонких квадрупольных компонент молекулы 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 AsH_3 Значения параметров сдвига нормировались на величину параметра сдвига для перехода $J = 1 \leftarrow 0$ 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 PH_3 от квантовых чисел J . Абсолютные значения параметров самосдвига для этих переходов PH_3 приведены в табл. 1

Т а б л и ц а 1

Измеренные величины параметра самосдвига давлением частот переходов ($J + 1 \leftarrow J$, $K \leftarrow K$) молекулы PH_3 в основном колебательном состоянии

Переход		Параметр сдвига, 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 исследовавшихся 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 CH_3Vg и CH_3I . Для единственной молекулы типа симметричного волчка CH_3I , 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 сдвигов с ростом J . Наконец, приведенные в [2] со ссылкой на [1] экспериментальные данные о сдвигах линий молекулы CH_3CCN 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 $\epsilon = \mu_{\text{эфф}}/R^3$, 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 [9], 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.

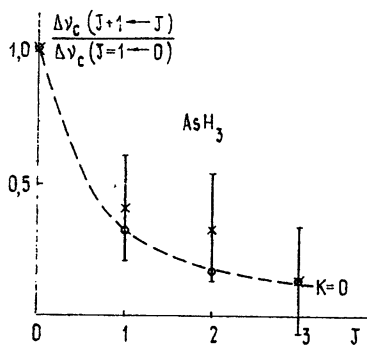


Рис. 1.

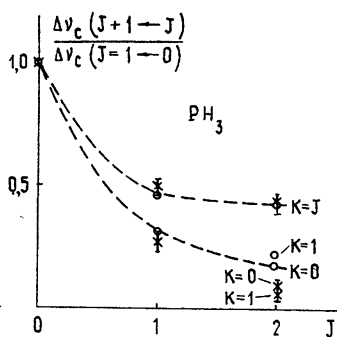


Рис. 2.

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 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 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 AsH_3 с $K = 0$ расчетные и экспериментальные точки согласуются в пределах точности эксперимента; также хорошо согласуются расчетные и экспериментальные точки для переходов PH_3 с $K = J$, и некоторое отличие наблюдается лишь для переходов 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 [6-9] «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 ИПФ 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. Радноспектроскопия. — 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 $^{14}NH_3$ в возбужденном колебательном