

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

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 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

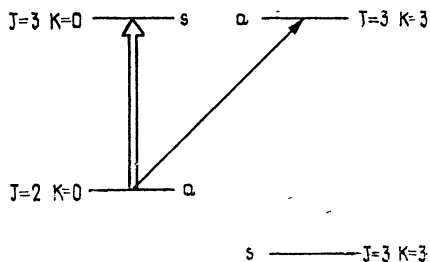


Рис. 1 Схема энергетических уровней исследуемых переходов молекулы  $^{14}\text{NH}_3$  в колебательном состоянии  $v_2 = 1$ . Толстой и тонкой стрелками показаны разрешенный и запрещенный переходы соответственно.

рис. 2а и 2б, указаны в таблице, величина  $\Delta\nu_y$  определялась как полуширина линии на уровне половинной интенсивности, отнесенная к единице давления. Измеренная величина  $\Delta\nu_c$  для перехода  $s(3, 0) \leftarrow a(2, 0)$  также хорошо согласуется с данными [6]. Далее аналогичные измерения были выполнены для запрещенного  $a(3, 3) \leftarrow a(2, 0)$  перехода. Экспериментально наблюдаемая для него зависимость частоты от давления приведена на рис. 3. Она имеет тот же знак, что и для разрешенного  $\Delta K = 0$  перехода, и несколько больший параметр сдвига частоты давлением (табл. 1). Разница между параметрами сдвига обоих исследуемых переходов равна

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

Таблица 1

Измеренные значения несмещенной частоты  $\nu_0$ , параметра самосдвига  $\Delta\nu_c$  и параметра самоуширения  $\Delta\nu_y$  переходов  $^a_s(J', K') \leftarrow ^a_a(J, K)$  молекулы  $^{14}\text{NH}_3$  в состоянии  $v_2 = 1$

Переход	Частота $\nu_0$ , 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  $\delta$  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  $\text{PH}_3$  [8], и подтверждает их.

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

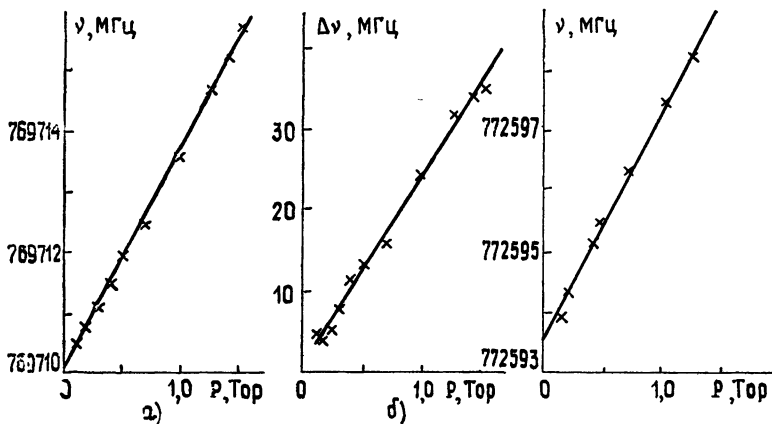


Рис. 2.

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. Алнев 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.