

УДК 621.378

ЗАВИСИМОСТЬ ЗНАКА СДВИГА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНИЙ ДАВЛЕНИЕМ ОТ ВИДА ВОЗМУЩАЮЩЕГО ГАЗА

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

Экспериментально исследованы сдвиги и уширения линий переходов $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ и $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ молекулы H_2^{18}O давлением различных газов. Обнаружена зависимость знака сдвига от вида возмущающего газа, проведено обсуждение механизма зависимости, приведены расчетные оценки. Полученные результаты объясняются на основе модели динамического штарковского сдвига уровней.

Сдвиги молекулярных линий давлением газов являются проявлением межмолекулярных взаимодействий. Другой стороной этих взаимодействий является уширение молекулярных линий давлением газов. Однако степень изученности этих явлений различна. Если уширение активно исследуется только микроволновой спектроскопией более тридцати лет [1], то первые подтвердившиеся впоследствии измерения сдвигов микроволновых молекулярных линий были выполнены лишь в семидесятые годы [2,3]. Трудности экспериментальных исследований сдвигов линий давлением в традиционных микроволновых спектрометрах с приемниками излучения были связаны в основном с эффектами интерференции. Наблюдение линий на скатах частотных характеристик приводило к зависимостям наблюдающегося положения центров линий от давления, не отличимым от истинных сдвигов линий. В инфракрасном диапазоне трудности наблюдения сдвигов были связаны в основном с малой точностью измерения частот линий. Создание субмиллиметрового микроволнового спектрометра РАД [4], практически свободного от вредного влияния интерференции и обладающего высокой точностью измерения частот линий, впервые сделало возможным систематическое исследование явления сдвига молекулярных спектральных линий давлением газов.

В работах [5-16] нами исследовались сдвиги ряда молекулярных линий давлением газов, были измерены сдвиги от 0,15 до 6,1 МГц/Тор и обнаружены некоторые закономерности, связывающие сдвиги линий давлением с параметрами взаимодействующих молекул. Было обнаружено, в частности, что если возмущающие молекулы относятся к типу полярных симметричных волчков, то экспериментальные знаки сдвигов ряда линий давлением совпадают со знаками рассчитанных смещений центров этих линий эффектом Штарка, что было использовано для создания простой модели взаимодействия молекул в этом случае, позволившей успешно объяснить и предсказать ряд случаев сдвигов линий давлением.

В настоящей работе также с помощью спектрометра РАД исследованы сдвиги некоторых из изучавшихся в [5-16] молекулярных линий давлением газов, молекулы которых принадлежат уже к другим типам. В качестве объекта исследования были взяты переходы $J = 1 \leftarrow 0$ основного состояния молекулы аммиака $^{14}\text{NH}_3$ и $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ основного

состояния молекулы воды H_2^{18}O на частотах около 572 и 547 ГГц соответственно. Линия H_2^{18}O наблюдалась в естественной концентрации. Основная часть ранее полученных зависимостей была установлена именно для переходов этих типов: нижних вращательных переходов симметричных волчков, к которым принадлежит переход $J = 1 \leftarrow 0$ аммиака, и переходов между парой достаточно удаленных от прочих уровней, к которым близок переход $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ воды. Ранее для переходов $J = 1 \leftarrow 0$ симметричных волчков, возмущаемых молекулами типа полярных симметричных волчков, во всех пятнадцати случаях, исследовавшихся в [14-16], был получен положительный знак сдвига частоты давлением. В частности, положительный знак был получен для сдвига исследовавшегося в настоящей работе перехода $J = 1 \leftarrow 0$ аммиака аммиаком. Положительный знак сдвига частоты перехода $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ молекулы воды давлением газов, молекулы которых принадлежат к типу полярных симметричных волчков, также был установлен в [14-16] в четырех опытах, соответствовавших наблюдению сдвига этих линий каждой из изотопических разновидностей воды H_2^{16}O и H_2^{18}O давлением аммиака и фосфина.

Таблица 1

Сдвиг и уширение перехода $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы аммиака $^{14}\text{NH}_3$ давлением различных газов

Возмущающий газ	$\Delta\nu_c$ (эксперимент), МГц/Тор	$\Delta\nu_y$, МГц/Тор	$\Delta\nu_c$ (расчет), МГц/Тор	Литература
NH_3 H_2O	+ 6,1 - 0,62	14,4 13,4	+ 3,4 - 1,5	[16] наст. раб.

Параметр уширения $\Delta\nu_y$ определяется как полуширина линии по уровню половинной интенсивности, отнесенная к единице давления.

Таблица 2

Сдвиг и уширение перехода $1_{10} - 1_{01}$ молекулы воды H_2^{18}O давлением различных газов

Возмущающий газ	$\Delta\nu_c$ (эксперимент), Тор/МГц	$\Delta\nu_y$, МГц/Тор	$\Delta\nu_c$ (расчет), МГц/Тор	Литература
NH_3 H_2S HCl H_2O	+ 6,53 - 0,70 - 2,04 - 2,56	17,9 13,6 — 17,5	+ 13,4 - 3,0 - 2,4* - 4,7	[16] и наст. раб. наст. раб. — —

Параметр уширения $\Delta\nu_y$ определяется, как в табл. 1.

В настоящей работе в качестве возмущающих газов изучались HCl , H_2S и H_2O . Молекула HCl относится к легким линейным полярным молекулам, а молекулы H_2O и H_2S относятся к типу легких асимметричных полярных волчков.

Методика исследования сдвига и уширения линий с помощью РАД описана в [10]. Полученные зависимости частоты линий вра-

* При расчете $\Delta\nu_c$ параметр уширения был принят равным $\Delta\nu_y = 15$ МГц/Тор.

от давления представлены на рис. 1 и 2*. Малый разброс экспериментальных точек свидетельствует о хорошей точности измерений. Определенные по рис. 1 и 2 значения параметров сдвига линий собраны в табл. 1 и 2. Для сравнения в таблицах приведены также значения параметров сдвига исследовавшихся линий давлением аммиака.

Результаты настоящей работы показывают, что для обеих исследовавшихся линий знак сдвига этих линий давлением HCl , H_2S и H_2O отрицателен, т. е. отличается от знака сдвига этих же линий давлением аммиака NH_3 . Ввиду неожиданности этого результата нами были проведены контрольные опыты. В одном из них было повторено измерение сдвига линии $l_{10} \leftarrow l_{01}$ H_2^{18}O давлением аммиака, проведенное ранее на другой установке, причем были получены результаты, совпадающие с опубликованными ранее [14–16], что отмечено в табл. 1. Материал другого контрольного опыта был предоставлен Е. Н. Карякиным, которому авторы выражают свою благодарность. Во время проводимых им исследований субмиллиметрового спектра паров воды были измерены сдвиг и уширение аналогичного перехода $l_{10} \leftarrow l_{01}$ возбужденного состояния $\nu_2 = 1$ молекулы H_2^{16}O давлением паров воды, которые близко совпадают с результатами для сдвига и уширения линии основного состояния воды H_2^{18}O . Сходство параметров сдвига основного и возбужденного состояния молекул в случае сходной схемы уровней, а также сходство параметров сдвига для изотопозамещенных молекул были отмечены ранее [5–16]. Таким образом, и этот контрольный опыт подтвердил, как мы считаем, результаты настоящей работы.

Обнаруженное в работе изменение знака сдвига определенных линий молекул давлением при изменении возмущающего молекулярного газа может быть объяснено в рамках также шарковского, но уже динамического механизма сдвига линий. Нетрудно получить, следуя [17], выражение для среднего смещения энергетического уровня наблюдаемого перехода $\Delta \bar{E}_n$ в переменном электрическом поле возмущающей молекулы. В приближении парных соударений с прицельным расстоянием ρ имеем

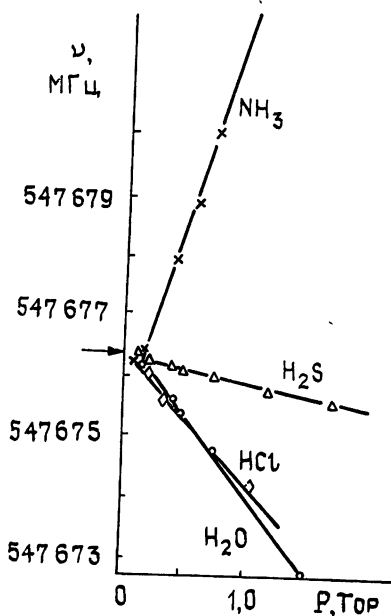


Рис. 1. Зависимость частоты центра линии перехода $l_{10} \leftarrow l_{01}$ молекулы H_2^{18}O от давления аммиака NH_3 , сероводорода H_2S , хлористого водорода HCl и паров воды H_2O .

* Отметим особенности поведения зависимостей частоты линий от давления в области малых давлений газа. В то время как в случае самосдвига экстраполяция графика к нулевым давлениям дает частоту несмещенной линии ν_0 , в случае сдвига линии исследуемого вещества сторонним газом легко показать, что при экстраполяции к нулевым давлениям график пересекает ось частот в точке $\nu_0 + (\Delta\nu_{c1} - \Delta\nu_{c2})P_0$, где $\Delta\nu_{c1}$ — параметр самосдвига исследуемой линии, $\Delta\nu_{c2}$ — параметр сдвига исследуемой линии сторонним газом, P_0 — исходное давление исследуемого газа. В том случае, когда $\Delta\nu_{c1}$ и $\Delta\nu_{c2}$ различаются знаком, отличие точки пересечения от ν_0 наиболее велико. Этот эффект ясно наблюдается на рис. 1 и 2, где стрелками показаны значения $\nu_0(\text{NH}_3) = 572\,497,99$ МГц и $\nu_0(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 547\,676,44$ МГц.

$$\Delta E_n = - \frac{x}{h} \sum'_m |\mu_{nm}^{(z)}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|G(\nu)|^2}{\nu_{mn} - \nu} d\nu, \quad (1)$$

где μ_{nm} — матричный элемент составляющей дипольного момента вдоль возмущающего поля $\epsilon(t)$, $x = 2\pi n\nu \rho d\rho$ — число соударений в единицу времени (n — плотность возмущающих молекул, ν — средняя скорость относительного движения соударяющихся молекул), $G(\nu)$ — спектр возмущающего поля, $\nu_{mn} = (E_m - E_n)/h$. Детальные расчеты ввиду сложного характера самого возмущения и большого числа необходимых усреднений требуют отдельного рассмотрения и будут проведены нами в последующих работах.

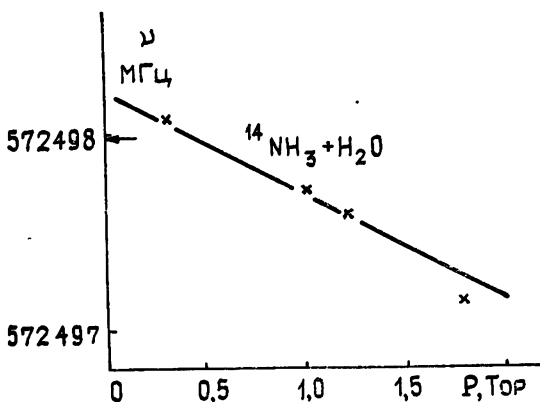


Рис. 2. Зависимость частоты центра линии перехода $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ от давления паров воды H_2O . Стрелкой указана частота несмещенной линии.

Здесь мы ограничимся оценочным расчетом параметра сдвига для перехода $J = 1 \leftarrow 0$ с учетом смещения одного лишь нижнего уровня (отчасти это оправдано тем, что в статическом поле среднее по квантовым числам M смещение уровней с $J \neq 0$ во втором порядке теории возмущений равно нулю [1]). В этом случае из (1) следует

$$\Delta\nu_c(p) = - \frac{\overline{\Delta E_0}}{hp} = \frac{2\pi |\mu_{01}^{(z)}|^2 \nu p d\rho}{h^2 kT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|G(\nu)|^2}{\nu_0 - \nu} d\nu, \quad (2)$$

где $p = nkT$ — давление возмущающего газа, ν_0 — частота перехода $J = 1 \leftarrow 0$.

Наиболее существенным для данного случая физическим различием исследовавшихся легких полярных возмущающих молекул является, по-видимому, принадлежность молекул NH_3 к молекулам типа симметричного волчка, а молекул HCl , H_2O и H_2S — соответственно к линейным молекулам и молекулам типа асимметричного волчка. Как известно [1], полярные молекулы типа симметричного волчка имеют постоянную по пространственной ориентации составляющую дипольного момента, в то время как ни линейные молекулы, ни молекулы типа асимметричного волчка такой составляющей не имеют. Естественно предположить, что это различие может играть роль в наблюдающемся эффекте изменения знака сдвига линии. При этом нужно учитывать, разумеется, что сохранение постоянной пространственной ориентации мо-

лекулы в нашем случае имеет значение только во время соударения, и, таким образом, учитывая малость времени соударения, можно ожидать различия в поведении при соударениях молекул разных типов в первую очередь для быстро вращающихся молекул. В среднем более быстрое вращение будет наблюдаться у легких, т. е. обладающих малыми моментами инерции, молекул. Тяжелые же молекулы в этих предположениях должны вести себя в роли возмущающих одинаковым образом независимо от того, являются ли они симметричными, асимметричными или линейными молекулами.

Для простоты будем рассматривать в качестве возмущающего объекта молекулу газа в «наивероятнейшем» состоянии. Тогда импульс поля, действующий на исследуемую молекулу при пролете вблизи нее возмущающей молекулы, будет для симметричных и (или) медленно вращающихся молекул иметь вид «видеоимпульса» длительностью $\tau \simeq \rho/v$ и амплитудой $\epsilon_0 \simeq \mu_{\text{эфф}}/\rho^3$, где для медленно вращающихся молекул эффективный дипольный момент $\mu_{\text{эфф}}$ равен полному дипольному моменту возмущающей молекулы μ , а для легкого симметричного волчка с вращательными постоянными A и B $\mu_{\text{эфф}} = \mu \sqrt{B}/(\sqrt{A} + \sqrt{B})$ ($\mu_{\text{эфф}}$ равен в этом случае проекции дипольного момента на ось вращения волчка). Упрощенный спектр такого возмущения показан на рис. 3а. Для быстро вращающихся линейных и асимметричных молекул импульс поля имеет вид «импульса с заполнением», амплитуда поля которого $\epsilon_0 \simeq \mu/\rho^3$, а упрощенный спектр показан на рис. 3б. Частота переменного поля «заполнения» определяется частотой вращения молекулы; для линейных молекул $\nu_{\text{вр}} \simeq 2BJ_{\text{max}}$, где B — вращательная постоянная, $J_{\text{max}} = (kT/2hB)^{1/2}$ — вращательное квантовое число, соответствующее максимуму населенности вращательных уровней [1]. Для грубых оценок в случае сильно асимметричного волчка можно пользоваться средним геометрическим трех вращательных постоянных. Оцененное в этих предположениях число оборотов за время соударения для легких молекул, приведенных в табл. 1 и 2, лежит в пределах от двух до трех (т. е. $\nu_{\text{вр}} = (2 \div 3)\tau^{-1}$). Для возмущения, свойства которого отражены на рис. 3, интеграл в (2) при обычно выполняющемся условии $\nu_0 \ll 1/\tau$ ($\nu_0 \sim 10^{10} - 10^{11}$ Гц, $1/\tau \sim 10^{12}$ Гц [1]) легко вычисляется и равен $2q^2 \tau \nu_0$ для случая а) и $-4q^2 \nu_0 / \tau \nu_{\text{вр}}^2$ для случая б). Принимая для оценок $q \sim \epsilon_0 \tau$ и выполняя интегрирование по ρ в (2), получим

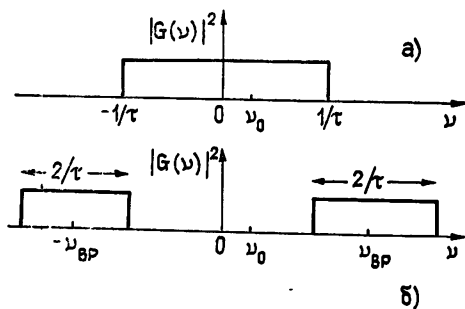


Рис. 3.

$$\Delta \nu_c = \frac{4\pi \nu_0 |\mu_{01}^{(z)}|^2 \mu_{\text{эфф}}^2}{h^2 k T \nu^2 \rho_0} \quad \text{для случая а);} \quad (3)$$

$$\Delta \nu_c = - \frac{8\pi \nu_0 |\mu_{01}^{(z)}|^2 \mu^2}{3h^2 k T \nu_{\text{вр}}^2 \rho_0^3} \quad \text{для случая б),} \quad (4)$$

где ρ_0 — минимальное прицельное расстояние, которое может быть оценено по параметру уширения линии $\Delta \nu_y$ [1], как $\rho_0 = [(2kT\Delta \nu_y)/v]^{1/2}$. Результаты расчета параметра сдвига при $T = 300$ К по соотношениям

(3) и (4) приведены в табл. 1 и 2*; видно, что рассчитанные знаки и порядки величин $\Delta\nu_c$ совпадают с экспериментальными. Примечательным результатом рассмотрения, приведенного выше, является получение в расчетных формулах (3), (4) пропорциональности сдвигов частоте перехода ν_0 , обнаруженной экспериментально ранее в [7, 8].

Таким образом, обнаруженные в настоящей работе и в [7, 8] динамические, по существу, зависимости сдвигов линий давлением объясняются, действительно, единым образом на основе динамического эффекта Штарка. Проведенные исследования позволяют, по нашему мнению, приступить к количественным расчетам явления сдвига линий давлением, а также температурных зависимостей сдвигов и т. п. Особенно следует отметить, что, как видно из данных табл. 1 и 2, сдвиг в ряде случаев оказывается явлением намного более чувствительным к деталям межмолекулярных взаимодействий, нежели использовавшееся почти исключительно для исследования этих взаимодействий уширение линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия.— М.: ИЛ, 1959.
2. Luijendijk S. C. M. Thesis, Utrecht University, 1973.
3. Karyakin E. N., Крупнов А. Ф., Parousek D., Shchurin Ju. M., Urban S. — J. Molec. Spectrosc., 1977, 66, p. 171.
4. Крупнов А. Ф. — Вестник АН СССР, 1978, № 7, с. 18.
5. Андреев Б. А., Белов С. П., Буренин А. В., Герштейн Л. И., Крупнов А. Ф., Масловский А. В., Шапин С. М.— Оптика и спектроскопия, 1978, 44, с. 620.
6. Крупнов А. Ф. — Изв. вузов — Радиофизика, 1979, 22, № 2, с. 247.
7. Крупнов А. Ф. VI Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Tours, Abstracts of papers, Paper Z2, 1979.
8. Крупнов А. Ф., Белов С. П. — Изв. вузов — Радиофизика, 1979, 22, № 7, с. 901.
9. Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. — Оптика и спектроскопия, 1979, 46, с. 1012.
10. Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А. — Изв. вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 7, с. 796.
11. Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А. — Изв. вузов — Радиофизика, 1980, 23, № 9, с. 1126.
12. Belov S. P., Gershtein L. I., Крупнов А. Ф., Maslovskij A. V., Urban S., Spirko V., Parousek D. — J. Molec. Spectrosc., 1980, 84, p. 288.
13. Urban S., Spirko V., Parousek D., McDowell R. S., Nereson N. G., Belov S. P., Gershtein L. I., Крупнов А. Ф., Maslovskij A. V., Curtis J., Narahari Rao K. — J. Molec. Spectrosc., 1980, 79, p. 455.
14. Белов С. П., Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А.— Изв. вузов — Радиофизика, 1981, 24, № 10, с. 1286.
15. Белов С. П., Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Мельников А. А., Скворцов В. А.— Изв. вузов — Радиофизика, 1981, 24, № 10, с. 1286.
16. Belov S. P., Kazakov V. P., Крупнов А. Ф., Markov V. N., Mel'nikov A. A., Skvortsov V. A., Tretyakov M. Ju. — J. Molec. Spectrosc., 1982, 93.
17. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Наука, 1977.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 марта 1982 г.

DEPENDENCE OF THE SIGN OF PRESSURE LINESHIFT OF MOLECULAR LINES ON THE TYPE OF DISTURBING GAS

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

Shifts and broadenings of the lines of transitions $J = 1 \leftarrow 0$ $^{14}\text{NH}_3$ molecule and $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ H_2^{18}O molecule by pressure of different gases are experimentally investigated. A dependence of the sign of lineshifts on the type of disturbing gases is found. The dependence mechanism is discussed and estimations have been carried out. Results obtained are explained on the basis of a dynamic Stark shift of the levels model.

* При расчете $\Delta\nu_c$ с перехода $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ молекулы воды принималось во внимание взаимодействие лишь этой пары уровней, поэтому значение сдвига, полученное по (3) и (4), было увеличено вдвое.