

Как следствие, структура рефракционных моделей может быть ограничена доступно измеряемыми метеозементами и некоторыми радиохарактеристиками атмосферы (см. [8]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тезисы докл. Всесоюзного совещания по рефракции электромагнитных волн в атмосфере. — Томск: ТФ СО АН СССР, 1983. — 294 с.
2. Таблицы рефракции Пулковской обсерватории. Изд. 5-е. — Л.: Наука, 1985. — 48 с.
3. Мустель Э. Р., Хведелиани В. А., Чертопруд В. Е. // Астрон. журн. 1976. Т. 53. № 5. С. 1060.
4. Чертопруд В. Е., Мустель Э. Р., Мулюкова Н. Б. // Астрон. журн. 1980. Т. 57. № 1. С. 138.
5. Чертопруд В. Е., Мулюкова Н. Б., Мустель Э. Р. // Астрон. журн. 1981. Т. 58. № 5. С. 1063.
6. Astronomical Tables of the Sun, Moon and Planets. USA: Willmann-Bell, 1971.
7. Solar-Geophys. Date. USA: Nat. Geoph. Date Center, 1985.
8. Китаи Ш. Д. II Всесоюзная школа-симпозиум по распространению миллиметровых и субмиллиметровых волн в атмосфере. — Фрунзе: Илим, 1986. С. 131.

Научно-исследовательский
радиофизический институт

Поступила в редакцию
26 июня 1987 г.

УДК 539.194.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО СПЕКТРА HF-ДИМЕРА

Н. Ф. Зобов, Е. Н. Карякин

Исследование водородной связи представляет большой интерес для многих областей физики и химии. С начала 70-х годов большой вклад в изучение структуры комплексов с водородной связью стала вносить ИК и МВ спектроскопия высокого разрешения. До недавнего времени большинство исследований спектров высокого разрешения слабосвязанных комплексов проводилось с помощью неравновесных молекулярных пучков. Изэнтропическое расширение газовых смесей позволяет получать низкую (1—50 К) поступательно-вращательную температуру и, как следствие, большое относительное содержание комплексов в пучке. Ширины линий при таких условиях получаются малыми (1—10 кГц), поскольку молекулы в пучке движутся практически без столкновений. Из-за сильного охлаждения газа в пучке исследование спектров комплексов ограничено только низкими энергетическими состояниями.

Другой метод — это исследование спектров высокого разрешения слабосвязанных комплексов в равновесной газовой фазе. Такие исследования проводятся при более высокой температуре (150—300 К), поэтому заселены более высокоэнергетические вращательные и колебательные состояния. Наибольшая концентрация комплексов в равновесной газовой фазе получается вблизи точки фазового перехода газ — жидкость. При рабочих давлениях МВ спектрометров 10—100 мТор для увеличения концентрации комплексов приходится охлаждать ячейку до температур порядка 150—200 К. Концентрация комплексов квадратично зависит от давления, и, следовательно, при исследовании комплексов в равновесной газовой фазе желательно применять спектрометры с более высокими рабочими давлениями. С другой стороны, при повышении давления увеличивается столкновительная ширина линии и падает разрешение спектрометра. В зависимости от расстояния между линиями комплексов при исследовании спектров в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн оптимальным давлением будет давление от нескольких десятых до нескольких единиц мм. рт. столба. Именно этот диапазон давлений является оптимальным при исследовании спектров молекул на спектрометре РАД [1]. Таким образом, на спектрометре с радиоакустическим детектором можно получать концентрации комплексов на 2—3 порядка больше, чем в других МВ спектрометрах, исследующих комплексы в равновесной газовой фазе.

В данной работе сообщается о результатах исследования миллиметровых и субмиллиметровых спектров слабосвязанных комплексов на спектрометре РАД. Для этой цели была изготовлена охлаждаемая ячейка с возможностью непрерывной прокачки газа. Давление измерялось с помощью датчика деформационного газоразрядного вакуумметра, присоединенного к ячейке. Поглощающая часть ячейки охлаждалась пропанолом, имеющим низкую температуру плавления. Пропанол охлаждался до необходимой температуры жидким азотом. Температура в поглощающей части ячейки измерялась с помощью платинового термосопротивления, прикрепленного к внешней поверхности поглощающей ячейки.

Одним из интереснейших объектов исследования прецизионной молекулярной спектроскопии среди комплексов с водородной связью является HF-димер. Это связано, во-первых, с нетривиальными свойствами симметрии [2, 3], приводящими к инверсионному расщеплению колебательно-вращательных уровней, и, во-вторых, с уникаль-

ной квазилинейностью HF-димера [4]. Спектр (HF)₂ исследовался как с помощью молекулярных пучков в МВ диапазоне [2, 5], так и в равновесной газовой фазе в ИК [6, 9] и МВ [7] (до 126 ГГц) диапазонах. В этих работах были определены спектроскопические константы и инверсионное расщепление в основном колебательном состоянии для K-подполос с K_a=0, 1, 2. Взятые из работы [7] константы, полученные путем анализа МВ и ИК данных, позволяют рассчитать спектр (HF)₂ во вращательных состояниях с K_a = 0, 1, 2 до J = 40—50 с точностью 10—20 МГц.

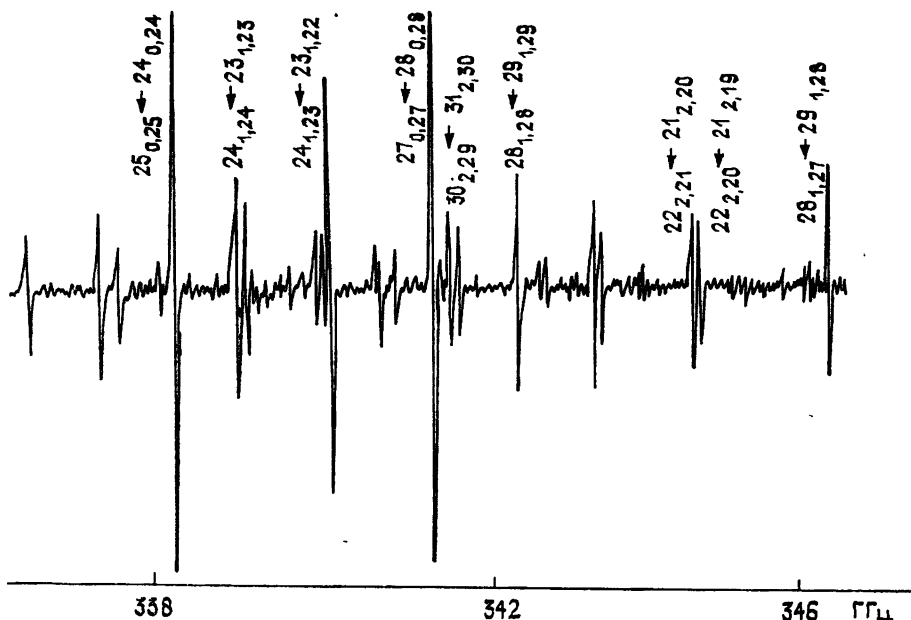


Рис. 1.

Нами были получены записи спектра HF-димера в диапазоне 185—385 ГГц при давлении HF в ячейке 0,4—1,6 Тор и при температурах от 200 до 293 К. На рис. 1 приведена запись спектра HF-димера в диапазоне около 340 ГГц ($P=0,5$ Тор, $T=208$ К). Интенсивность наблюдавшихся линий зависела от давления и температуры ячейки. Спектр появлялся только при охлаждении ячейки, и интенсивность линий росла с уменьшением температуры и увеличением давления HF. Оптимальная температура наблюдения спектра HF-димера на спектрометре РАД составила около 210 К. Частота линий определялась по опорному спектру [6]. В наблюдаемом нами спектре были идентифицированы все вращательно-инверсионные переходы в исследованных ранее [2, 4—7] состояниях с K_a = 0, 1, 2. Наблюдавшиеся на спектрометре РАД переходы имеют отношение S/N примерно на два порядка больше, чем аналогичные переходы в работе [7]. При полученном отношении S/N на записях спектра HF-димера присутствует большое количество неидентифицированных линий, которые, по всей видимости, принадлежат к спектру HF-димера в состояниях с K_a до 5, а также линии, относящиеся к вращательно-инверсионным переходам в возбужденных низкочастотных колебательных состояниях с энергиями до 500—700 см⁻¹.

Таким образом, в результате наших исследований получены первые субмиллиметровые спектры высокого разрешения HF-димера. Большой сигнал/шум, широкий частотный диапазон, возможность свободного варьирования давления и температуры говорят о больших возможностях исследований слабо связанных комплексов (таких, как (H₂O)₂, HF—H₂O, (HCl)₂, HF—HCl) на спектрометре с радиоакустическим детектором.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Крупнову за постановку задачи и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов С. П., Буренин А. В., Герштейн Л. И. и др. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. С. 295.
2. Dyke T. R., Howard B. J., Klempner W. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2442.
3. Hougén J. T., Ohashi N. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 109. P. 134.
4. Pine A. S., Lafferty W. J., Howard B. J. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2939.
5. Howard B. J., Dyke T. R., Klempner W. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5417.
6. Pine A. S., Lafferty W. J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2154.
7. Lafferty W. J., Suenram R. D., Lovas F. J. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 123. P. 434.

УДК 537.86:530.145

К ВОПРОСУ О СДВИГАХ ЧАСТОТЫ В ПУЧКЕ АТОМОВ ЦЕЗИЯ ПРИ ДВОЙНОМ СВЧ-НЧ РЕЗОНАНСЕ

М. Н. Пененков, В. Г. Гогин, Е. М. Савельев,
В. Е. Байков, Л. А. Будкин, А. И. Пихтелев

Исследования физических эффектов, определяющих сдвиги частоты магнитонезависимого (0—0)-перехода атомов цезия, используемого в пучковых стандартах частоты [1], не потеряли своей актуальности и вызывают значительный интерес [2—4]. Потребность в этих исследованиях связана прежде всего с необходимостью дальнейшего улучшения характеристик этих приборов и с наличием ряда неясных причин возникновения наблюдаемых сдвигов частоты, необъяснимых в рамках существующих представлений.

В настоящем сообщении предложена теоретическая модель для описания проявляющихся на практике частотных сдвигов, основанная на явлении двойного СВЧ-НЧ резонанса [5], низкочастотная составляющая которого обусловлена неоднородностью постоянного магнитного поля H_c в области взаимодействия атомов с СВЧ полем. Проведены расчеты структуры поля H_c , которые позволили определить НЧ поле и связанные с ним сдвиги частоты (0—0)-перехода. Показано, что экспериментально полученные зависимости сдвигов частоты в АЛТ от уровня СВЧ мощности хорошо описываются предложенной теорией.

1. СВЧ-НЧ резонанс. Возмущение квантовой системы двумя резонансными полями приводит к частотным сдвигам наблюдаемых линий [5, 6]. В атомно-лучевой трубке (АЛТ) с магнитной селекцией атомов по квантовым состояниям неизбежно существуют неоднородности поля H_c . Наличие таких неоднородностей в области СВЧ взаимодействия можно представить в виде суммы гармоник с частотами, кратными обратному времени пролета τ через эту область. Наиболее близкая к частоте зеемановского расщепления атомов цезия гармоника определяет амплитуду низкочастотного поля H_{12} и вызывает частотные сдвиги.

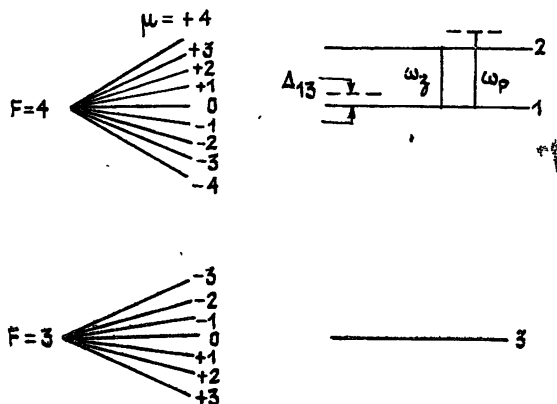


Рис. 1. Схема энергетических уровней атома ^{133}Cs в магнитном поле.

Используем трехуровневую аппроксимацию спектра основного состояния, в котором одна пара уровней 1 и 3 образуют (0—0)-переход, а пара 1—2 — переход зеемановской структуры с $\Delta\mu = 1$ (—1) (рис. 1). Выбор уровня 2 выше или ниже уровня 1 задается асимметрией заселенностей $N(\mu > 0) > N(\mu < 0)$ и наоборот (для состояния $F=4$).

Выражение для сдвига частоты Δ_{13} можно получить из условия экстремума населенности уровня 1, решение для которой получено в [5]: