

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЯДЕР ДЕЙТЕРИЯ С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛЯМИ В МОЛЕКУЛЕ $N^{14}D_3$

Н.Г.Басов, А.С.Башкин

Молекула аммиака NH_3 наиболее хорошо и полно по сравнению с другими многоатомными молекулами исследована методами радиоспектроскопии [1]. Теоретическому расчету и наблюдению сверхтонкой структуры (СТС) ее инверсионного спектра посвящены работы [1 – 5]. Особенно большой интерес возник к этой молекуле в связи с использованием молекулярных генераторов в качестве стандартов частоты [6].

После подробного исследования молекулы "легкого" аммиака стала актуальной задача выяснения характера сверхтонких взаимодействий (определение констант квадрупольной и магнитной связи) ядер дейтерия с внутримолекулярными полями в изотопически замещенной молекуле ND_3 .

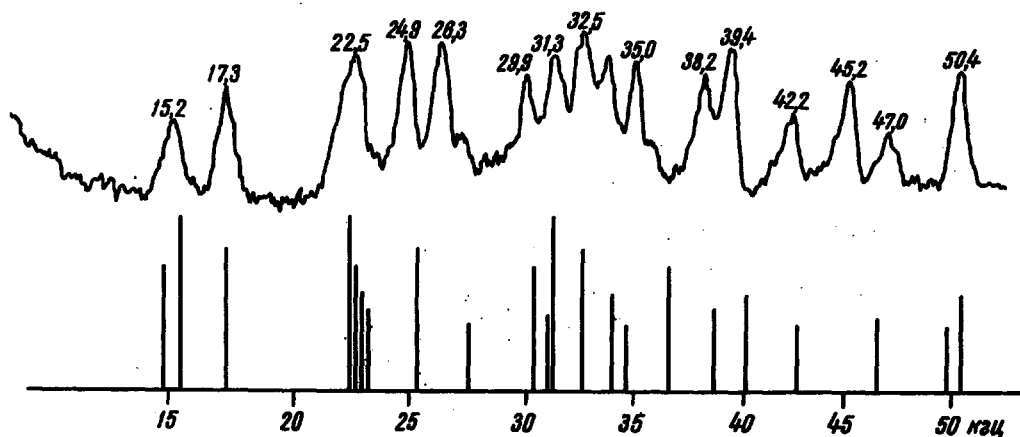
Разработанная в работе [3] методика расчета СТС инверсионных переходов молекулы $N^{14}H_3$ была распространена на случай $N^{14}D_3$ [7] и оказалась чрезвычайно громоздкой. Используя данные по $N^{14}H_3$ [3 – 5], удалось провести оценки большинства констант сверхтонких взаимодействий в молекуле $N^{14}D_3$ [7]. Таким способом, очевидно, невозможно оценить лишь константу электрического квадрупольного взаимодействия ядер дейтерия с внутримолекулярным полем $eQ_j Q_D$, так как протон не имеет квадрупольного момента.

Экспериментальное измерение СТС инверсионных линий $N^{14}D_3$ [8] на спектроскопе со штарковской модуляцией (ширина линии более 25 мк) не дало удовлетворительных результатов из-за низкой разрешающей способности. Использование же спектроскопа на основе молекулярного генератора на пучке молекул $N^{14}D_3$ [9] (ширина линий $\sim 800 \text{ мк}$) привело к разрешению спектра СТС около главной линии $J = K = 6$ [10] (K – проекция вращательного момента J молекулы на молекулярную ось симметрии).

В работе [11], благодаря применению математического аппарата теории группы трехмерных вращений, расчет СТС инверсионного спектра ND_3 значительно упростился, однако расшифровку спектра СТС не удалось завершить из-за его большой сложности.

В данной работе была исследована СТС инверсионных переходов $J = 5, K = 3$; $J = 3, K = 2$; $J = K = 4$ на спектроскопе, аналогичном описанному [9] (ширина линий $\sim 800 \text{ мк}$, точность частотных измерений $\sim 200 \text{ мк}$). Выбор инверсионной линии $J = 5, K = 3$ (частота $1509, 22 \text{ МГц}$)

обусловлен тем, что матричные элементы электрических квадрупольных и спин-спиновых взаимодействий благодаря их пропорциональности множителю $[3K^2/J(J+1)-1]$ [7] уменьшаются для этой линии более, чем на порядок и становятся значительно меньше матричных элементов магнитного дипольного взаимодействия, только от величины константы которого теперь будет существенно зависеть вид спектра СТС, следовательно, его расшифровка значительно упрощается.



Наблюдаемая и теоретическая (вариант eq, $Q_D = -78 \text{ кГц}$, $\sigma = -1,8 \text{ кГц}$) сверхтонкая структура инверсионной линии $J = K = 4$ молекулы N^{14}D_3 (цифры дают расстояния спутников от главной линии в килогерцах)

Выбор инверсионной линии $J = 3, K = 2$ (частота $1560,78 \text{ МГц}$) был связан с полным исчезновением, опять же благодаря множителю $[3K^2/J(J+1)-1]$ всех матричных элементов спин-спиновых и электрических квадрупольных взаимодействий в первом приближении теории возмущений. Поэтому СТС данного инверсионного перехода будет определяться только магнитными взаимодействиями ядра и ядер дейтерия с полем молекулы.

Наилучшее совпадение расчетных вариантов с экспериментальными спектрами СТС инверсионных линий $J = 5, K = 3$ и $J = 3, K = 2$ получается при значении константы магнитного дипольного взаимодействия ядер дейтерия с полем молекулы $\sigma = -1,8 \pm 0,5 \text{ кГц}$, что более, чем в два раза меньше величины σ приведенной в работах [7, 11] ($\sigma = -4,6 \text{ кГц}$).

Константу электрического квадрупольного взаимодействия наиболее удобно находить из СТС инверсионных линий с K , не кратным трем, так как в этом случае благодаря требованиям ядерной статистики и симметрии волновых функций возможны только уровни типа E , обладающего более низкой симметрией, чем для инверсионных линий с K ,

кратным трем, когда уровни СТС должны характеризоваться индексами неприводимых представлений A_1 и A_2 группы перестановок трех идентичных ядер дейтерия. Из этих соображений с учетом возможно большей интенсивности перехода и наличия необходимой аппаратуры была выбрана для исследований инверсионная линия $J = K = 4$ (частота 1613 МГц), для которой из сравнения экспериментального и теоретически полученных вариантов спектров СТС удалось найти величину константы электрического квадрупольного взаимодействия ядер дейтерия с полем молекулы $e q_j Q_D = -78 \pm 4 \text{ кГц}$, что значительно больше предполагаемой в работе [11] ($e q_j Q_D = -50 \text{ кГц}$) и намного меньше, чем в работе [8] ($e q_j Q_D = 200 \text{ кГц}$).

Как видно из рисунка, абсолютного совпадения расчетного и экспериментального варианта добиться не удалось. В настоящее время проводится дальнейшая работа по учету взаимодействий (в частности, во втором приближении теории возмущений) для более точного определения величин найденных констант.

В заключение авторы выражают благодарность В.С.Зуеву за ценные советы при проведении работы.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
16 июля 1968 г.

Литература

- [1] Ч.Таунс, А.Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959.
- [2] W. E. Good. Phys. Rev., 70, 213, 1946.
- [3] G. R. Gunter-Mohr, C. H. Townes, J. H. Van Vleck. Phys. Rev., 94, 1191, 1954.
- [4] G. R. Gunter-Mohr, R. L. White, A. L. Schawlow, W. E. Good, D. R. Coles. Phys. Rev., 94, 1184, 1954.
- [5] G. P. Gordon. Phys. Rev., 99, 1253, 1955.
- [6] А.Н.Ораевский. Молекулярные генераторы. Изд., Наука, М., 1964.
- [7] G. F. Hatley. J. Chem. Phys., 26, 1482, 1957.
- [8] G. R. Herrmann. J. Chem. Phys., 29, 875, 1958.
- [9] Н.Г.Басов, В.С.Зуев, К.К.Свидзинский. Труды ФИАН, 21, 176, 1963.
- [10] В.С.Зуев. Оптика и спектроскопия, 12, 641, 1962.
- [11] К.К.Свидзинский. Труды ФИАН, 21, 107, 1963.