1947 УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК Т. XXXI, вып. 3.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ

В. Л. Гинзбург

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 320
§ 1. Теория 321
§ 2. Инверсионный спектр аммиака 327
§ 3. Поглощение ряда газов при атмосферном давлении 333
§ 4. Вода 334
§ 5. Кислород 337
§ 6. Зееман- и Штарк-эффект 340
§ 7. Радиоспектроскопия атомов и атомных ядер 342

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно развивается применение радиофизических методов для изучения молекулярных термов и характера соударений между молекулами в газе. Эта новая область применения радиометодов может быть с большим основанием названа радиоспектроскопией молекул. Общая идея радиоспектроскопии не нова и тесно примыкает к основному направлению, в котором радиоволны применялись и применяются для изучения свойств вещества, а именно к измерению в зависимости от частоты показателей поглощения и преломления волн радиодиапазона в различных телах (сверхпроводниках, ферромагнетиках, сегнетоэлектриках, полярных растворах, электролитах и т. д.). Молекулярная радиоспектроскопия также сводится по сути дела к измерению показателя преломления и, главным образом, поглощения радиоволн в газе. Однако в этом случае обычно легко перейти от такой макроскопической величины, как показатель поглощения, к свойствам отдельной молекулы. В частности, собственные частоты молекулярных переходов равны просто частотам максимального поглощения в достаточно разрежённом газе. Объекты радиоспектроскопии весьма разнообразны, так как в радиодиапазоне лежат частоты ротационных переходов большинства не слишком лёгких молекул, частоты, соответствующие тонкой структуре ротационных термов (мультиплетное расщепление, Λ-удвоение, инверсионное удвоение), а также частоты, отвечающие переходам между подуровнями зеемановского и штарковского расщеплений молекулярных термов. Сюда же относятся частоты переходов между подуровнями сверхтонкой струк-

туры атомных термов (в магнитном поле и без поля) и частоты переходов между зеемановскими подуровнями, возникающими при помещении атомных ядер с магнитным моментом в сильное магнитное поле.

То обстоятельство, что радиоспектроскопия начала интенсивно развиваться, и по сути дела даже возникла, за последние один-два года, связано в значительной степени с успехами, достигнутыми во время войны в области техники сантиметровых радиоволн. Однако во многих случаях интерес представляют измерения и при значительно более длинных волнах, и таким образом радиоспектроскопия отнюдь не ограничена областью микрорадиоволн. Перспективы, открывающиеся перед радиоспектроскопией, и уже достигнутые ею результаты заставляют думать, что в ближайшее время мы явимся свидетелями бурного развития всей этой области.

Настоящий обзор, являющийся, насколько нам известно, первым по времени, посвящён изложению, главным образом, принципиальной стороны и основных результатов радиоспектроскопических работ, опубликованных в журналах, появившихся в Москве до января 1947 г.

§ 1. ТЕОРИЯ

Как уже указано, в основе радиоспектроскопических методов лежит обычно измерение коэффициента поглощения газа $\varkappa$; необходимо поэтому установить теоретическую формулу для этой величины, определяемой соотношением $S = S_0 e^{-\varkappa x}$, где S — поток излучения, распространяющегося по оси x в точке x, и S_0 — этот поток в точке $x = 0$ *). Из теории излучения известно, что при сопровождающемся поглощением кванта переходе атома или молекулы из некоторого состояния 1 с энергией E_1 в состояние 2 с энергией E_2 коэффициент поглощения равен (см. [1] § 12, 3):

$$\varkappa(\nu) = \frac{8\pi^2 e^2 |\mathbf{x}_{12}|^2 \nu_0 \Delta\nu N_1}{3ch\{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2\}}, \tag{1}$$

где $|\mathbf{p}_{12}| = e|\mathbf{x}_{12}|$ — модуль матричного элемента дипольного момента, соответствующего переходу $1 \to 2$, $\nu_0 = \nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}$ — собственная частота перехода, $\Delta\nu$ — полуширина линии $\left(\varkappa(\nu_0 + \Delta\nu) = \frac{1}{2}\varkappa(0)\right)$ и N_1 — концентрация рассматриваемых молекул (для определённости мы будем ниже говорить о молекулах) в нижнем состоянии 1.

---

*) Показатель поглощения k определяется соотношением $E = E_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda}kx}$, где E — напряжённость поля и λ — длина волны в вакууме; отсюда ясно, что $\varkappa = \frac{4\pi}{\lambda}k$. Заметим, что ниже коэффициент поглощения всегда относится к случаю плоской волны, распространяющейся в неограниченной среде, а не, например, в волноводе.

В формуле (1) принято, что статистические веса обоих состояний равны единице и, главное, не учитывается индуцированное испускание. Последнее состоит, как известно, в том, что под влиянием падающей волны молекулы, находящиеся в возбуждённом состоянии 2, переходят в состояние 1 с испусканием кванта $h\nu$ в направлении падающего кванта той же энергии $h\nu$. В оптике, в обычных условиях, индуцированное испускание не играет никакой роли, так как число возбуждённых молекул (атомов) ничтожно мало. Напротив, в области радиочастот уже при комнатных температурах число атомов в состояниях 1 и 2, которые нас выше интересовали, примерно одинаково, и таким образом индуцированное испускание (отрицательное поглощение) имеет определяющее значение[2,3]. Очевидно, наличие этого процесса приведёт к уменьшению измеряемого на опыте коэффициента поглощения. Отношение вероятностей поглощения и индуцированного испускания таково, что если бы числа молекул на верхнем и нижнем уровнях относились бы друг к другу как статистические веса этих уровней, то падающее на газ излучение совсем не поглощалось бы (см.[1] § 11, 2). В действительности же в состоянии термодинамического равновесия на нижнем и верхнем уровнях находится соответственно $N_1 = Cg_1 e^{-E_1/kT}$ и $N_2 = Cg_2 e^{-E_2/kT}$ молекул в *см*^{3} газа, где C — нормировочная постоянная и g — статистический вес. Одновременный учёт и поглощения и индуцированного испускания показывает, что наблюдаемый на опыте коэффициент поглощения получается из (1) заменой N_1 на

$$\frac{N_1}{g_1} - \frac{N_2}{g_2} = Ce^{-\frac{E_1}{kT}}\left(1 - e^{-\frac{E_2-E_1}{kT}}\right) \cong \frac{N_1}{g_1}\frac{h\nu_0}{kT}, \tag{2}$$

где последнее преобразование сделано в силу того, что в радиообласти при комнатной температуре всегда

$$\frac{E_2 - E_1}{kT} = \frac{h\nu_0}{kT} \ll 1. \tag{3}$$

Действительно, при $T \sim 300°$ абс., $kT \sim 4 \cdot 10^{-14}$ и таким образом даже при

$$\nu_0 = 3 \cdot 10^{11} \quad \left(\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = 1\,\text{мм}\right), \quad \frac{h\nu_0}{kT} \sim \frac{1}{20}.$$

Кроме того следует заметить, что для вырожденных уровней нужно в (1) заменить $|\mathbf{x}_{12}|^2$ на $\Sigma|\mathbf{x}_{12}|^2$, где суммирование проводится по всем вырожденным подуровням начального и конечного уровней[1]. В результате сказанного, при условии (3), получаем следующую окончательную формулу для χ:

$$\chi = \frac{8\pi^2 e^2 \sum |\mathbf{x}_{12}|^2 \cdot \nu_0 \Delta\nu \frac{h\nu_0}{kT} N_1}{3hcg_1\{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2\}} = \frac{8\pi^2 e^2 \sum |\mathbf{x}_{12}|^2 \nu_0^2 \Delta\nu N_1}{3cg_1 kT\{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2\}}. \tag{4}$$

В максимуме линии при $\nu = \nu_0$:

$$\varkappa(\nu_0) \equiv \varkappa_0 = \frac{8\pi^2 e^2 \sum |\mathbf{x}_{12}|^2 \cdot \nu_0 \frac{h\nu_0}{kT} N_1}{3hcg_1 \Delta\nu}. \tag{5}$$

Если спектр падающего излучения непрерывен и не меняется на ширине линии, то полная энергия, поглощаемая в 1 *см*^{3} газа, равна

$$W = \int \varkappa(\nu) S(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi^2 e^2 \sum |\mathbf{x}_{12}|^2 \nu_0^2}{3cg_1 kT} S(\nu_0), \tag{6}$$

где $S(\nu)\, d\nu$ — поток энергии в интервале частот $d\nu$. Выше предполагалось, что рассматриваемый переход является электрическим дипольным ($e\mathbf{x}_{12}$ — матричный элемент электрического дипольного момента)[12]. Между тем, в известных условиях могут оказаться существенными и менее интенсивные переходы; в оптике такими переходами являются квадрупольные и магнитные дипольные. Как известно, отношение интенсивности квадрупольного ($I_{\text{кд}}$) и магнитного дипольного ($I_{\text{мд}}$) переходов к интенсивности электрического дипольного перехода ($I_{\text{эд}}$) по порядку величины равно (частоты и другие параметры, характеризующие переход, считаются одинаковыми):

$$\frac{I_{\text{кд}}}{I_{\text{эд}}} \sim \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \sim \frac{10^{-16}}{\lambda^2}, \qquad \frac{I_{\text{мд}}}{I_{\text{эд}}} \sim \left(\frac{h}{2\pi mca}\right)^2 \sim 10^{-4} - 10^{-5}, \tag{7}$$

где a — радиус атома, λ — длина волны и $\frac{eh}{4\pi mc}$ — магнетон Бора.

Из (7) ясно, что в радиообласти квадрупольные переходы совершенно несущественны (то же относится, разумеется, и ко всем высоким мультипольным переходам) и может играть роль лишь магнитное дипольное излучение. В последнем случае все приведённые формулы остаются в силе, но с заменой

$$|\mathbf{p}_{12}|^2 \equiv e|\mathbf{x}_{12}|^2 \quad \text{на} \quad |\mu_{12}|^2, \tag{8}$$

где $|\mu_{12}|^2$ — квадрат модуля матричного элемента магнитного момента.

При рассмотрении поглощения мы учитывали выше лишь вклад в поглощение одного перехода (перехода с частотой $\nu_{12} \equiv \nu_0$); кроме того, формулы (1), (4) и (5) справедливы, вообще говоря, лишь если одновременно соблюдаются неравенства

$$\left.\begin{aligned} |\nu - \nu_0| &\ll \nu_0, \\ \nu_0 &\gg \Delta\nu. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Учёт роли других линий, помимо рассматриваемой, и вычисление поглощения при несоблюдении неравенств (9) (нерезонансное поглощение) корректно ещё не проведены и нуждаются в детальном

анализе (в этом направлении см.[4] и результаты неопубликованной работы Ван-Флека, приведённые в[23]). Вместе с тем, для определения по поглощению собственной частоты отдельной молекулы и вообще для основных радиоспектроскопических целей представляет интерес случай газа при достаточно низком давлении, когда выполнено второе из неравенств (9), и вполне достаточно ограничиться областью частот, где соблюдается первое из этих неравенств. В этих же условиях частотной зависимостью поглощения, связанного с другими линиями, можно пренебречь, и таким образом вклад всех этих линий сводится к постоянному поглощению, которое нужно прибавить к значению $\chi(\nu)$, полученному выше. Величина этого постоянного поглощения может быть сколько-нибудь надёжно определена только из опыта (см., например, результаты работы[23]).

Из величин, входящих в выражение (4) для коэффициента поглощения значения ν_0, $|\mathbf{x}_{12}|^2$ или $|\boldsymbol{\mu}_{12}|^2$ и g_1 полностью определяются самой молекулой (это справедливо при не слишком высоких давлениях, что и предполагается). Число молекул N_1 на уровне 1 равно

$$N_1 = \delta N = \delta \frac{P}{kT}, \tag{10}$$

где δ — относительное число молекул на уровне 1, определяемое исключительно системой уровней молекулы и температурой T, и N — полная концентрация молекул при данном давлении P (газ предполагается идеальным).

Полуширина линии $\Delta\nu$, вообще говоря, определяется рядом причин: естественным и допплеровским уширениями и уширением, связанным со взаимодействием между молекулами. (см., например,[5,6] и новейшую работу в области теории ширины линии[7]). Легко видеть, что в радиодиапазоне естественным уширением всегда можно пренебречь. Действительно, связанная с ним полуширина $\Delta\nu_e \sim \frac{e^2}{mc^3}\nu_0^2 \sim \frac{10^{-2}}{\lambda_0^2}$, т. е. в радиодиапазоне меньше 1 *гц*. Допплеровская полуширина*)

$$\Delta\nu_д = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{M}} \sim \frac{\bar{v}}{\lambda_0}, \tag{11}$$

где M — масса молекулы и $\bar{v}$ — её средняя скорость. При $\lambda_0 \sim 1$ *см* и комнатной температуре $\Delta\nu_д \sim 10^4 - 10^5$ *гц* и, как видно из дальнейшего [см. (14)], меньше полуширины, связанной с соударениями при давлениях $P \gtrsim 10^{-2}$ *мм* Hg.

Вопрос об уширении линии, связанном с молекулярным взаимодействием, принадлежит к числу весьма сложных и невыясненных в

*) Допплеровское уширение приводит, как хорошо известно, не к дисперсионной форме линии (4), а к экспоненциальной её форме, и таким образом проводимая для ориентировки полуширина, разумеется, не может быть использована в формуле типа (4).

достаточной степени; в специфических условиях радиодиапазона этот вопрос ещё теоретически не исследовался; он тесно связан также с расширением теории на область, где не выполнены неравенства (9). Однако в области, где неравенства (9) выполнены и давление газа невелико, можно, повидимому, считать, что уширение, связанное с молекулярным взаимодействием, носит ударный характер (см. [6]). Это во всяком случае справедливо, если уширение вызывается влиянием постороннего газа, не имеющего дипольного момента (например, уширение инверсионных линий NH_3 в результате увеличения давления примешанного к аммиаку воздуха; см. § 2). Если же уширение вызвано дипольным газом и в особенности самим исследуемым газом (т. е. наблюдается уширение в газе без примесей под влиянием увеличения давления этого газа), как это имеет место в большинстве случаев, положение может осложниться. Поскольку, как указано, вопрос этот не исследован, мы ограничимся рассмотрением лишь ударного затухания в обычной его трактовке [6]. В этом случае, если уширение обусловлено примесью постороннего газа, полуширина линии (обусловленная одним лишь ударным затуханием) равна

$$\Delta\nu_{\text{уд}} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi}\cdot\pi d^2_{ab} N_b \bar{v}_{ab}, \tag{12}$$

где τ — время свободного пробега, d_{ab} — расстояние между центрами сталкивающихся молекул a и b, $\bar{v}_{ab}$ — средняя арифметическая относительная скорость этих молекул и N_b — концентрация молекул постороннего («тушащего» газа), которая предполагается в (12) значительно превосходящей концентрацию молекул поглощающего газа N_a. Если массы молекул равны M_a и M_b, то

$$\bar{v}_{ab} = \sqrt{\frac{8kT\,(M_a + M_b)}{\pi M_a M_b}}.$$

В случае одного газа (без примесей) формула (12) принимает вид

$$\Delta\nu_{\text{уд}} = \frac{1}{2\pi}\cdot\sqrt{2}\pi d^2 N\bar{v}; \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}, \tag{13}$$

где d — эффективный для данного процесса диаметр молекулы, N — концентрация молекул и $\bar{v}$ — средняя арифметическая скорость. По определению $\pi d^2 = \sigma$ есть эффективное поперечное сечение для соударений, приводящих к уширению линии. По порядку величины σ больше или равно соответствующему газокинетическому сечению σ_0. Последнее при атмосферном давлении и $T \sim 300°$ абс. равно $\sigma_0 = \pi d_0^2 \cong 2\cdot 10^{-15}$ *см*^{2} (для воздуха), а $\frac{1}{\tau_0} \sim 10^{10}$. Отсюда ясно, что

при атмосферном давлении поглощающего газа *)

$$\Delta\nu_{\text{уд}} \gtrsim 2\cdot 10^9. \tag{14}$$

Из (12) и (13) следует, что

$$\Delta\nu = C(T)\,P, \tag{15}$$

где C — некоторая функция температуры и P — давление. Область применимости формулы (15), однако, шире [6], чем для самих формул (12) — (13), в силу чего индекс „уд" у $\Delta\nu$ опущен. Если определяемая на опыте форма линии носит дисперсионный характер (4) и $\Delta\nu$ пропорционально давлению, то всегда можно формально определить эффективное сечение σ с помощью (12) — (13), независимо от того, имеют ли более глубокое основание сами эти формулы. Если соотношение (15) справедливо, то как ясно из (5) и (10), в состоянии термодинамического равновесия, максимальное поглощение не зависит от давления, т. е.

$$\varkappa(\nu_0) \equiv \varkappa_0 = f(T). \tag{16}$$

Соотношение (16) относится, разумеется, лишь к чистому газу. Если же давление меняется за счёт непоглощающего газа, то $N_1 = \text{const}$, $\Delta\nu \sim P$ и $\varkappa_0 \sim \frac{1}{P}$.

Изменение Δn показателя преломления газа n вблизи данной линии равно (предположено, что $n - 1 \ll 1$)

$$\Delta n = \frac{2\pi e^2 \sum |\mathbf{x}_{12}|^2 (\nu_0 - \nu)\cdot\nu_0\cdot N_1}{3kT\cdot g_1 \{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2\}}. \tag{17}$$

Величина Δn в газе незначительна и особого интереса не представляет.

Заметим, что для всех известных объектов, представляющих радиоспектроскопический интерес, матричные элементы переходов отличны от нуля лишь если молекула имеет постоянный электрический или постоянный магнитный моменты (это утверждение, как известно, справедливо для всех чисто ротационных переходов, частота которых как раз и лежит обычно в радиодиапазоне).

Из сказанного ясно, что измерение коэффициента поглощения, в зависимости от частоты, позволяет определить ν_0, $\Delta\nu$, а также

*) Заметим, что частота $\Delta\nu$, согласно (14), сама лежит в интересной для исследования радиообласти. В этой связи нерезонансное поглощение в области частот $\nu \sim \Delta\nu$ может быть связано не только с «хвостами» различных линий, но и с изменением состояния молекулы в пределах данного уширенного уровня. Другими словами, поглощение вне резонанса может быть обусловлено как соударениями, при которых молекула переходит с одного уровня на другой, так и соударениями, не сопровождающимися таким переходом, но происходящими с некоторым изменением кинетической энергии сталкивающихся частиц.

одну из величин $\sum |x_{12}|^2$, N_1 и g_1 при известных двух других. В то время как измерение ν_0 представляет преимущественно спектроскопический интерес, нахождение $\Delta\nu$ в зависимости от давления, температуры и сорта «тушащего» газа может явиться методом изучения молекулярных соударений. В следующих параграфах будет рассмотрен соответствующий экспериментальный материал.

§ 2. ИНВЕРСИОННЫЙ СПЕКТР АММИАКА

Наиболее полно радиоспектроскопически исследован инверсионный спектр аммиака[8–15]. Молекула NH_3 представляет собой правильную пирамиду (рис. 1) и в отношении своего ротационного спектра принадлежит к типу симметрического волчка. В этом случае, как известно[16], волновое число $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ ротационных термов равно

$$\tilde{\nu} = BJ(J+1) - (A-B)K^2, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \tag{18}$$

где J и K — целые числа ($J \geqslant |K|$), определяющие полный момент количества движения молекулы и его проекцию на ось симметрии, а I_A и I_B — моменты инерции соответственно по оси молекулы и в перпендикулярном направлении; для NH_3 $B = 9{,}96$ *см*$^{-1}$ и $A = 6{,}29$ *см*$^{-1}$. Состояния с $|K| > 0$ двукратно вырождены в соответствии с двумя возможными взаимно противоположными направлениями слагающей полного момента на ось молекулы. Это вырождение, однако, снимается, если учесть возможность инверсии молекулы, т. е. в случае NH_3 перехода атома N через плоскость, образованную атомами H, в зеркально-симметричное положение. Снятие вырождения и расщепление уровня на два близких подуровня, т. е. инверсионное удвоение (inversion doubling) термов, особенно легко понять, рассматривая движение атома N в направлении, перпендикулярном к плоскости H_3 (такое движение весьма близко осуществляется при нормальном, полностью симметричном колебании молекулы ν_2). В этом случае потенциальная энергия молекулы имеет вид, изображённый на рис. 2. На нижних вибрационных уровнях колебания происходят около каждого положения равновесия примерно так же, как если бы другого положения равновесия не существовало. Однако имеющаяся отличная от нуля вероятность прохождения ядра N через потенциальный барьер (в силу «туннельного эффекта») приводит к расщеплению уровней. Ситуация здесь аналогична расщеплению частот в случае двух слабо связанных одинаковых маятников. Вычис-

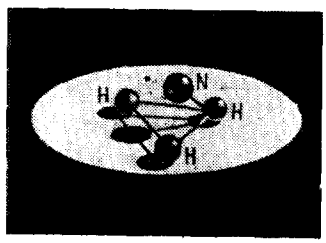


Рис. 1.

ления, имеющие лишь весьма ориентировочное количественное значение (см. [14,15] и [16], стр. 220), показывают, что инверсионное расщепление $\Delta\tilde{\nu}$ резко возрастает с увеличением вибрационного квантового числа v; для колебания ν_2 при $v=0$ $\Delta\tilde{\nu}\cong 0{,}7$ $см^{-1}$, для $v=1$ $\Delta\tilde{\nu}\cong 36$ $см^{-1}$ и для $v=2$ $\Delta\tilde{\nu}\cong 312$ $см^{-1}$. В случае других нормальных колебаний расщепление значительно меньше (например, для колебания ν_1 $\Delta\tilde{\nu}\cong 1$ $см^{-1}$ при $v=1$), что вполне понятно, так как при этом расстояние атома N от плоскости H_3 слабо меняется. Инверсионное расщепление зависит не только от v, но и от квантовых чисел J и K, так как потенциальная энергия молекулы зависит от состояния вращения (влияние центробежной силы). Далее, как можно видеть из правил отбора (см. [16], стр. 256), при наличии у молекулы постоянного дипольного момента (для NH_3 $p_0=1{,}46\cdot 10^{-18}$; см. [17]) между подуровнями инверсионного дублета возможны радиационные переходы. Таким образом должен существовать чисто инверсионный спектр молекулы NH_3. При комнатной температуре большинство молекул находится на нижнем вибрационном уровне и вместе с тем только частоты инверсионного спектра, отвечающего этому уровню, лежат в радиодиапазоне. Упомянутое расщепление $\Delta\tilde{\nu}=0{,}7$ $см^{-1}$ соответствует длине волны радиоволн $\lambda=1{,}43$ $см$; как оказалось на опыте, для NH_3 при $v=0$ $\Delta\tilde{\nu}\cong 0{,}8$ $см^{-1}$ и таким образом $\lambda\cong 1{,}25$ $см$. На этом примере ясно видна роль радиоспектроскопии как метода, дополняющего оптическую спектроскопию. В оптической области инверсионное расщепление основного уровня молекулы могло бы в принципе наблюдаться лишь как незначительный эффект, накладывающийся на общий вибрационно-ротационный спектр; в радиообласти же наблюдается лишь один интересующий нас переход в чистом виде, что приводит к неизмеримо бо́льшим возможностям. Вместе с тем следует подчеркнуть, что радиометод, основанный на измерении поглощения, ограничен исследованием основного электронного и обычно также вибрационного состояний.

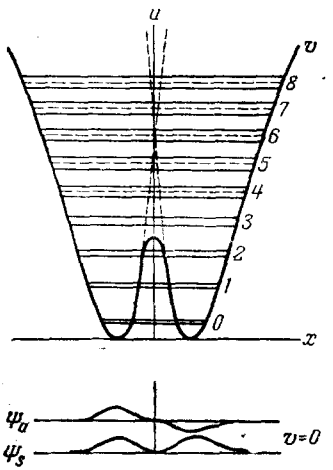


Рис. 2

Первые измерения поглощения в аммиаке были произведены ещё в 1934 г. [8] при атмосферном давлении. В этом случае линии, отвечающие разным значениям J и K, не разрешаются в силу их уширения, и наблюдается одна полоса с максимумом при $\lambda=1{,}25$ $см$

($\Delta\tilde{\nu} = 0{,}8$ *см*$^{-1}$); в максимуме $\varkappa_0 = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$, т. е. $\frac{1}{\varkappa_0} = 1{,}2$ *м*. По более новым измерениям[9] $\frac{1}{\varkappa_0} = 1{,}28$ *м*. Поглощение вдвое меньше максимального при $\lambda = 1$ *см* и $\lambda = 1{,}5$ *см*. Метод измерения $\varkappa$ при высоком давлении (порядка атмосферного) в принципе весьма прост (рис. 3); дело здесь сводится к измерению ослабления поля волны, распространяющейся в волноводе, заполненном исследуемым газом (пересчёт поглощения в волноводе на поглощение в неограниченной среде см. в[9]). Использование волновода длиной до 10 *м* позволило[9] измерять этим методом значения $\varkappa$, бо́льшие $5 \cdot 10^{-5}$ *см*$^{-1}$.

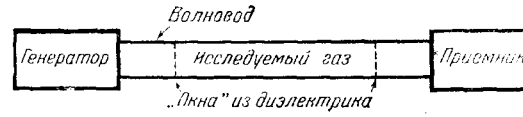


Рис. 3.

При низком давлении, когда разрешаются отдельные линии инверсионного спектра, необходимо использование более чувствительных установок[10, 11, 12]; в[11], например, используется своего рода «мо-

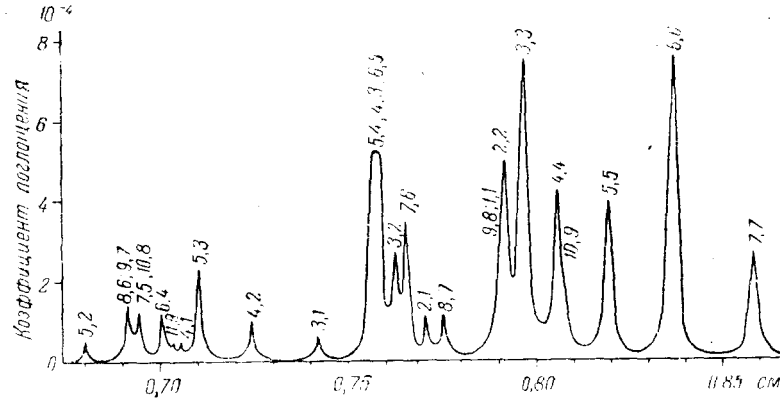
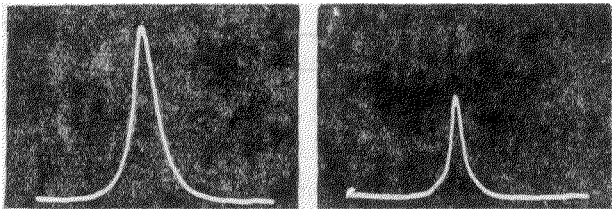


Рис. 4.

стик» или нулевой метод, состоящий в том, что радиоволна от генератора расщепляется на два потока и по двум волноводам идёт в устройство, позволяющее измерять разность интенсивностей обеих волн. В одном из волноводов находится исследуемый газ, а в другом прокалиброванный ослабитель; таким образом, добиваясь того, что прибор показывает нулевое разностное напряжение, можно определить поглощение в газе. Разностное напряжение может быть также подано на осциллограф. Другой метод[10] основан на измерении затухания резонатора, заполненного газом. Эти методы позволили измерять значения $\varkappa$, бо́льшие примерно $2 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$. Частотная зависимость $\varkappa$ снимается путём изменения частоты генератора.

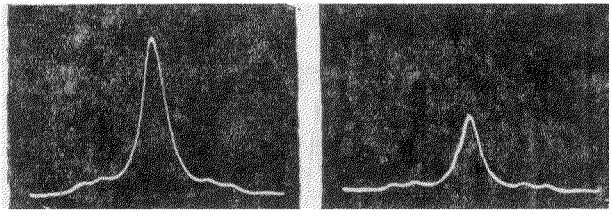
На аппаратурной стороне измерений мы останавливаться подробнее не будем. При пониженном давлении отдельные линии разрешаются и получается спектр, основная часть которого изображена на рис. 4 [10]. Осциллографическая запись коэффициента поглощения для линии $J = K = 3$ при различных давлениях представлена на рис. 5 и 6 [11].



$p = 5 \times 10^{-2}$ мм Hg $\qquad$ $p = 2{,}5 \times 10^{-2}$ мм Hg

Рис. 5.

Наличие тонкой структуры, которое, в принципе, могло бы быть обусловлено наличием у ядер магнитного и квадрупольного электрического моментов, заметное на рис. 6, в другой работе [12] обнаружено не было.



$p = 1{,}5 \times 10^{-2}$ мм Hg $\qquad$ $p = 9 \times 10^{-3}$ мм Hg

Рис. 6.

Измерение положения максимумов поглощения привело к следующей эмпирической зависимости для волнового числа различных линий [11]:

$$\tilde{\nu} = 0{,}79347 - 0{,}005048\,(J^2 + J) + 0{,}007040\,K^2 + \\ + 0{,}00001546\,(J^2 + J)^2 - 0{,}00004260\,(J^2 + J)\,K^2 + \\ + 0{,}0002920\,K^4. \qquad (19)$$

Точность опытов не позволяет придавать реального значения всем приведённым значащим цифрам. Однако согласие между результатом (19) и значениями, приводимыми в других двух работах [10, 12], в общем хорошее ($\tilde{\nu} = 0{,}7940 - 0{,}00505\,(J^2 + J) + \ldots$ в [10] и $\tilde{\nu} = 0{,}79357 -$

$-0{,}005016\,(J^2+J)+\ldots$ в[12]). Теоретические формулы для частоты расщепления[14, 15, 12] не могут давать точности, сравнимой с экспериментом, так как величина расщепления (расстояние между уровнями инверсионного дублета) определяется в первую очередь характером потенциальной кривой рис. 2, который в деталях не известен; так, расчёты без особой натяжки приводят к коэффициенту $-0{,}00330$ у члена с (J^2+J) в (19) вместо измеренного значения 0,0050. Таким образом, наоборот, измерения $\tilde{\nu}$ позволяют в принципе уточнить значение потенциальной энергии. Как ясно из рис. 5 и 6, поглощение в максимуме χ_0 зависит от давления, в противоречии с соотношением (16). Однако здесь дело, повидимому, в том, что в условиях опыта нарушается термодинамическое равновесие[12], в предположении о существовании которого получены формулы § 1. Нарушение равновесия связано с тем, что при достаточно большой мощности радиоизлучения так много молекул «забрасывается» на верхний возбуждённый уровень, что они не успевают «падать» обратно, и таким образом формула (2) становится несправедливой. В результате χ_0 зависит от мощности поглощаемых радиоволн и только при достаточно малой мощности, зависящей от давления, соблюдается условие равновесия и значение χ_0 не должно зависеть от давления. И действительно, если принять сказанное во внимание, то из опыта следует, что соотношение (16) справедливо[12] (рис. 7). На опыте соблюдается также[12] формула (15), по крайней мере при не очень низких давлениях. Вычисление эффективного сечения из измеренных значений $\Delta\nu$ приводит к выводу, что это сечение для NH_3 в 10—20 раз больше газокинетического[10, 12] ($d=9-14$ Å, в то время как $d_0=3$Å). Подобный результат вполне понятен, так как для заметного изменения импульса молекул они должны подойти друг к другу значительно ближе, чем для перевода одной из них с одного из ротационных или инверсионных уровней на другой. При

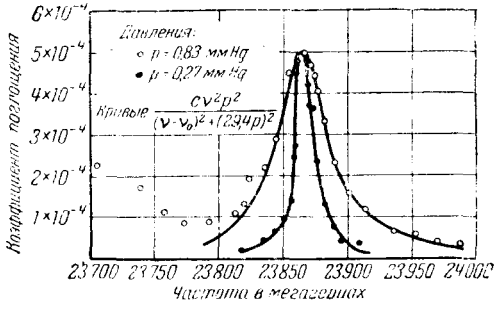


Рис. 7.

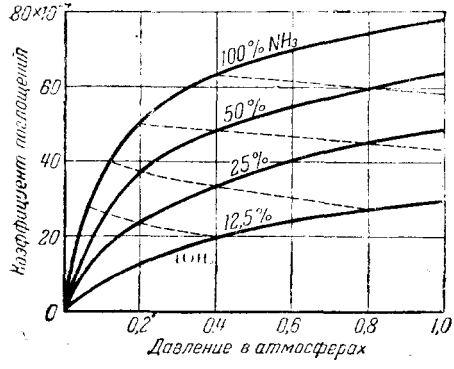


Рис. 8.

этом существенно, что происходит столкновение двух одинаковых дипольных молекул (в данном случае молекул NH_3). Если же молекула NH_3 соударяется с атомом аргона [12] или молекулой кислорода [9], то сечение, фигурирующее в формуле (12), оказывается порядка газокинетического. Значительно бо́льшая эффективность для уширения линии соударений $NH_3 - NH_3$ по сравнению с соударениями $NH_3 - O_2$ видна из рис. 8 [9] для коэффициента поглощения смесей NH_3 с O_2. Из сказанного ясны большие возможности, открывающиеся на пути изучения молекулярных соударений по измерению ширины линий поглощения.

Формула (4) для $\chi(\nu)$ в отношении формы линии (дисперсионное распределение) находится в согласии с опытом (см. рис. 7). Что же касается сравнения абсолютного значения χ_0, измеряемого на опыте с формулой (5), то здесь нет достаточной ясности. Например, в [12] формула для χ ошибочно преуменьшена вдвое и вычисление $|\mathbf{x}_{12}|^2$ проведено, повидимому, некорректно. Однако по порядку величины формулы (4) — (5) находятся в согласии с опытом. Следует заметить, что сравнение вычисленных и измеренных значений χ_0 имеет ту ценность, что позволяет выяснить, соблюдается ли условие равновесия, и при наличии равновесия определить $|\mathbf{x}_{12}|^2$, если эта величина неизвестна. При этом в χ_0 нужно учесть нерезонансное поглощение (см. § 1). Помимо NH_3, инверсионный спектр может быть исследован у изотопных молекул NH_2D, NHD_2 и ND_3. Соответствующие измерения ещё неизвестны. Другим возможным объектом является PH_3; вычисления, носящие весьма ориентировочный характер ([16], стр. 220), показывают, что в этом случае $\Delta\tilde{\nu} \sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ (в нижнем вибрационном состоянии). Такому расщеплению соответствует длина волны $\lambda \sim 60$ *м* и таким образом нужна другая методика, чем в случае NH_3; заметим также, что, как ясно из (4), $\chi \sim \nu_0^2$ и таким образом, при прочих равных условиях, χ сильно падает с увеличением длины волны поглощаемых радиоволн. Инверсионное удвоение может иметь также место в молекуле H_2O_2, если она неплоская (см. [16], стр. 224 и 302). Расщепление линий, весьма родственное инверсионному удвоению, имеет место в случае наличия нескольких минимумов энергии при повороте одной части молекулы относительно другой на различные углы; это имеет место, например, для молекулы CH_3OH ($p_0 = 1{,}68 \cdot 10^{-18}$; в основном состоянии $\Delta\tilde{\nu} \approx 1{,}5$ *см*$^{-1}$; см. [16], стр. 225). В сложных органических молекулах удвоения указанного типа могут, повидимому, встречаться весьма часто. Другим, менее интересным случаем удвоения является так называемое Λ-удвоение ([18], стр. 173), имеющее место в случае двухатомных молекул, проекция орбитального момента которых на ось молекулы, т. е. значение Λ, отлична от нуля (Π, Δ и т. д. состояния). В основном электронном состоянии $\Lambda = 0$ лишь для ограниченного числа молекул (CCl, OH, NO, CH, SiH и др.)

Расстояние между расщепляющимися подуровнями лежит в радиообласти и его измерение является одной из задач радиоспектроскопии.

§ 3. ПОГЛОЩЕНИЕ РЯДА ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Помимо NH_3, при пониженном давлении исследовалось поглощение лишь в H_2O и OCS (см. [19, 20] и §§ 4, 6). Вместе с тем при атмосферном давлении измерялось поглощение и показатель преломления целого ряда газов[9] при $\lambda = 1{,}25$ *см* с установкой типа, изображённого на рис. 3 *) Соответствующие результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Газ	$\varkappa \cdot 10^4$ *см*$^{-1}$	$(n-1)10^3$	Газ	$\varkappa \cdot 10^4$ *см*$^{-1}$	$(n-1)10^3$
Аммиак NH_3	78	5,5	Диметиловый эфир $(CH_3)_2O$	4,1	4,5
Фтористый метил CH_3F	10,0	9,2	Окись этилена C_2H_4O . .	7	11
Хлористый метил CH_3Cl	8,25	10,5	Сернистый газ SO_2 . . .	8	3,5
Бромистый метил CH_3Br	6,6	9	Метиламин CH_3NH_2 . . .	9	4,2
Хлористый этил C_2H_5Cl	14,5	12	Диметиламин $(CH_3)_2NH$ . .	7	3,1
Фреон 12 $CHClF_2$ . .	10,5	5,4	Этиламин $C_2H_5NH_2$	11	4,1
Фреон 21 $CHCl_2F$ . . .	10,6	5,8	Сероводород H_2S	0,5	2,7
Фреон 22 CCl_2F_2	3	4			

Точность используемого метода такова, что не позволяет надёжно заметить поглощение, которому отвечает значение $\varkappa$, меньшее $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$. С этой точностью на длине волны 1,25 *см* не замечено поглощение в следующих газах: водороде, кислороде, азоте, окиси углерода, углекислом газе, этилене, ацетилене, закиси азота, метане, этане, пропане, пропилене, *n*-бутане, изобутане, бутене-1, бутене-2, изобутилене, бутадиене и триметиламине. Все поглощающие газы, о которых нам удалось найти сведения, имеют постоянный дипольный момент, а большинство непоглощающих его не имеют. Однако характер переходов, с которыми связано поглощение, в отдельных случаях ещё не рассматривался. Наличие заметного поглощения у большого числа веществ на произвольно выбранной длине волны $\lambda = 1{,}25$ *см* вызывает даже известное удивление. Следует, однако, иметь в виду, что при атмосферном давлении линии так широки, что поглощение может быть заметным на большом расстоянии от максимума линии. Автор указывает[9], между прочим,

*) Показатель преломления определялся путём измерения длины волны в газе, которая, как известно, равна $\frac{\lambda}{n}$, где λ — длина волны в вакууме.

что поглощение в CH_3F, CH_3Cl и CH_3Br примерно в 10 раз больше ожидаемого и делает даже допущение, что в этих веществах имеет место какое-то незамеченное ранее расщепление термов типа инверсионного удвоения, в чём нельзя не сомневаться.

Так или иначе, настоятельно необходим как теоретический анализ вопроса (ориентировочное вычисление χ_0 и ν_0 для ряда веществ), так и дальнейшая экспериментальная работа (измерение χ при низком давлении и различных частотах). Указание на ещё неопубликованный теоретический анализ спектра поглощения ряда газов в литературе уже имеется [21].

§ 4. ВОДА

С точки зрения целого ряда применений микрорадиоволн и в первую очередь использования их для радиолокации, особое значение имеет поглощение радиоизлучения в воздухе. В состав воздуха вблизи поверхности земли в заметном количестве входят молекулы и атомы N_2, O_2, H_2O, CO_2, H_2, Ar, Ne и He. Из всех этих молекул и атомов постоянным электрическим дипольным моментом обладает лишь молекула H_2O, а постоянным магнитным моментом — лишь молекула O_2. Поскольку существенные в радиообласти радиационные переходы ротационного типа могут иметь место только при наличии постоянных моментов, ясно, что поглощать в воздухе могут лишь пары воды и кислород *). По этой причине поглощение микрорадиоволн в воде [22, 23, 19] и в кислороде [24] подверглось весьма подробному исследованию. В этом параграфе мы остановимся на поглощении воды.

Молекула H_2O принадлежит к типу асимметрического волчка, её моменты инерции равны $I_A = 1{,}023 \cdot 10^{-40}$, $I_B = 1{,}94 \cdot 10^{-40}$ и $I_C = 2{,}944 \cdot 10^{-40}$, а постоянный электрический момент направлен по оси, которой отвечает средний момент инерции, и равен $p_0 = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ (см. [25, 16]). Молекула H_2O имеет целый ряд интенсивных линий поглощения, лежащих в области длин волн короче 1 *мм*, т. е. по существующей терминологии в инфракрасной области. Однако имеются также разрешённые переходы, отвечающие более длинным волнам. Так, по данным, приведённым в [25] (см. стр. 189), разрешённому переходу $(+-6_{-5}) \leftrightarrow (--+5_{-1})$ соответствует длина волны $\lambda = 1{,}27$ *см* ($\tilde{\nu} = 0{,}78$), переходу $(--3_{-2}) \leftrightarrow (++2_2)$ длина волны $\lambda = 1{,}62$ *мм* и переходу $(-+10_{-7}) \leftrightarrow (+-9_{-3})$ длина волны $\lambda \approx 1$ *мм*. Первая из приведённых линий, лежащая в хорошо доступной и интересной области, и была детально исследована.

В случае чистых паров воды измерения могут быть произведены с помощью методов [10, 11, 12], упомянутых в § 2, что и было сделано [19]. Соответствующие данные, однако, пока весьма неполны и о

*) Речь, разумеется, идёт лишь о чистом воздухе, без конденсированных паров воды, пыли и т. п.

них ещё будет речь ниже. Детально исследовался практически важный случай паров воды в воздухе при атмосферном давлении [22, 23]. При этом значение $\varkappa$ весьма мало, так как значение $\Delta\nu$ в основном пропорционально давлению воздуха, а N_1 пропорционально парциальному давлению водяных паров. Один из применённых методов [22] состоял в измерении добротности большого резонатора (объём 15 $м^3$) в зависимости от давления водяных паров [22, 26]. Результаты измерений приведены в таблице 2, где ρ — количество воды в граммах в кубическом метре воздуха (давление атмосферное, $T = 318°$ абс.); значение $\rho = 0$ относится к случаю, когда ρ мало и приближается к нулю. Значения $\frac{\varkappa}{\rho}$ приведены в таблице в $\frac{дб}{км}$ (децибелах на километр) на $\frac{г}{м^3}$. Чтобы перевести значения в $\frac{дб}{км}$ в $см^{-1}$ или, как пишут в англо-американской литературе, в $\frac{неперы}{см}$, нужно умножить значение в $\frac{дб}{км}$ на $0{,}2303 \cdot 10^{-5}$. Данные таблицы 2 приведены также на рис. 9. Значение $\tilde{\nu}_0$ на опыте равно 0,744 $см^{-1}$ ($\lambda_0 = 1{,}34$ $см$), в то время как из оптических данных вытекало значение $\lambda_0 = 1{,}27$ $см$ (см. выше); здесь нет, однако, никакого противоречия, так как точность оптических данных в данном случае невелика. В максимуме

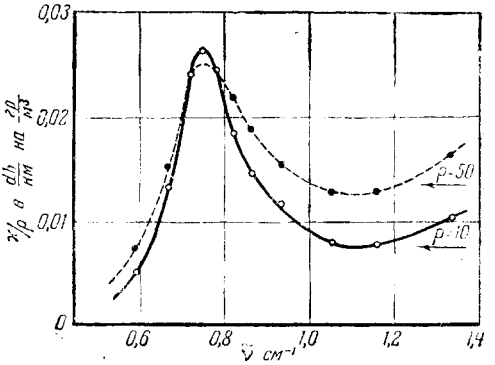


Рис. 9.

$$\frac{\varkappa_0}{\rho} = 0{,}025 \frac{дб}{км} \text{ на } \frac{г}{м^3} = 5{,}8 \cdot 10^8 \, см^{-1} \text{ на } \frac{г}{м^3}.$$

Обычно в воздухе $\rho \sim 10$ (это соответствует $\sim 1\%$ молекул воды в воздухе по сравнению с полным числом молекул воздуха) и таким образом $\varkappa_0 \simeq 6 \cdot 10^{-7}$ $см^{-1}$, т. е. интенсивность волны затухнет в e раз на пути $\simeq 17$ $км$. Ширина линии при этом так значительна, что поглощение велико в большом интервале частот вблизи максимума (см. рис. 9). При $\rho = 0$ $\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} = 0{,}087$ $см^{-1}$ при $\rho = 50$ $\tilde{\nu}_0 = 0{,}742$ (вместо 0,744 $см^{-1}$ при $\rho = 0$) и $\Delta\tilde{\nu} = 0{,}107$ $см^{-1}$. Зависимость $\frac{\varkappa}{\rho}$ и $\Delta\tilde{\nu}$ от ρ объясняется ролью соударений между молеку-

Таблица 2

Значения $\frac{\varkappa}{\rho}$

$\tilde{\nu}$ в $см^{-1}$	λ в $см$	$\frac{\varkappa}{\rho}$ в $\frac{дб}{км}$ на $\frac{г}{м^3}$		
		$\rho = 0$	$\rho = 10\ \frac{г}{м^3}$	$\rho = 50\ \frac{г}{м^3}$
1,34	0,75	0,0086	0,0103	0,0168
1,16	0,86	0,0067	0,0081	0,0136
1,04	0,96	0,0068	0,0081	0,0133
0,943	1,06	0,0103	0,0112	0,0133
0,859	1,16	0,0142	0,0149	0,0145
0,817	1,22	0,0184	0,0189	0,0179
0,786	1,27	0,0230	0,0230	0,0230
0,751	1,33	0,0249	0,0245	0,0230
0,730	1,37	0,0224	0,0224	0,0224
0,671	1,49	0,0128	0,0131	0,0142
0,592	1,69	0,0044	0,0049	0,0071

лами воды, которая, очевидно, возрастает с увеличением ρ. Эти соударения имеют большее эффективное сечение, чем соударение молекул воды с молекулами воздуха. Из измеренных значений $\tilde{\Delta\nu}$ следует, что $\sigma_{H_2O,\ H_2O} = 4{,}7\ \sigma_{H_2O,\ воздух}$. Этот результат вполне аналогичен обсуждавшемуся в § 2 для аммиака. Авторы [22] сравнивают измеренные значения $\frac{\varkappa}{\rho}$ с вычисленными Ван-Флеком в неопубликованной работе, причём приводят следующую теоретическую формулу:

$$\frac{\varkappa}{\rho} = C_1\tilde{\nu}^2 \left\{ \frac{\Delta\tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2+(\Delta\tilde{\nu})^2} + \frac{\Delta\tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}+\tilde{\nu}_0)^2+(\Delta\tilde{\nu})^2} \right\} + C_2\tilde{\nu}^2\Delta\tilde{\nu}. \qquad (20)$$

Что касается значений C_1 и C_2, которые не приводятся, то C_1 можно определить, сравнивая (20) с (4) при условии (9), когда второй член в фигурных скобках не существенен (см. также [4]). В (20) член, пропорциональный C_2, должен учитывать нерезонансное поглощение, связанное с наличием линий поглощения в инфракрасной области. Как ясно из рис. 10 и более подробного анализа [22], член с C_1 в (20) приближённо отвечает опыту, в то время как значение C_2, вычисленное Ван-Флеком, ошибочно и, как оказывается, для получения согласия с опытом его нужно умножить на коэффициент, равный примерно 5. В согласии с § 1 это указывает на то, что нерезонансное поглощение надёжно может быть в настоящее время получено только из опыта. Вопрос о том, имеет ли использование формулы ти-

на (20) реальное преимущество по сравнению с употреблением формулы (4) с добавленным постоянным членом остается неясным; нам представляется, что такое преимущество вряд ли существует, во всяком случае с теоретической точки зрения.

Измерения над парами воды без воздуха, о которых появилось лишь краткое сообщение [19], привели к значению $\nu_0 = 22\,309 \pm 5$ *мгц* ($\tilde{\nu}_0 = 7436$) для H_2O и значению $\nu_0 = 22\,237 \pm 5$ *мгц* для той же линии в HDO *).

Поглощение в воздухе, обусловленное наличием паров воды, было также исследовано [23] с помощью микрорадиоволнового радиометра (микрорадиометра) [27]. Принцип метода состоит в том, что по теореме Кирхгофа газ излучает как раз те частоты, которые он поглощает; поэтому измерение теплового излучения атмосферы с помощью микрорадиометра позволяет определить поглощение радиоволн в атмосфере (подробнее на теории метода мы не останавливаемся, см. [23]). Результаты этой работы находятся в согласии с приведёнными выше. Заметим, что чувствительность микрорадиометра так высока, что, несмотря на невозможность получить интенсивное радиоизлучение от молекул при $\lambda > 1$ *мм* (см. [28]), исследование эмиссионных радиоспектров молекул вполне возможно и может представить даже прикладной интерес (создание стандартов частоты в миллиметровом и сантиметровом диапазоне [28]).

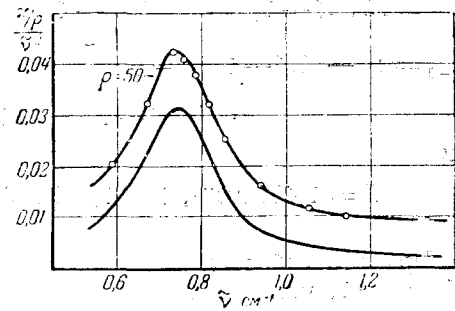


Рис. 10.

§ 5. КИСЛОРОД

Молекула кислорода O_2 является одной из немногих имеющих в основном электронном состоянии магнитный момент (из двухатомных молекул магнитый момент имеет, помимо O_2, только молекула NO, из многоатомных NO_2, ClO_2 и некоторые другие). Момент молекулы O_2 равен двум магнетонам т. е. $\frac{e\hbar}{mc}$ (точнее, спин молекулы O_2 равен $\hbar$, так как средний магнитный момент $\leqslant \frac{e\hbar}{mc}$). Основной терм молекулы имеет структуру $^3\Sigma_g^-$ и её ротационные уровни ха-

*) В заметке [19] имеется некоторая путаница в таблице; мы исходили из того, что цифры, отнесённые к HDO, относятся в действительности к H_2O.

рактеризуются квантовым числом полного момента $J=1, 2, 3 \ldots$ и ротационным квантовым числом $K=0, 1, 2, \ldots$ Всем значениям K, кроме $K=0$, отвечают три терма с $J=K$, $J=K\pm 1$. Мультиплетная структура при небольших K относится к промежуточному типу между случаями a и b Гунда; при больших K можно считать имеющим место случай b. Энергия термов определяется формулой[29]

$$\left.\begin{aligned}
\tilde{\nu}_{k+1} &= \nu_k + (2K+3)B - \lambda - [(2K+3)^2B^2 + \lambda^2 - 2\lambda B]^{\frac{1}{2}} + \\
&\qquad\qquad + \mu(K+1), \\
\nu_k &= BK(K+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} K(K+1), \\
\nu_{k-1} &= \nu_k - (2K-1)B - \lambda - \\
&\qquad - [(2K-1)^2B^2 + \lambda^2 - 2\lambda B]^{\frac{1}{2}} - \mu K,
\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

где

$$B = 1{,}438\ см^{-1},\ \lambda = 1{,}985\ см^{-1} \text{ и } \mu = -0{,}008\ см^{-1}.$$

Правила отбора для магнитного дипольного излучения таковы: $\Delta J = 0, \pm 1$, чётность, знак и симметрия терма не меняются[18]. В случае молекулы O_2 термы с чётным K антисимметричные, отрицательные и чётные, а при нечётном K — термы симметричные, положительные и нечётные[18].

Из сказанного следует, что возможны лишь переходы с $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4 \ldots$ Всем линиям с $|\Delta K| \geqslant 2$ соответствуют длины

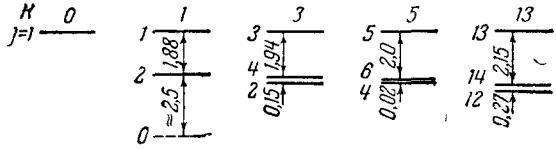


Рис. 11.

волн $\lambda < 1{,}6$ *мм*, причём эти линии находятся на значительном расстоянии друг от друга. Напротив, в случае $\Delta K = 0$ имеется целая полоса, состоящая из линий с $\Delta J = \pm 1$ (переходы с терма $J=K$ на термы с $J=K\pm 1$ и наоборот) и расположенная в области $\lambda \sim 0{,}5$ *см* ($\tilde{\nu} \sim 2\ см^{-1}$). Дело в том, что частота, соответствующая указанным переходам, в общем очень слабо зависит от K — это видно из рис. 11 (см.[30] и формулы (21), а также рис. 1 в[29]). Практически длина волны почти всех линий этой полосы лежит в интервале $0{,}45 < \lambda < 0{,}55$ *см*. При комнатной температуре возбу-

ждён целый ряд ротационных термов молекулы O_2*), поэтому на опыте должна появляться сразу вся полоса, которая при атмосферном давлении не должна разрешаться на отдельные линии. Поглощение в O_2 было обнаружено и исследовано лишь в одной работе [24] и при этом лишь при атмосферном давлении. Измерения производились в волноводе; генератором служил односантиметровый клистрон, частота которого удваивалась кристаллическим детектором. Значения $\varkappa$ приведены в таблице 3.

Таблица 3

λ в *см* (точность $\pm 0{,}002$ *см*)	$\varkappa$ в $\frac{дб}{км}$ (Полное давление 760 *мм* Hg)		Температура °C
	воздух (21% O_2)	чистый O_2	
0,611	0,25	1,2	26
0,583	0,51	2,4	24
0,573	1,4	6,7	23
0,563	2,2	10,4	27
0,550	3,5	16,7	29
0,547	3,9	18,5	29
0,540	4,9	23,4	27
0,516	11,1	52,7	24
0,502	14,8	70,5	23
0,500	12,5	59,6	29
0,431	13,6	64,5	22

В максимуме при $\lambda \cong 0{,}5$ *см* $\varkappa = 14{,}8 \frac{дб}{км} = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$ *см*$^{-1}$ для воздуха и $\varkappa = 70{,}5 \frac{дб}{км} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$ для чистого O_2 (при атмосферном давлении). Говорить о ширине линий в случае, когда они в достаточной мере не разрешены, не имеет особого смысла; ориентировочно можно считать, что $\Delta\tilde{\nu} \sim 0{,}02 - 0{,}05$ *см*$^{-1}$; эти цифры по сути дела относятся скорее к ширине всей полосы (см. [24]). Из сказанного ясно, что в воздухе радиоизлучение с $\lambda = 0{,}5$ *см* уменьшится по интенсивности в *e* раз на пути примерно в 300 *м*.

Для нахождения значений $\tilde{\nu}_0$ и $\Delta\tilde{\nu}$ для различных линий полосы необходимы, разумеется, измерения при пониженном давлении. Однако уже из работы [24] следует, что соударения молекул O_2 между собой и с молекулами азота N_2 в отношении уширения примерно эквивалентны, как этого и следовало ожидать.

*) При $T = 300°$ наибольшее число молекул O_2 находится на уровне с $K = 8$ и при этом $N_{K=8} \simeq 0{,}07\,N$, где N — полное число молекул (см. [18]).

В сантиметровой области поглощение кислорода мало: во всей толще атмосферы в вертикальном направлении [23] $\int \varkappa\, dh = 0{,}07$ *дб* при $\lambda = 1{,}00$ *см*; $\int \varkappa\, dh = 0{,}04$ при $\lambda = 1{,}25$ *см* и $\int \varkappa\, dh = 0{,}03$ при $\lambda = 1{,}50$ *см*; таким образом даже при $\lambda = 1{,}00$ *см* $\varkappa \sim 0{,}01\ \frac{дб}{км}$. Как указано в § 1, надёжной теории подобного нерезонансного поглощения ещё не существует.

В заключение этого параграфа сделаем одно замечание, касающееся изотопных молекул. Молекулы с одинаковыми ядрами, например молекулы $O^{16}O^{16}$, $N^{14}N^{14}$ и др., как известно, не могут иметь постоянного электрического дипольного момента. Это не относится, однако, к изотопным молекулам, таким, как молекулы $O^{16}O^{17}$, $O^{16}O^{18}$, $N^{14}N^{15}$ и т. д. Моменты таких молекул должны быть значительно меньше обычного ($P_0 \sim 10^{-18}$), но если бы эти моменты были бы даже $\sim 10^{-20}$, то поглощение было бы такого же порядка как в силу наличия магнитного момента, который как раз $\sim \frac{e\hbar}{2mc} \sim 10^{-20}$. В действительности P_0 для изотопных молекул, повидимому, значительно меньше, чем 10^{-20} (вопрос этот, насколько нам известно, не исследовался ни экспериментально, ни теоретически). Поскольку в воздухе молекулы $O^{16}O^{17}$, $O^{16}O^{18}$ и $N^{14}N^{15}$ содержатся в количестве примерно $2 \cdot 10^{-2}\%$, $8 \cdot 10^{-2}\%$ и $0{,}6\%$, ясно, что поглощение, связанное с изотопными молекулами, практического значения не имеет. Однако измерение радиопоглощения является одним из методов, могущих быть использованным для измерения таких малых дипольных моментов, которых можно ожидать в данном случае. Обычные методы здесь совсем неприменимы, и наиболее эффективным является, повидимому, метод молекулярного пучка [31].

§ 6. ЗЕЕМАН- И ШТАРК-ЭФФЕКТЫ

Легко видеть, что во вполне доступных внешних магнитном и электрическом полях расщепление молекулярных термов (т. е. эффекты Зеемана и Штарка) соответствует радиочастотам. Действительно, в случае Зееман-эффекта [18,52] частота, отвечающая расщеплению,

$$\nu \lesssim \frac{eH}{4\pi mc} = 1{,}4 \cdot H\ мгц, \tag{22}$$

где H — напряжённость внешнего магнитного поля в гауссах. В случае линейного эффекта Штарка, имеющего место для молекул типа симметрического волчка [33],

$$\nu \lesssim \frac{P_0 E}{h} \sim E\ мгц, \tag{23}$$

где E — напряжённость электрического поля в вольтах на сантиметр. Наконец, в случае квадратичного эффекта Штарка [33]

$$\nu \sim \frac{(P_0 E)^2}{h^3} 8\pi^2 I \sim E^2 \text{ гц}, \tag{24}$$

где I — момент инерции молекулы ($I \sim 10^{-38} - 10^{-40}$) и E измеряется в вольтах на *см*.

Из сказанного ясно, что радиоспектроскопия может явиться чрезвычайно эффективным методом изучения Зееман- и Штарк-эффекта молекулярных термов (речь, разумеется, может итти преимущественно о чисто ротационных термах). При этом могут исследоваться как сами ротационные переходы в поле, так и переходы между подуровнями зеемановского и штарковского расщеплений.

В случае молекулы O_2 зеемановское расщепление, зависящее от J и K, в шкале частот всегда меньше или равно [2] частоте $\nu_0 = \frac{eH}{2\pi mc} = 2{,}8\, H$ *мгц*[2] в достаточно сильном поле $\nu = \nu_0$. Экспериментально эффект Зеемана для молекул радиометодом не исследовался. Поглощение радиоволн в атмосфере, связанное с этим эффектом для молекул O_2 в магнитном поле земли, оказывается незначительным [2,3].

Молекулярный Штарк-эффект радиометодом исследовался для молекулы OCS [20]. Эта молекула является линейной и принадлежит таким образом к типу ротатора, энергия термов которого имеет вид

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{\nu} = B_0 J(J+1)\ \text{см}^{-1}; \qquad B_0 = \frac{h}{8\pi^2 cI}\ ; \\ &\text{для радиационных переходов } \Delta J = \pm 1. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

На опыте, при пониженном давлении, с помощью методики, описанной в [11], наблюдалась линия, соответствующая переходу $J=1 \to J=2$. При этом оказалось, что $\tilde{\nu}_0 = 0{,}8107\ \text{см}^{-1}$, откуда $I = 1{,}379 \cdot 10^{-38}$. В электрическом поле в случае ротатора имеет место квадратичный эффект Штарка, причём уровень $J=1$ расщепляется на подуровни $J=1$, $m=0$ и $J=1$, $m=\pm 1$, а уровень $J=2$ на подуровни $J=2$, $m=0$; $J=2$, $m=\pm 1$ и $J=2$, $m=\pm 2$ с энергиями (см. [33], стр. 34; вместо p в [33] мы пишем m):

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{\nu}_{1,0} = \left(2 + \frac{2}{20}\left(\frac{P_0 E}{hcB}\right)^2\right) B_0; \quad \tilde{\nu}_{1,1} = \left(2 - \frac{1}{20}\left(\frac{P_0 E}{hcB_0}\right)^2\right) B_0; \\ &\tilde{\nu}_{2,0} = \left(6 + \frac{1}{42}\left(\frac{P_0 E}{hcB_0}\right)^2\right) B_0; \quad \tilde{\nu}_{2,1} = \left(6 + \frac{1}{84}\left(\frac{P_0 E}{hcB_0}\right)^2\right) B_0; \\ &\tilde{\nu}_{2,2} = \left(6 + \frac{1}{42}\left(\frac{P_0 E}{hcB_0}\right)^2\right) B_0, \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

где первый значок у $\tilde{\nu}$ соответствует значению J, а второй значению (m).

На опыте[20] постоянное электрическое поле было параллельно электрическому полю радиоволны, в силу чего возможны были лишь переходы с $\Delta m = 0$, т. е. с уровня (1,1) на уровень (2,1) и с уровня (1,0) на уровень (2,0). Таким образом, в электрическом поле рассматриваемая линия молекулы OCS должна расщепиться на две с разностью волновых чисел, равной

$$\tilde{\Delta\nu} = -(\nu_{2,1} - \nu_{1,1}) - (\nu_{2,0} - \nu_{1,0}) = \left(\frac{3}{20} - \frac{1}{84}\right)\frac{8\pi^2 I}{h^3 c} p_0^2 E^2. \quad (27)$$

В поле $\sim 1000\,\frac{\text{V}}{см}$, $\Delta\nu \sim 5\cdot 10^6$ *гц* (рис. 12). Переход (1,1) → (2,1) двукратно вырожден, в то время как переход (1,0) → (2,0) невырожден; поэтому первая из указанных линий должна быть вдвое интенсивнее второй, что и имеет место[20].

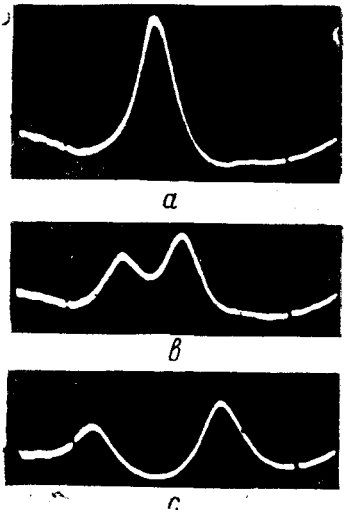


Рис. 12.

С помощью (27) можно определить дипольный момент молекулы P_0, который оказался равным $P_0 = 0{,}72\cdot 10^{-18}$, в то время как диэлектрические измерения приводили к значению $P_0 = 0{,}65\cdot 10^{-18}$.

Рассмотренный пример, являющийся пока единственным исследованным на опыте, ясно показывает возможности, открывающиеся в области радиоспектроскопического исследования Штарк-эффекта молекул (в приведённом случае были измерены значения I и P_0 молекулы OCS).

§ 7. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И АТОМНЫХ ЯДЕР

Выше речь шла о радиоспектроскопии молекул. Однако, пожалуй, с неменьшим основанием можно говорить также о радиоспектроскопии атомов и атомных ядер. Мы коснёмся здесь этого важного вопроса лишь весьма кратко и только с целью подчеркнуть его связь с материалом, изложенным в предыдущих параграфах. Если атом в своём основном состоянии обладает электронным моментом (орбитальным, спиновым или и тем и другим одновременно) и вместе с тем ядро имеет отличный от нуля магнитный момент, то основной терм претерпевает сверхтонкое расщепление. Примером могут служить ядра Na^{23}, K^{39} и Cs^{133}, основным состоянием которых является состояние $^2S_{1/2}$. В этих случаях, поскольку спин оболочки равен 1/2, терм расщепляется на два подуровня, характеризуемых квантовым числом полного (электронного плюс ядерного) момента атома $F = i \pm 1/2$, где i — спин ядра $\left(\text{в единицах } \frac{h}{2\pi}\right)$. Расстояние между

этими подуровнями в шкале частот равно[34,35]: для Na^{23} $\Delta\nu = 1{,}770 \cdot 10^9$; для K^{39} $\Delta\nu = 4{,}60 \cdot 10^8$ и для Cs^{133} $\Delta\nu = 9{,}1926 \cdot 10^9$ *гц*. Длина волны в этих случаях соответственно равна 17 *см*, 65 *см* и 3,26 *см*. Измерение сверхтонкого расщепления и влияния на это расщепление магнитного поля (Зееман-эффект сверхтонкой структуры) в ряде случаев было произведено известным резонансным методом Раби (обзор см. в [34]) и позволяет определить спин и магнитный момент ядра.

В резонансном методе используется, как известно, молекулярный или атомный пучок, который расфокусируется в результате поглощения входящими в его состав молекулами или атомами радиоизлучения соответствующей частоты. Метод Раби можно таким образом с большим основанием считать радиоспектроскопическим в том смысле этого термина, в каком он употреблялся выше. Однако в последнее время были развиты способы измерения спина и магнитного момента ядер (а также сверхтонкой структуры и её Зееман-эффекта), которые непосредственно примыкают к обсуждавшимся в § 2 и 4 в связи с измерением коэффициента поглощения в газах. Между подуровнями сверхтонкого расщепления возможны радиационные переходы, относящиеся, очевидно, к типу магнитного дипольного излучения (так же как в молекуле O_2; см. § 5). Частота, соответствующая этим переходам, может быть в принципе измерена, например, по изменению затухания или собственной частоты резонатора, наполненного исследуемым газом. Такой метод и был применён в случае цезия (измерялось изменение собственной частоты резонатора)[35]. В результате было определено расщепление $\Delta\nu$ у ядра Cs^{133} (см. выше) и его спин, который оказался равным 7/2 (наблюдался Зееман-эффект сверхтонкого расщепления; давление паров Cs было равно $4 \cdot 10^{-2}$ *мм* Hg). Возможность применения такого же метода к другим атомам несомненна, что открывает большие возможности (изотопический анализ с помощью установки в принципе несравненно более простой, чем прибор Раби).

Другой близкий метод измерения магнитного момента ядер состоит в следующем[36]. Исследуемое вещество помещается в сильное магнитное поле, полностью разрушающее связь магнитного момента ядра с электронной оболочкой. Ядро при этом может находиться в различных энергетических состояниях, отличающихся значением проекции его магнитного момента на направление поля. Иначе говоря, мы получаем зеемановское расщепление состояния ядра в поле. В случае, когда спин ядра равен $^1/_2$ (протон), имеются только два подуровня, отвечающие магнитному моменту, ориентированному по полю и против поля. Между различными подуровнями возможны переходы магнитного дипольного типа, которые могут быть замечены по изменению затухания или собственной частоты резонатора или настроенного отрезка коаксиального кабеля[36]*) Этот метод был с успехом приме-

*) Родственный метод обнаружения поглощения в твёрдом теле, связанного с электронным магнитным моментом, см. в [37].

нён для измерения магнитного момента протона, причём использовался не газ, а твёрдое вещество, содержащее водород (парафин). Возможность использования, в случае измерения момента ядра, твёрдых или жидких веществ связана с тем, что энергия связи момента ядра с решёткой или вообще соседними атомами разрушается уже в поле порядка нескольких гаусс и таким образом в сильном поле ядра образуют как-бы «газ», т. е. совокупность независимых частиц.

Для частицы со спином $^1/_2$ и магнитным моментом μ_0 частота, соответствующая переходу между двумя возможными ориентациями момента в поле, равна

$$\nu = \frac{2\mu_0 H}{h} = 1{,}5 \cdot 10^3 \mu_0 H \text{ гц}, \tag{28}$$

где в последнем выражении μ_0 измеряется в ядерных магнетонах $\frac{eh}{4\pi Mc} = 5 \cdot 10^{-4}$ (M — масса протона).

Из (28) видно, что при $\mu_0 \sim 1$ даже в поле $H \sim 10^4$, $\nu \sim 10^7$ и $\lambda \sim 30$ *м*. Для протона по измерениям методом Раби $\mu_0 = 2{,}7896$; радиометодом[36] получено значение $\mu_0 = 2{,}75$ ($H = 7100$, $\nu = 28{,}9$ *Мгц*). Таким образом рассматриваемый метод связан с использованием радиоизлучения с длиной волны в метры и десятки метров. Помимо измерения магнитного момента ядер, исследование «ядерного поглощения» в магнитном поле позволяет определить время релаксации для установления равновесия между ядерными моментами и решёткой[36].

В другой работе[38, 39] развит и использован несколько иной, весьма эффективный радиометод измерения магнитных моментов ядер, но останавливаться на этом методе мы здесь не будем. Вопрос о радиоспектроскопии ядер настолько важен и интересен, что его целесообразно детально рассмотреть независимо от основной темы этой статьи.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гейтлер. Квантовая теория излучения. ГТТИ (1940).
2. В. Л. Гинзбург. ДАН, **35**, 302 (1942).
3. В. Л. Гинзбург. Изв. АН СССР (серия физ.), **7**, 96 (1943).
4. J. H. Van Vleck a. V. F. Weisskopf. Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945).
5. V. F. Weisskopf. Phys. Zschr. **34**, 1 (1939).
6. В. Вейскопф. УФН, **13**, 552 (1933).
7. H. M. Foleg. Phys. Rev. **69**, 616 (1946).
8. C. E. Cleeton a. N. H. Williams. Phys. Rev. **45**, 234 (1934).
9. W. D. Hershberger. Journ. Appl. Phys. **17**, 495 (1946).
10. B. Bleaney a. R. P. Penrose. Nature. **157**, 339 (1946).
11. W. E. Good. Phys. Rev. **70**, 213 (1946).
12. C. H. Townes. Phys. Rev. **70**, 665 (1946).
13. B. Beaney a. R. P. Penrose. Phys. Rev. **70**, 775 (1946).
14. L. N. Hadley a. D. M. Dennison. Phys. Rev. **70**, 780 (1946).
15. H. Sheng, E. F. Barner a. D. M. Dennison. Phys. Rev. **60**, 786 (1941).

16. G. Herzberg. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. N. Y. (1945).
17. Г. Стюарт. Структура молекул. Харьков (1937).
18. G. Herzberg. Molekülspektren u. Molekulstruktur. Leipzig (1939).
19. C. H. Townes a. F. R. Merrit. Phys. Rev. **70**, 558 (1946).
20. T. W. Dakin, W. E. Good a. D. K. Coles. Phys. Rev. **70**, 560 (1946).
21. R. M. Heiner, G. W. King a. P. C. Gross. Phys. Rev. **70**, 108 (1946).
22. G. E. Becher a. S. H. Autler. Phys. Rev. **70**, 300 (1946).
23. R. H. Dicke, R. Beringer, R. L. Kyhl a. A. B. Vane. Phys. Rev. **70**, 340 (1946).
24. R. Beringer. Phys. Rev. **70**, 53 (1946).
25. D. M. Dennison. Rev. Mod. Phys. **12**, 175 (1940).
26. W. E. Lamb. Phys. Rev. **70**, 308 (1946).
27. R. H. Dicke. Rev. Sci. Instr. **17**, 268 (1946).
28. В. Л. Гинзбург. Изв. АН СССР, (серия физ.) **11**, № 1—2 (1947).
29. R. Schlapp. Phys. Rev. **51**, 342 (1937).
30. H. A. Kramers. Zschr. f. Phys. **53**, 422 (1929).
31. H. K. Hughes. Phys. Rev. **70**, 570 (1946).
32. F. H. Crawford. Rev. Mod. Phys. **6**, 90 (1934).
33. П. Дебай и Г. Закк. Теория электрических свойств молекул. ОНТИ (1936).
34. J. B. M. Kellogg a. S. Meillman. Rev. Mod. Phys. **18**, 323 (1946).
35. A. Roberts, J. Beers. a. A. g. Hill. Phys. Rev. **70**, 112 (1946).
36. E. M. Purcell, H. C. Torrey a. R. V. Pound. Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
37. Е. Завойский. ЖЭТФ **15**, 253, 344 (1945); **16**, 603 (1946).
38. F. Bloch. Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
39. F. Bloch, W. W. Hansen a. M. Packard. Phys. Rev. **70**, 474 (1946).

АВТОРСКОЕ ПРИМЕЧАНИЕ ПРИ КОРРЕКТУРЕ

После того как этот обзор был написан, появились следующие статьи, с которыми автор не имел возможности ознакомиться подробнее:

1. J. E. Walter a. W. D. Hershberger. Journ. Appl. Phys. **17**, 814 (1946).
   Поглощение микрорадиоволн в газах. II.
2. D. E. Coles a. W. E. Good. Phys. Rev. **70**, 979 (1946).
   Штарк и Зееман — эффект инверсионного спектра NH_3.
3. B. P. Dailey, R. L. Kyhl M. W. P. Strandleerg, J. H. Van Vleck a. E. B. Nilson. Phys. Rev. **70**, 984 (1946).
   Сверхтонная структура микрорадиоволнового спектра NH_3 и существование квадрупольного момента у ядра N^{14}.
4. E. M. Purcell, R. V. Pound a. N. Bloembergen. Phys. Rev. **70**, 986 (1946).
   Ядерное магнитное резонансное поглощение в газообразном водороде.
5. Те же авторы, Phys. Rev. **70**, 988 (1946).
   Резонансное поглощение и ядерные магнитные моменты в монокристалле CaF_2.
6. C. H. Townes, A. H. Holden a. F. R. Merrit. Phys. Rev. **71**, 64 (1947).
   Ротационный спектр некоторых линейных молекул в области $\lambda \sim 1$ см.