1954 г. Декабрь *Т. LIV, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ*)

М. А. Ельяшевич

Предметом радиоспектроскопии является изучение таких переходов между уровнями энергии, которые соответствуют радиочастотной области спектра электромагнитных волн. По своим экспериментальным методам, опирающимся прежде всего на достижения современной радиотехники, радиоспектроскопия существенным образом отличается от обычной «оптической» спектроскопии, охватывающей ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра электромагнитных волн. Однако по своим теоретическим основам и по методам интерпретации опытных данных радиоспектроскопия представляет собой типичную отрасль спектроскопии с характерными особенностями последней. Вместе с тем радиоспектроскопия открывает новые возможности изучения строения вещества, недоступные оптической спектроскопии, благодаря тому, что она позволяет непосредственно определять очень малые разности уровней энергии атомных систем. Эти разности соответствуют тонкой и сверхтонкой структуре электронных спектров, вращательной структуре спектров, разнообразным эффектам взаимодействия внутри атомов и молекул, расщеплению уровней энергии атомов, молекул и кристаллов во внешних магнитных и электрических полях.

В настоящее время радиоспектроскопическими методами успешно изучаются частоты переходов, составляющие от десятков и сотен килогерц до сотен тысяч мегагерц, т. е. соответствующие волновым числам от миллионных долей $см^{-1}$ до десятков $см^{-1}$, что охватывает очень большой диапазон длин волн от километров до долей миллиметра. Особенно важное значение приобрели исследования в микроволновой области (области сверхвысоких радиочастот) от 300 *Мгц* до 300 000 *Мгц*, т. е. от 0,01 $см^{-1}$ до 10 $см^{-1}$, охватывающей дециметровые, сантиметровые и миллиметровые волны (длины волн от $\lambda = 1$ *м* до $\lambda = 1$ *мм*). Поэтому часто выделяют микроволновую спектроскопию, отличая её от собственно

*) В сокращённом виде доложено на IX Всесоюзном совещании по спектроскопии в г. Тарту в июле 1954 г.

радиочастотной спектроскопии; методами последней изучается диапазон длинных и коротких радиоволн, причём чаще всего изучается область примерно от 3 *Мгц* до 30 *Мгц*, т. е. от 10^{-4} *см*$^{-1}$ до 10^{-3} *см*$^{-1}$ (длины волн от $\lambda = 100$ *м* до $\lambda = 10$ *м*). В отдельных исследованиях наблюдались переходы, соответствующие малым частотам в десятки и сотни *кгц* (километровые волны)[1], с другой стороны, успешно осуществляется продвижение в «субмиллиметровую» область (длины волн меньше $\lambda = 1$ *мм*)[2], перекрывающуюся с самой далёкой инфракрасной областью (длины волн больше $\lambda = 100$ $\mu = 0{,}1$ *мм*).

Характерной чертой радиоспектроскопических методов является высокая разрешающая способность и очень большая точность измерения частот переходов. В отличие от методов оптической спектроскопии, позволяющих определять малые разности уровней энергии (например, путём исследования сверхтонкой структуры спектральных линий) лишь с небольшой относительной точностью, радиоспектроскопические методы позволяют определять частоты переходов и, следовательно, малые разности уровней энергии с точностью, достигающей миллионных долей (10^{-4} — 10^{-5} %).

При благоприятных условиях, при малой ширине спектральных линий*) можно получить чрезвычайно высокие разрешающие способности $\nu/\Delta\nu$ (ν — частота, $\Delta\nu$ — минимальная разность частот соседних линий, при которой эти линии наблюдаются раздельно), порядка сотен тысяч и даже миллионов.

Наряду с частотами переходов радиоспектроскопические методы позволяют со значительной точностью и весьма быстро определять интенсивности и контуры спектральных линий.

Начало развития радиоспектроскопии относится к периоду перед второй мировой войной, когда было обнаружено поглощение молекул аммиака в микроволновой области (около 20 000 *Мгц*)[3] и был разработан метод магнитного резонанса в молекулярных пучках[4], при помощи которого удалось измерить магнитные моменты протона и дейтона. Однако быстрое развитие радиоспектроскопии началось только после войны, при этом почти одновременно в ряде направлений: с 1945—1947 гг. широко развернулись работы по исследованию поглощения газов в микроволновой области, в частности была детально изучена структура полос поглощения молекулы аммиака. В 1945 г. Е. К. Завойский[5] открыл явление парамагнитного резонанса в твёрдых телах. Начиная с 1946 г., стало усиленно изучаться явление ферромагнитного резонанса[6], теоретически исследованного Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем в 1935 г.[7]. В том же 1946 г. Перселю[8] и Блоху[9]

---

*) Например, для протонного резонанса при низких температурах (в области обычных радиочастот), для линий поглощения некоторых молекул при малых давлениях (в микроволновой области).

удалось наблюдать ядерный парамагнитный резонанс в твёрдых и жидких телах. Наконец, в 1950 г. Демельт и Крюгер [10] начали изучение чисто квадрупольных спектров в твёрдых телах. В настоящее время радиоспектроскопия превратилась в обширную отрасль спектроскопии, весьма разнообразную как по объектам исследования, так и по применяемым методам. Ежегодно появляются сотни работ, написан ряд обзоров по отдельным её разделам [11–18], и появилось уже несколько сборников работ, посвящённых радиоспектроскопии [19, 20, 6]; вышли первые монографии по микроволновой спектроскопии [21, 22]; важный вопрос об измерении ядерных моментов радиоспектроскопическими методами подробно освещён в соответствующих монографиях [23, 24]. Следует подчеркнуть, что радиоспектроскопия является комплексной областью, связанной с различными проблемами строения ядер, атомов, молекул, твёрдых и жидких тел; всё время возникают новые направления её развития. В настоящем обзоре рассмотрены вопросы о типах спектральных переходов, изучаемых радиоспектроскопическими методами, и об особенностях поглощения и испускания в радиочастотной области, дана краткая характеристика принципов экспериментальных методов, сделан обзор некоторых наиболее важных результатов исследований и затронуты отдельные вопросы дальнейшего развития радиоспектроскопии.

I. ТИПЫ ПЕРЕХОДОВ, ИЗУЧАЕМЫХ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Методами оптической спектроскопии изучаются, как известно, электронные переходы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, колебательные переходы в близкой инфракрасной области и вращательные переходы для лёгких молекул в далёкой инфракрасной области спектра. На схеме рис. 1, изображающего шкалу электромагнитных волн, показаны наиболее типичные примеры электронных переходов (первый член серии Лаймана для атома водорода, резонансные линии ртути и натрия), колебательных переходов (соответствующих основным частотам колебаний радикала OH, молекул CO, NaH, NaCl, HgJ) и вращательных переходов (переходы 1—2, 3—4, 6—7, 10—11 между нижними вращательными уровнями молекулы HCl).

Для электронных переходов характерны частоты порядка 10^{15} *гц* (десятки тысяч $см^{-1}$), для колебательных переходов — порядка 10^{13} — 10^{14} *гц* (сотни и тысячи $см^{-1}$), для вращательных переходов для лёгких молекул — порядка 10^{12} — 10^{13} *гц* (десятки и сотни $см^{-1}$). Все переходы между близкими уровнями энергии, которым соответствуют частоты, не превышающие 10^{12} *гц* $= 10^{6}$ *Мгц*, попадают в радиочастотную область спектра электромагнитных волн. В оптической области эти малые разности уровней энергии

в поглощении для молекул, обладающих постоянными дипольными моментами.

Наиболее простой случай представляет вращение двухатомных и линейных многоатомных молекул. Для них вращательная энергия зависит от одного квантового числа N, определяющего вращательный момент количества движения и принимающего целые значения ($N=0, 1, 2, \ldots$). Если рассматривать молекулу как твёрдое тело, то для вращательной энергии получается известное выражение

$$E_N = hBN(N+1), \tag{5}$$

где вращательная постоянная

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_\perp} \tag{6}$$

обратно пропорциональна моменту инерции $I_\perp$ молекулы относительно оси, перпендикулярной к оси молекулы. Для двухатомных молекул $I_\perp = \mu r_0^2$, где μ — приведённая масса молекулы, а r_0 — расстояние между ядрами. В силу правила отбора $\Delta N = \pm 1$ для дипольного излучения разности уровней энергии для возможных переходов определяются формулой

$$\Delta E_N = E_{N+1} - E_N = 2BN(N+1) \tag{7}$$

и в поглощении получается серия равноотстоящих линий $N \to N+1$ ($0 \to 1$, $1 \to 2$, $2 \to 3$ и т. д.) с частотами $2B(N+1)$ ($2B$, $4B$, $6B$ и т. д.).

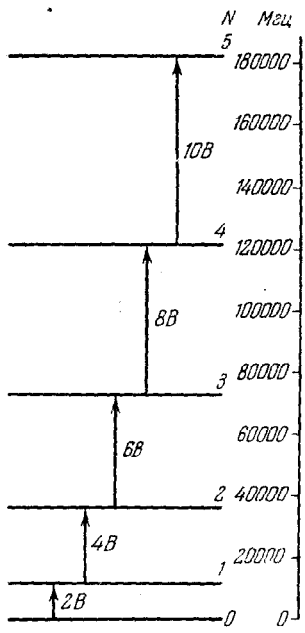

Рис. 3. Вращательные переходы для молекулы OCS.

При учёте центробежного растяжения в формуле (5) нужно добавить член $-hD[N(N+1)]^2$ и соответственно в формуле (7) член $-4hD(N+1)^3$, что приводит к постепенному уменьшению интервалов между линиями; однако коэффициент D обычно очень мал и центробежное растяжение заметно сказывается лишь при больших энергиях вращения, когда N велико. Вращательные постоянные для молекул с молекулярным весом порядка нескольких десятков составляют тысячи и десятки тысяч *Мгц*. Например, для CO $B \simeq 58\,000$ *Мгц*, для HCN $B \simeq 44\,000$ *Мгц*, для CH_3F $B \simeq 25\,500$ *Мгц*, для N_2O $B \simeq 12\,500$ *Мгц*, для ClCN $B \simeq 6000$ *Мгц*. На рис. 3 приведена схема переходов для хорошо изученного вращательного спектра OCS ($B=6081{,}5$ *Мгц*); интересно отметить, что для этой молекулы удалось наблюдать и переходы между очень высокими вращательными уровнями,

вплоть до перехода $31 \rightarrow 32$ с частотой 389 000 *Мгц* ($\lambda = 0{,}77$ *мм*) в субмиллиметровой области [2].

Для более сложного случая молекул, являющихся симметричными волчками (молекула имеет два различных момента инерции — момент инерции $I_{\parallel}$ относительно оси симметрии волчка и момент инерции $I_{\perp}$ относительно любой перпендикулярной к ней оси), энергия вращения зависит от двух квантовых чисел, — от квантового числа N, определяющего полный вращательный момент, и от квантового числа K, определяющего проекцию этого момента на ось симметрии волчка и принимающего $2N+1$ значение

$$K = N,\ N-1,\ N-2, \ldots,\ -N. \tag{8}$$

Энергия вращения определяется формулой (если не учитывать центробежного растяжения)

$$E_{NK} = h\left[BN(N+1) + (A-B)K^2\right], \tag{9}$$

где вращательные постоянные

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_{\parallel}} \quad \text{и} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_{\perp}} \tag{10}$$

выражаются через моменты инерции $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ относительно оси симметрии волчка и перпендикулярной к ней оси.

При данном N согласно формуле (9) получается $N+1$ уровень с $|K| = 0, 1, 2\ldots$ В силу правил отбора для дипольного излучения $\Delta N = \pm 1$ и $\Delta K = 0$ и разность уровней энергии для возможных переходов определяется формулой

$$\Delta E_{N,\,K} = E_{N+1,\,K} - E_{N,\,K} = 2B(N+1), \tag{11}$$

совпадающей с формулой (7); поэтому из вращательного спектра определяется лишь вращательная постоянная B (но не A).

Наиболее сложный и вместе с тем весьма интересный и важный общий случай представляют молекулы, являющиеся асимметричными волчками (все три момента инерции I_A, I_B, I_C не равны друг другу). В этом случае для каждого значения квантового числа N получается $2N+1$ уровней, расположенных различным образом в зависимости от соотношения масс *). Исследование вращательных спектров таких молекул позволяет определить три вращательные постоянные:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} \quad \text{и} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}, \tag{12}$$

*) Эти уровни обозначаются при заданном N в порядке их расположения символом N_{τ}, где индекс $\tau = -N, -N+1, \ldots, N-1, N$ (например, 3_{-2} обозначает второй по высоте уровень с $N = 3$). Применяется также обозначение $N_{K_{\text{в}} K_{\text{с}}}$, где $K_{\text{в}}$ — квантовое число K для предельного случая вытянутого симметричного волчка ($I_A < I_B = I_C$), а $K_{\text{с}}$ — квантовое число K для предельного случая сплющенного симметричного волчка ($I_A = I_B < I_C$); при этом $\tau = K_{\text{в}} - K_{\text{с}}$, например $3_{-2} = 3_{1,3}$.

выражающиеся через соответствующие моменты инерции. Следует отметить, что даже для лёгких молекул, являющихся асимметричными волчками, типичным представителем которых является нелинейная симметричная молекула воды H_2O, могут получаться близкие по значениям энергии вращательные уровни; переходы между такими уровнями дают частоты, лежащие в микроволновой области. В частности, для молекулы воды наблюдаются вращательные линии поглощения с частотами $\nu \cong 22\,200$ *Мгц* ($\lambda = 1{,}35$ *см*) и $\nu \cong 183\,300$ *Мгц* ($\lambda = 1{,}62$ *мм*) *).

в) Переходы, обусловленные эффектами взаимодействия внутри молекул

Наряду с чисто вращательными переходами для молекул существенную роль в микроволновой области играют эффекты, связанные со взаимодействиями вращательного движения с электронным и вращательного движения с колебательным. Первый тип взаимодействия обусловливает спиновое расщепление вращательных уровней, второй тип — инверсионное расщепление, зависящее от вращательных квантовых чисел, l-удвоение вращательных уровней и, помимо этого, зависимость вращательных постоянных от колебательного состояния.

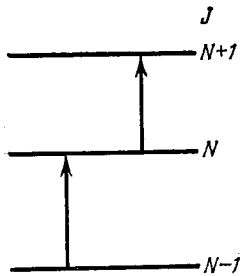

Рис. 4. Триплетное расщепление вращательных уровней молекулы кислорода O_2.

Указаны значения квантового числа J при заданном значении вращательного квантового числа N.

Спиновое расщепление вращательных уровней. Благодаря взаимодействию вращательного момента **N** с полным спиновым моментом **S** в двухатомных молекулах наблюдается расщепление каждого из вращательных уровней на $2S+1$ составляющих (случай b Гунда), где S — полное спиновое квантовое число. Примером может служить основное триплетное состояние $^3\Sigma$ молекулы кислорода O_2. Каждый уровень расщепляется на три составляющих ($S=1$, $2S+1=3$) со значениями квантового числа J, определяющего полный момент молекулы, равными $J=N+1$, N, $N-1$, где через N обозначено вращательное квантовое число. Согласно правилам отбора $\Delta J = \pm 1$ и $\Delta N = 0$ возможны переходы $J = N-1 \to J = N$ и $J = N \to J = N+1$ (рис. 4), что даёт две серии линий поглощения в области между 50 000 *Мгц* и 70 000 *Мгц*, с максимумом интенсивности около 60 000 *Мгц* ($\lambda = 5$ *мм*).

Инверсионное расщепление. Для неплоских молекул возможны две равновесные конфигурации, получающиеся одна из

*) Они соответствуют переходам $5_{-1} - 6_{-5}$ и $2_2 - 3_{-2}$.

другой путём инверсии, т. е. отражения всех ядер в центре тяжести. Это означает, что потенциальная энергия V имеет два одинаковых минимума, отделённых друг от друга максимумом (рис. 5). Благодаря туннельному эффекту каждый вращательно-колебательный уровень расщепляется на два, один из которых является чётным (волновая функция не меняет знак при инверсии), а другой является нечётным (волновая функция меняет знак при инверсии). Между этими уровнями возможен переход. Такой

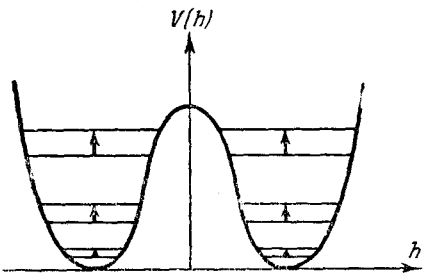

Рис. 5. Потенциальная энергия при наличии двух равновесных конфигураций.

Инверсионное расщепление показано в преувеличенном масштабе. В случае молекулы аммиака h — расстояние атома N от плоскости атомов H.

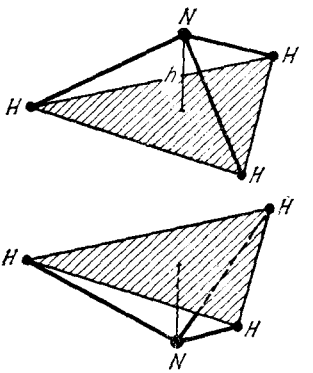

Рис. 6. Две равновесные конфигурации молекулы аммиака NH_3.

случай осуществляется для пирамидальной молекулы аммиака NH_3, две возможные конфигурации которой изображены на рис. 6 *). Величина инверсионного расщепления ν_0 в нулевом колебательном состоянии при отсутствии вращения составляет примерно 23 800 *Мгц* (0,74 $см^{-1}$, что соответствует $\lambda = 1{,}35$ *см*) и возрастает по экспоненциальному закону для вращающихся молекул; при малых квантовых числах N и K (молекула аммиака является симметричным волчком и её энергия определяется формулой (9)) этот закон имеет вид

$$\nu = \nu_0 e^{a'N(N+1)+b'K^2}, \tag{13}$$

где a' и b' — постоянные.

Вид зависимости (13) соответствует тому, что вероятность прохождения сквозь барьер экспоненциально возрастает с увеличением энергии вращения (вероятность прохождения есть величина,

*) Они могут быть получены одна из другой путём отражения атома азота в плоскости, содержащей атомы водорода, что эквивалентно инверсии с поворотом на 180°.

обратная времени τ проникновения через барьер, и, следовательно, пропорциональна частоте перехода $\nu = \frac{1}{\tau}$).

Для каждого вращательного уровня получается своё расщепление и поэтому спектр должен состоять из большого числа линий, соответствующих различным значениям N и K. Микроволновой спектр поглощения аммиака, о котором упоминалось выше, и является таким спектром. В настоящее время он исследован весьма подробно.

l-удвоение вращательных уровней. Для линейных молекул деформационные колебания, перпендикулярные к оси молекулы, являются дважды вырожденными (колебания могут происходить в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, см. рис. 7) и это приводит к расщеплению каждого вращательного уровня на два подуровня, т. е. к так называемому *l*-удвоению. Разность энергий получающихся подуровней равна

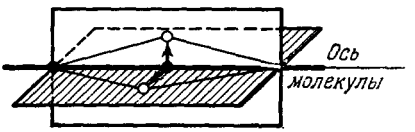

Рис. 7. Деформационные колебания линейной молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Колебания показаны для случая линейной трёхатомной молекулы, центральный атом которой смещается относительно крайних атомов перпендикулярно к оси молекулы.

$$\Delta E = hqN(N+1), \quad (14)$$

где

$$q = q_0(v_s+1), \quad (15)$$

и при заданном значении колебательного квантового числа v_s деформационного колебания постоянна. Для линейной молекулы HCN $q = 225$ *Мгц*, что приводит к расщеплениям порядка десятков тысяч мегагерц при вращательных квантовых числах порядка 10; соответствующие переходы наблюдаются в микроволновой области.

Зависимость вращательных постоянных от колебательного состояния. Значения вращательных постоянных зависят от колебательного состояния молекулы в силу того, что при колебаниях несколько изменяются моменты инерции. Это приводит к тому, что для различных колебательных состояний получаются несколько отличные частоты вращательных переходов и вместо одной вращательной линии может наблюдаться ряд близких линий, интенсивности которых будут пропорциональны числам атомов в соответствующих колебательных состояниях. Практически будет наблюдаться интенсивная линия для основного колебательного состояния и слабые спутники для наиболее низких возбуждённых колебательных состояний, для которых при данной температуре больцмановский множитель $e^{-\Delta E_{кол}/kT}$ ($\Delta E_{кол}$ — высота возбуждённого колебательного уровня) не очень мал.

г) Переходы, связанные со спином ядер (сверхтонкая структура)

Особенно важным типом переходов, изучаемых радиоспектроскопическими методами, являются переходы, связанные со спином ядер. Момент ядра — ядерный спин — взаимодействует с электронными оболочками, и это приводит к расщеплениям уровней, которым обычно соответствуют частоты порядка от десятков до тысяч *Мгц* (от тысячных до десятых долей $см^{-1}$). В оптических спектрах эти расщепления проявляются в виде сверхтонкой структуры спектральных линий; термин «сверхтонкая структура» часто применяется и в радиоспектроскопии по отношению к переходам, обусловленным спином ядер. Взаимодействия спинов ядер с электронными оболочками могут быть двоякого типа — магнитные и электростатические.

Магнитное взаимодействие. Для ядер со спином, отличным от нуля $\left(I = \frac{1}{2},\ 1,\ \frac{3}{2},\ 2,\ \frac{5}{2}, \ldots,\right.$ где I — ядерное спиновое квантовое число*)$\left.\right)$, имеется магнитное взаимодействие ядерного магнитного момента с электронными магнитными моментами атомов и молекул (обусловленными как электронным спином, так и электронным орбитальным движением). При этом для атомов спиновый момент количества движения ядра $\mathbf{I}$ складывается с электронным моментом количества движения $\mathbf{J}$ в полный момент количества движения атома $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$, величина которого определяется квантовым числом F, принимающим значения

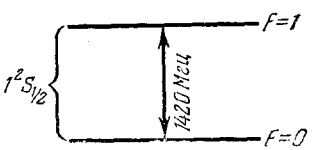

Рис. 8. Сверхтонкая структура основного уровня атома водорода.

$$F = J + I,\ J + I - 1, \ldots,\ |J - I|, \tag{16}$$

где J — квантовое число, определяющее величину полного электронного момента количества движения атома. F принимает $2I + 1$ значений при $J \geqslant I$ и $2J + 1$ значений при $J \leqslant I$.

Характерным примером магнитного взаимодействия является расщепление основного уровня атома водорода $1^2S_{1/2}$. В данном случае $J = {}^1/_2$, $I = {}^1/_2$ и квантовое число F принимает два значения: $F = 1$ и $F = 0$ (рис. 8).

---

*) Его часто для краткости называют «спином ядра», подразумевая под этим, что собственный момент количества движения ядра — его спин — определяется соответствующим значением ядерного спинового квантового числа I.

Величина расщепления составляет примерно 1420 *Мгц* (0,047 $см^{-1}$). Вообще, наибольшее расщепление получается для атомов, имеющих непарные *s*-электроны, к числу которых относится и атом водорода в основном состоянии. Для Na^{23}, Rb^{87} и Cs^{113}, также имеющих основное состояние $^2S_{1/2}$, обусловленное наличием одного непарного *s*-электрона, величины расщепления, обусловленного ядерным спином, составляют 1770, 6800 и 9200 *Мгц* (0,059, 0,228 и 0,307 $см^{-1}$) соответственно. Так как величина расщепления зависит от величины магнитного момента ядра, то последнюю можно в принципе вычислить, исходя из величины расщепления [25]. Однако это вычисление сравнительно просто только в случае водородоподобных атомов, а в остальных случаях представляет значительные трудности, так как требует определения значения магнитного поля, создаваемого электронной оболочкой в месте нахождения ядра, что легко выполняется лишь для одноэлектронной системы.

Значительное большинство молекул в основном состоянии не обладает электронным магнитным моментом (в результате чего эти молекулы не являются парамагнитными) и потому для них взаимодействие описанного типа отсутствует. Для немногочисленных парамагнитных молекул получается расщепление, аналогичное расщеплению в случае атомов.

Электростатическое (квадрупольное) взаимодействие. Для ядер со спином, превышающим $^1/_2$ ($I = 1$, $^3/_2$, 2, ...), имеется электростатическое взаимодействие ядерного электрического квадрупольного момента с электронными оболочками; это взаимодействие обычно и называют квадрупольным. Оно возникает при наличии отличного от нуля градиента q электрического поля $\mathscr{E}$, создаваемого электронными оболочками в месте нахождения ядра, и имеет порядок величины

$$eQq, \tag{17}$$

где eQ — квадрупольный момент ядра. Для того чтобы градиент поля в месте нахождения ядра был отличен от нуля, необходимо, чтобы потенциал V, создаваемый электронами, не обладал сферической или кубической симметрией относительно ядра. Для атомов потенциал не будет обладать такой симметрией, если кроме замкнутых оболочек имеются электроны с азимутальным квантовым числом $l \neq 0$. В случае молекул и кристаллов потенциал не может обладать сферической симметрией (это может иметь место лишь приближённо) и для возможности квадрупольного взаимодействия достаточно, чтобы потенциал не обладал кубической симметрией. Очень важен случай аксиальной симметрии потенциала, действующего на ядро. В этом случае q (градиент поля) будет иметь вид, если выбрать ось симметрии за ось z,

$$q = -\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial z} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}. \tag{18}$$

Ядерное квадрупольное взаимодействие (17) имеет обычно тот же порядок величины, что и ядерное магнитное взаимодействие, и лежит в пределах от десятков до тысяч мегагерц. Переходы между близкими подуровнями, обусловленными квадрупольным расщеплением (чисто квадрупольные спектры), удаётся наблюдать для кристаллов в области частот в десятки и сотни мегагерц. Примером могут служить квадрупольные переходы в органических кристаллах, молекулы которых содержат связь $C-Br^{79}$ (ядро Br^{79} имеет спин $I = {}^3/_2$); эти переходы лежат в области около 300 *Мгц*.

Помимо магнитных и электростатических взаимодействий моментов ядер с электронными оболочками, возможны магнитные взаимодействия моментов ядер с магнитными моментами молекул, обусловленными вращением (вращательными магнитными моментами). Вращательные магнитные моменты имеют тот же порядок величины, что и ядерные магнитные моменты, и в тысячи раз меньше электронных магнитных моментов. Так же как и в случае, описанном выше, происходит расщепление уровней энергии на $2I+1$ или $2N+1$ составляющих (ср. (16)), причём квантовое число N определяет величину вращательного момента количества движения. Однако в силу малости вращательных магнитных моментов величина соответствующего расщепления не превышает десятков или сотен килогерц; оно обусловливает тонкую структуру вращательных линий поглощения, наблюдаемых в микроволновой области спектра.

2. Переходы между подуровнями зеемановского расщепления (магнитный резонанс)

а) Переходы, обусловленные электронными магнитными моментами

Рассмотрим случай атома. В магнитном поле напряжённости $\mathscr{H}$ происходит расщепление каждого электронного уровня, характеризуемого значением квантового числа J, определяющего полный электронный момент количества движения, на $2J+1$ подуровней. Энергии подуровней в слабом поле (т. е. поле, не нарушающем связь моментов, из которых складывается полный момент количества движения $\mathbf{J}$) определяются формулой

$$E_M = g\mu_{бор}\mathscr{H}\cdot M_J, \tag{19}$$

где магнитное квантовое число M_J принимает $2J+1$ значений ($M_J = J,\ J-1, \ldots, -J$),

$$\mu_{бор} = \frac{eh}{4\pi m_e c} \tag{20}$$

— магнетон Бора (m_e — масса электрона), g — множитель Ланде (гиромагнитное отношение), зависящий от квантовых чисел, характеризующих данный уровень, и в частном случае нормальной (рессель-саундеровской) связи моментов имеющий значение

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \tag{21}$$

где S и L — полное спиновое и полное орбитальное квантовые числа ($g = 1$ для чисто орбитального момента и $g = 2$ для чисто спинового момента).

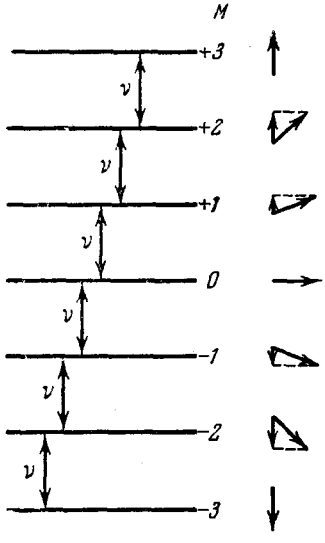

Рис. 9. Подуровни зеемановского расщепления и переходы между ними.

Магнитное квантовое число M соответствует значению J (или I или N), равному 3, пробегает $3 \cdot 2 + 1 = 7$ значений от -3 до $+3$. Справа показано соотношение между J и M с точки зрения наглядных представлений.

Согласно формуле (19) получается $2J + 1$ равноотстоящих уровней (рис. 9). Согласно правилу отбора

$$\Delta M_J = \pm 1 \tag{22}$$

для магнитного квантового числа возможны переходы между соседними уровнями; частоты этих переходов равны

$$\nu = \frac{E_{M_J+1} - E_{M_J}}{h} = \frac{1}{h} g\mu_{бор}\mathscr{H}. \tag{23}$$

Порядок величины частоты перехода мы получим, полагая $g = 1$. При $\mathscr{H} = 1$ эрстеду

$$\frac{\nu}{c} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}\ см^{-1};$$

$$\nu = 1{,}4 \cdot 10^6\ гц = 1{,}4\ Мгц. \tag{24}$$

Для обычно применяемых магнитных полей напряжённостью в тысячи эрстед частоты лежат в микроволновой области. С наглядной полуклассической точки зрения магнитный момент, равный $\mu = g\mu_{бор}J$, прецессирует вокруг направления магнитного поля z (рис. 10), составляя с ним угол α, для которого согласно правилам пространственного квантования

$$\cos\alpha = \frac{M_J}{J}, \tag{25}$$

и проекция магнитного момента на направление поля равна

$$\mu_н = \mu\cos\alpha = g\mu_{бор}J \cdot \frac{M_J}{J} = g\mu_{бор} \cdot M_J. \tag{26}$$

Частота перехода (23) совпадает с ларморовой частотой ν_L прецессии магнитного момента $\frac{\mu}{J} = g\mu_{бор}$, равной $\frac{1}{h} g\mu_{бор}\mathcal{H}$.

Правило отбора (22) соответствует колебаниям в плоскости, перпендикулярной к направлению внешнего магнитного поля (σ-составляющие зеемановского расщепления, поляризованные по кругу при продольном наблюдении и линейно при поперечном наблюдении); переходы с $\Delta M_J = \pm 1$ будут поэтому вызываться переменным магнитным*) полем частоты ν, определяемой формулой (23), направленным перпендикулярно к внешнему магнитному полю. Частота ν является частотой магнитного резонанса. С наглядной точки зрения это допускает очень простую интерпретацию. Перпендикулярное магнитное поле $\mathcal{H}'$ стремится опрокинуть магнитный момент (рис. 10). Поле, колеблющееся с частотой ν вдоль некоторой оси (например, x), можно разложить на два поля, вращающихся вокруг направления z с той же частотой в противоположных направлениях. При совпадении частоты поля ν с частотой ларморовой прецессии ν_L вращающееся поле (угловая скорость которого имеет тот же знак, что и угловая скорость прецессии) будет всё время оказывать опрокидывающее действие на магнитный момент и вызывать изменение его угла наклона, что и соответствует возможности квантового перехода. При отсутствии резонанса переменное магнитное поле будет попеременно опрокидывать и поднимать магнитный момент, и переходов происходить не будет. Таким образом, при резонансе перпендикулярное магнитное поле не будет изменяться со временем относительно координатной системы, вращающейся с угловой скоростью прецессии, а при отсутствии резонанса это поле будет переменным (частота его относительного вращения будет равна $\nu - \nu_L$). Наглядное рассмотрение магнитного резонанса путём введения координатной системы, вращающейся вокруг направления магнитного поля с ларморовой частотой ν_L, широко применяется, и его результаты могут быть выражены и в квантовомеханической форме[26].

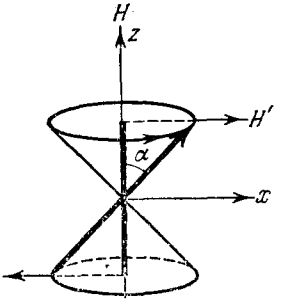

Рис. 10. Прецессия магнитного момента μ вокруг направления поля.

$\mathcal{H}$ — внешнее постоянное магнитное поле, $\mathcal{H}'$ — перпендикулярное к нему переменное магнитное поле.

Магнитный резонанс, связанный с электронными магнитными моментами, может наблюдаться лишь для веществ, атомы или молекулы которых обладают такими моментами, следовательно, для

*) Переходы между подуровнями зеемановского расщепления соответствуют магнитному дипольному излучению.

парамагнитных и ферромагнитных веществ. Явления магнитного резонанса, наблюдаемые в парамагнитных телах и в ферромагнитных телах, называют соответственно парамагнитным и ферромагнитным резонансом. Эти явления обычно наблюдаются в микроволновой области, при полях в сотни и тысячи эрстед [ср. оценку (24)].

б) Переходы, обусловленные ядерными магнитными моментами

Для атомов и молекул, содержащих ядра, обладающие магнитными моментами, в магнитных полях получается зеемановское расщепление, обусловленное этими моментами. Энергии подуровней в магнитном поле будут определяться формулой, аналогичной формуле (19), в которой квантовое число J заменяется квантовым числом I, а магнетон Бора $\mu_{бор}$ — ядерным магнетоном $\mu_{яд}$:

$$E_{M_I} = g_I \mu_{яд} \mathcal{H} \cdot M_I, \tag{27}$$

где

$$\mu_{яд} = \frac{eh}{4\pi m_p c} \tag{28}$$

содержит вместо массы электрона m_e, входящей в выражение (20) для магнетона Бора, массу протона m_p (и соответственно в 1837 раз меньше $\mu_{бор}$), g_I — ядерное гиромагнитное отношение (ядерный множитель Ланде), равное для самого протона примерно 5,6.

Частóты переходов, с учётом правила отбора $\Delta M_I = \pm 1$ для ядерного магнитного квантового числа M_I, будут равны

$$\nu = \frac{E_{M_I+1} - E_{M_I}}{h} = \frac{1}{h} g_I \mu_{яд} \mathcal{H}. \tag{29}$$

Порядок величины мы получим, полагая $g_I = 1$. При $\mathcal{H} = 1$ эрстеду

$$\frac{\nu}{c} = 2{,}55 \cdot 10^{-8}\ см^{-1}; \quad \nu = 760\ гц. \tag{30}$$

При полях напряжённостью в тысячи эрстед частóты переходов попадают в область частот порядка нескольких *Мгц*, т. е. в область обычных радиочастот. Подобные переходы будут вызываться переменным магнитным полем частоты ν, определяемой формулой (29), направленным перпендикулярно к постоянному внешнему магнитному полю. Будет иметь место ядерный магнитный резонанс. В веществах, содержащих ядра, обладающие магнитными моментами, будет наблюдаться, в области обычных радиочастот, ядерный парамагнитный резонанс (называемый также ядерной индукцией). Наглядная интерпретация, основанная на рассмотрении прецессии магнитных моментов, применима и в этом случае.

Мы рассматривали зеемановское расщепление, обусловленное ядерными моментами, независимо от зеемановского расщепления, обусловленного электронными моментами. Это является законным, когда внешнее магнитное поле достаточно велико, чтобы нарушить связь электронного магнитного момента **J** и ядерного магнитного момента **I**, приводящую к их сложению в полный момент **F**. Ввиду слабости этой связи она нарушается уже при небольших напряжённостях магнитных полей. При этом с наглядной точки зрения мы получаем независимую прецессию электронного и ядерного моментов вокруг направления магнитного поля, причём частота прецессии первого момента велика по сравнению с частотой прецессии второго [ср. (23) и (29)]. Каждый подуровень с заданным M_J оказывается расщеплённым на $2I+1$ близких составляющих с различными значениями M_J. Отметим, что число составляющих сразу позволяет определить ядерный спин I. В полях, напряжённость которых недостаточна для того, чтобы полностью нарушить связь моментов **J** и **I**, будут наблюдаться явления, аналогичные эффекту Пашена-Бака в атомных спектрах.

в) Переходы, обусловленные вращательными магнитными моментами

Для молекул получается зеемановское расщепление, обусловленное вращательными магнитными моментами. Переходы между соседними подуровнями зеемановского расщепления будут происходить под действием переменного поля соответствующей резонансной частоты. Вращательные магнитные моменты, как уже указывалось выше, того же порядка, что и ядерные магнитные моменты, и поэтому частóты этих переходов попадают в тот же диапазон, что и частоты переходов, обусловленных магнитными моментами ядер. Энергию подуровней зеемановского расщепления можно представить в виде

$$E_{M_N} = g_N \mu_{\text{яд}} \mathscr{H} M_N, \tag{31}$$

где g_N — гиромагнитное отношение (множитель Ланде) для вращательных уровней, а частоты переходов ($\Delta M_N = \pm 1$) будут выражаться формулой

$$\nu = \frac{1}{h} g_N \mu_{\text{яд}} \mathscr{H}, \tag{32}$$

аналогичной (29).

При одновременном наличии ядерных магнитных моментов и вращательного магнитного момента в сильных полях они будут прецессировать независимо друг от друга, а в более слабых полях, недостаточных для нарушения связи между моментами, будет наблюдаться сложная картина расщепления, аналогичная, так же как в случае, упомянутом выше, эффекту Пашена-Бака.

3. Переходы между подуровнями штарковского расщепления (электрический резонанс)

Для нелинейных молекул, имеющих постоянный дипольный момент **p**, в электрическом поле получается линейный эффект Штарка — расщепление уровней, пропорциональное напряжённости электрического поля $\mathscr{E}$. В простейшем случае, когда молекула является симметричным волчком с дипольным моментом, направленным вдоль оси симметрии молекулы [которой соответствует момент инерции $I_{\parallel}$, см. (10)], энергия подуровня с заданным значением магнитного квантового числа M_N, определяющего проекцию вращательного момента на направление поля и принимающего $2N+1$ значений, равна

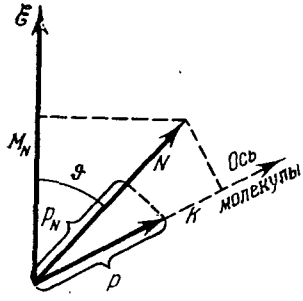

Рис. 11. Ориентация дипольного момента в электрическом поле.

$\mathscr{E}$ — внешнее электрическое поле, p — дипольный момент, p_N — проекция дипольного момента на направление момента количества движения. Проекции момента количества движения на направление поля и на ось молекул пропорциональны M_N и K соответственно.

$$E_{M_N} = -\frac{p\mathscr{E}KM_N}{N(N+1)}, \tag{33}$$

где K — квантовое число, определяющее проекцию вращательного момента на ось молекулы [см. (8)]. Эта квантовомеханическая формула первого приближения*) может быть получена из наглядных соображений, учитывая, что энергия диполя в электрическом поле равна $-p_N\mathscr{E}\cos\vartheta$, где p_N — проекция дипольного момента на направление момента количества движения **N**, а ϑ — угол между **N** и направлением поля (рис. 11). Согласно правилам пространственного квантования

$$p_N = p\frac{K}{N}, \quad \cos\vartheta = \frac{M_N}{N}, \tag{34}$$

откуда

$$E_{M_N} = -p_N\mathscr{E}\cos\vartheta = -p\frac{\mathscr{E}KM_N}{N^2}, \tag{35}$$

что при замене N^2 квантовомеханическим значением $N(N+1)$ даёт формулу (33).

Переменное электрическое поле, перпендикулярное к постоянному внешнему полю $\mathscr{E}$, будет вызывать переходы, для которых $\Delta M_N = \pm 1$; соответствующая частота перехода

$$\nu = \frac{E_{M_N} - E_{M_N+1}}{h} = \frac{1}{h}\frac{p\mathscr{E}K}{N(N+1)}, \tag{36}$$

*) Представляющая собой среднее значение энергии возмущения, т. е. первое приближение теории возмущений.

и при этой частоте будет наблюдаться электрический резонанс. Максимальная величина расщепления получится при $K = N$ и будет равна

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h}\frac{p\mathscr{E}}{N+1}. \tag{37}$$

При

$$p = 1 \text{ дебаю } (10^{-18}\,\mathrm{CGSE}) \quad \text{и} \quad \mathscr{E} = 1\ в/см$$

$$\frac{\nu}{c} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\ \frac{1}{N+1} см^{-1};$$

$$\nu \cong \frac{0{,}5 \cdot 10^6}{N}\ гц = \frac{0{,}5}{N}\ Мгц. \tag{38}$$

Поэтому соответствующие частоты переходов при напряжённостях электрического поля порядка тысяч *в/см* могут составлять тысячи *Мгц* и попадать в микроволновую область.

Наряду с линейным расщеплением будет иметься и квадратичное расщепление, пропорциональное $\mathscr{E}^2$. Именно такое расщепление получается для линейных молекул*). Частоты переходов в этом случае не будут превышать в полях порядка тысяч *в/см* десятков мегагерц и соответствуют области обычных радиочастот.

На схеме рис. 1 сопоставлены порядки величин основных типов переходов, перечисленных выше. Большое разнообразие типов переходов, изучаемых радиоспектроскопическими методами, приводит к ещё большему разнообразию типов спектров благодаря комбинациям различных типов переходов, аналогично тому, как в оптической области для молекул электронные переходы сопровождаются колебательными и вращательными переходами.

Например, на вращательные переходы, изучаемые в микроволновой области, накладываются переходы, обусловленные моментами ядер, что приводит к сложной структуре наблюдаемых вращательных линий; в магнитном поле наблюдается эффект Зеемана для этой структуры. В электрическом поле наблюдается линейный и квадратичный эффект Штарка для вращательных линий, который усложняется при наличии квадрупольного взаимодействия. На переходы между подуровнями зеемановского расщепления, обусловленного электронными моментами, налагаются переходы между подуровнями зеемановского расщепления, обусловленного ядерными моментами.

---

*) Линейная молекула может рассматриваться как симметричный волчок с $K = 0$ [ср. (9) и (5)]; для неё энергия, определяемая в первом приближении формулой (33), обращается в нуль и нужно определять энергию во втором приближении, пропорциональную $\mathscr{E}^2$.

II. ПОГЛОЩЕНИЕ И ИСПУСКАНИЕ В РАДИОЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ

Характерной особенностью изучаемых методами радиоспектроскопии переходов между близкими уровнями энергии является то, что главную роль наряду с поглощением играет вынужденное испускание, а спонтанное (самопроизвольное) испускание практически отсутствует. Только при наблюдении некоторых космических источников радиоизлучения обнаруживается спонтанное испускание. Наряду с хорошо изученными сплошными спектрами радиоизлучения космических источников в последнем наблюдается линия испускания 1420 *Мгц* ($\lambda = 21$ *см*), соответствующая переходу между подуровнями сверхтонкой структуры основного уровня $1^2S_{1/2}$ атома водорода, которая рассматривалась выше (см. рис. 8). Отсутствие спонтанного испускания в обычных условиях лабораторных исследований связано с тем, что в силу пропорциональности вероятности этого испускания третьей степени частоты (ν^3) для малых частот его вероятность очень мала по сравнению с вероятностью в оптической области. Например, уменьшение частоты в микроволновой области, соответствующей $\lambda = 5$ *мм* ($6 \cdot 10^{10}$ *гц*$=60\,000$ *Мгц*), в 10^4 раз по сравнению с частотой в видимой области, соответствующей $\lambda = 0{,}5\ \mu$ ($6 \cdot 10^{14}$ *гц*), приводит к уменьшению ν^3 в 10^{12} раз. Поэтому спонтанное испускание при радиоспектроскопических исследованиях земных источников можно не учитывать. Наоборот, вынужденное испускание играет весьма существенную роль, так как для близких уровней их заселённость не только при обычных, но и при низких температурах почти одинакова; в силу этого число процессов вынужденного испускания (переходов с верхнего уровня на нижний, см. рис. 12) лишь очень мало отличается от числа процессов поглощения (переходов с нижнего уровня на верхний).

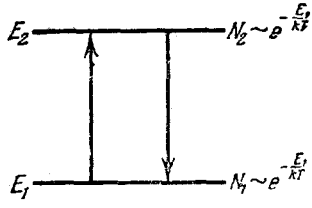

Рис. 12. Схема поглощения и вынужденного испускания.

E_1 и E_2 — энергии нижнего и верхнего уровней, N_1 и N_2 — заселённости нижнего и верхнего уровней.

Рассмотрим подробнее процессы поглощения и вынужденного испускания. Энергия излучения частоты

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

поглощённого за малый промежуток времени dt, равна

$$h\nu N_1 B_{12} \rho(\nu)\, dt, \tag{39}$$

где $\rho(\nu)$ — плотность излучения, N_1 — число частиц в состоянии с энергией E_1 (на нижнем уровне), заключённых в 1 *см*^{3}, B_{12} — вероятность поглощения. Энергия излучения, испущенного за

тот же промежуток времени, равна, если пренебречь спонтанным испусканием,

$$h\nu N_2 B_{21}\,\rho(\nu)\,dt, \tag{40}$$

где N_2 — число частиц в состоянии с энергией E_2 (на верхнем уровне), заключённых в 1 $см^3$, B_{21} — вероятность вынужденного испускания. В силу того что $B_{21} = B_{12}$ *), мы получаем для разности поглощённой и испущенной энергий

$$h\nu\,(N_1 - N_2)\,B_{12}\,\rho(\nu)\,dt. \tag{41}$$

Так как уменьшение интенсивности поглощаемого пучка на отрезке длины dx равно

$$-\alpha\rho(\nu)\,dx = -\alpha\rho(\nu)\,c\,dt, \tag{42}$$

где c — скорость света, то коэффициент поглощения

$$\alpha = \frac{h\nu}{c}\,(N_1 - N_2)\,B_{12}. \tag{43}$$

Отношение заселённостей уровней при термическом равновесии определяется отношением больцмановских множителей

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{44}$$

В условиях радиоспектроскопических исследований отношение

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{\frac{\nu}{c}}{\frac{kT}{hc}} \tag{45}$$

очень мало. При обычных температурах тепловая энергия, выраженная в $см^{-1}$, $kT/hc = 200$ $см^{-1}$ (1° соответствует 0,70 $см^{-1}$) и даже для частоты 10 $см^{-1}$ (300 000 *Мгц*) отношение (45) составляет всего 0,05. Поэтому приближённо можно положить

$$N_1 - N_2 = N_1\left(1 - \frac{N_2}{N_1}\right) = N_1\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \cong$$
$$\cong N_1\left(1 - 1 + \frac{h\nu}{kT}\right) = N_1\frac{h\nu}{kT}, \tag{46}$$

и следовательно, для коэффициента поглощения α получаем окончательную формулу

$$\alpha = \frac{h\nu}{c}\cdot\frac{h\nu}{kT}\cdot N_1 B_{12} = \frac{(h\nu)^2}{ckT}\,B_{12}. \tag{47}$$

---

*) Вероятности прямого и обратного процесса одинаковы; при этом мы для простоты рассматриваем невырожденные уровни, для которых статистические веса $g_1 = g_2 = 1$; для вырожденных уровней $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$.

Таким образом, коэффициент поглощения обратно пропорционален температуре. По сравнению с обычными коэффициентами поглощения в оптической области он очень мал и его определение оказывается возможным лишь благодаря большой чувствительности радиоспектроскопических методов измерения поглощения энергии.

Существенно отметить, что при больших плотностях излучения $\rho(\nu)$ нарушается термическое равновесие между заселённостью комбинирующих уровней. При увеличении $\rho(\nu)$ число частиц N_2 в состоянии E_2 приближается к числу частиц N_1 в состоянии E_1, и в пределе наступает насыщение, при котором поглощённая энергия αW уже не зависит от величины энергии W падающего пучка излучения, т. е. коэффициент поглощения уменьшается обратно пропорционально W. Из-за наличия эффекта насыщения, который при достаточно больших W обнаруживается на опыте, при радиоспектроскопических исследованиях применяют не слишком мощные генераторы электромагнитных волн; в частности, при исследованиях в микроволновой области обычно применяют клистроны, а не более мощные магнетроны.

Величина вероятности поглощения B_{12} пропорциональна квадрату матричного элемента соответствующего момента (электрического дипольного или магнитного дипольного) для рассматриваемого перехода и зависит от типа перехода. Для вращательных переходов мы имеем обычное (электрическое) дипольное излучение, вероятности переходов сравнительно велики и, несмотря на множитель $\frac{h\nu}{kT}$ в выражении (47) для коэффициента поглощения, этот коэффициент получается достаточно большим. Поэтому поглощение в микроволновой области легко наблюдается в газовой фазе; оно может быть обнаружено в ряде случаев и при очень малых концентрациях изучаемых молекул. Для переходов между уровнями зеемановского расщепления, т. е. для магнитного резонанса, а также для чисто квадрупольных переходов мы имеем магнитное дипольное излучение *), вероятность переходов значительно меньше (в 10^4—10^6 раз), и поэтому обычно поглощение наблюдают в твёрдой или жидкой фазе; лишь в отдельных случаях (для парамагнитных газов O_2, NO и NO_2) удалось наблюдать магнитный резонанс и при поглощении в газах. Переходы между подуровнями тонкой и сверхтонкой структуры для атомов также являются магнитными дипольными переходами. Что касается электрического квадрупольного излучения, то его вероятность для радиочастотной области очень мала не только по сравнению с вероятностью обычного электрического дипольного излучения, но и по сравнению

*) Квадрупольное расщепление обусловлено электростатическим взаимодействием, а сами переходы между уровнями связаны с изменением проекции магнитного момента ядра (с изменением квантового числа M_I).

с вероятностью магнитного дипольного излучения, так как она содержит дополнительный множитель ν^2, быстро уменьшающийся с уменьшением частоты.

Большой интерес представляет вопрос о ширине спектральных линий в радиочастотной области. Естественная ширина линий, как правило, очень мала *). Допплерова ширина обычно также не играет роли, и основным фактором, определяющим ширину спектральных линий в случае газов, является расширение в результате соударений. В твёрдых и жидких телах при исследовании парамагнитного резонанса ширина линий определяется различными типами взаимодействия магнитных моментов (взаимодействия спин — спин, спин — решётка, обменное взаимодействие). Вообще в зависимости от условий опыта и выбора объектов радиоспектроскопического исследования ширина линий может быть самой разнообразной в и наиболее благоприятных случаях составляет ничтожные доли (10^{-6}—10^{-7}) частоты изучаемой линии.

III. ПРИНЦИПЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Рассмотренные в предыдущем разделе особенности поглощения и испускания в радиочастотной области спектра очень существенны при разборе экспериментальных методов радиоспектроскопии, являющихся весьма разнообразными. Эти методы могут быть разделены на две группы: методы поглощения радиоволн в некотором объёме исследуемого вещества и методы резонанса в атомных и молекулярных пучках. Мы разберём лишь принципиальные основы этих методов, подробное описание которых имеется как в обзорной [13, 15, 16, 20, 21, 23, 24], так и в особенности в оригинальной литературе.

1. Методы поглощения

а) Исследование поглощения газов при помощи микроволновых спектрографов с волноводами

Принципиальная схема микроволнового спектрографа изображена на рис. 13. Генератором микроволн *Г* обычно служит клистрон. Поглощающей камерой служит волновод, в который вводится исследуемый газ. Прошедшие через волновод микроволны воспринимаются кристаллическим детектором *Д*, усиливаются усилителем *У* и регистрируются осциллографом или механическим самописцем *Р*. Получающаяся при изменении частоты

*) Исключение представляют возбуждённые электронные состояния, примером которых является двухквантовое состояние атома водорода ($n = 2$).

генератора запись спектра позволяет определять частóты линий поглощения, их контуры и интенсивности. Волновод может быть помещён в магнитное поле для исследования эффекта Зеемана (зеемановский спектрограф) и в нём может быть создано электри-

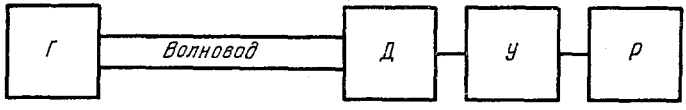

Рис. 13. Схема микроволнового спектрографа.
Г — генератор микроволн (клистрон), *Д* — детектор, *У* — усилитель, *Р* — регистрирующее устройство.

ческое поле для исследования эффекта Штарка (штарковский спектрограф).

Современные микроволновые спектрографы, разнообразные конструкции которых применяются различными исследователями[20, 21, 22], позволяют обнаруживать коэффициенты поглощения порядка 10^{-9}, достигать высокой разрешающей способности и большой точности измерений вплоть до области $\lambda = 1 - 2$ *мм*[27].

б) Исследование магнитного резонанса в жидких и твёрдых телах

Для изучения магнитного резонанса исследуемое вещество помещается между полюсами электромагнита, создающего однородное постоянное магнитное поле, и одновременно накладывается радиочастотное поле (магнитная составляющая которого

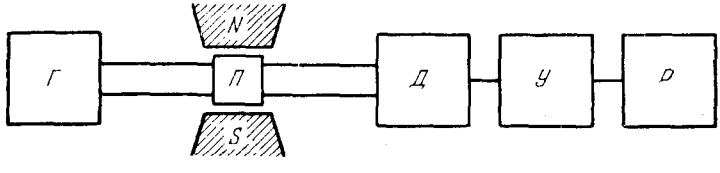

Рис. 14. Схема исследования парамагнитного и ферромагнитного резонанса в микроволновой области.
Г — генератор микроволн (клистрон), *П* — резонансная полость, *Д* — детектор, *У* — усилитель, *Р* — регистрирующее устройство, *N*, *S* — полюсы электромагнита.

перпендикулярна к постоянному магнитному полю). Энергия радиочастотного поля частично поглощается веществом благодаря переходам между подуровнями зеемановского расщепления (σ-переходы с $\Delta M = \pm 1$).

Для исследования парамагнитного и ферромагнитного резонанса в микроволновой области (см. схему рис. 14) исследуемое

вещество обычно помещается в резонансную полость *П*, находящуюся между полюсами электромагнита, к которой при помощи волновода подводятся электромагнитные волны, генерируемые клистроном *Г*. Детектирование, усиление и регистрация производятся теми же методами, что и в случае исследования поглощения газов в микроволновой области.

Для исследования ядерного парамагнитного резонанса (ядерной индукции) применяется радиочастотный генератор, создающий электромагнитные колебания в нужном диапазоне частот, которые подводятся в магнитную катушку *K*, внутри которой находится исследуемое вещество; катушка помещается между полюсами электромагнита (рис. 15). Для детектирования применяются различные методы:

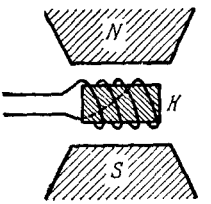

Рис. 15. Схема исследования ядерного парамагнитного резонанса.

K—катушка, внутри которой помещено исследуемое вещество, *N*, *S*—электромагнит (остальные части установки не показаны).

а) метод радиочастотного моста[8] — катушка вводится в одну из ветвей моста и непосредственно измеряется изменение поглощения в этой ветви.

б) метод двух катушек Блоха[9] — при помощи второй катушки, ось которой перпендикулярна как к постоянному магнитному полю, так и к оси первой магнитной катушки, создающей переменное магнитное поле, измеряется изменение намагничения вещества, обусловленное полем первой катушки; во второй катушке индуцируется ток благодаря изменению потока индукции, связанному с прецессией магнитных моментов (отсюда название «ядерная индукция»).

в) методы, при которых изменения параметров контура, содержащего катушку с веществом, вызывают изменение режима колебаний высокой частоты[28].

г) методы, в которых используются кратковременные импульсы радиочастотного излучения — импульсный метод Торри[29] и метод эхо (двух последовательных импульсов) Гана[30].

При изучении магнитного резонанса как парамагнитного и ферромагнитного, так и ядерного (ядерной индукции), как правило, частоту генерируемых колебаний оставляют неизменной, а меняют напряжённость магнитного поля, создаваемого электромагнитом; при определённых напряжённостях магнитного поля, когда частота ларморовой прецессии ν_L становится равной частоте перехода между соседними подуровнями зеемановского расщепления, наблюдается резонанс. При подобном методе устраняются изменения режима электромагнитных колебаний, обусловленные изменением частоты генерируемых колебаний. Запись спектра получается в шкале напряжённостей магнитного поля, от которой легко перейти к шкале частот.

в) Исследование чисто квадрупольных переходов в твёрдых телах

Исследование чисто квадрупольных переходов, которые удалось наблюдать в кристаллах, производится в области коротких волн методами, аналогичными методам исследования ядерного парамагнитного резонанса. Отличие состоит в том, что постоянное магнитное поле отсутствует и образец изучаемого вещества подвергается действию лишь радиочастотного поля, магнитная составляющая которого перпендикулярна к оси симметрии кристалла. Внутренние электростатические поля кристалла вызывают расщепление, пропорциональное величине квадрупольного момента исследуемого ядра.

Для получения спектров изменяют частоту генератора колебаний, аналогично тому, как это производится при изучении поглощения газов в микроволновой области.

2. Методы молекулярных и атомных пучков

а) Методы магнитного резонанса в молекулярных и атомных пучках

Принцип метода, схема которого изображена на рис. 16, состоит в том, что магнитные моменты молекул или атомов, образующих пучок, ориентируются однородным постоянным маг-

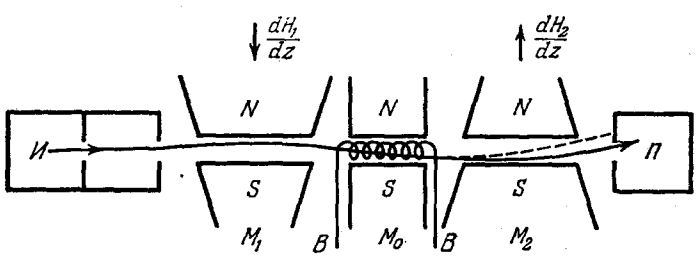

Рис. 16. Схема исследования магнитного резонанса в молекулярных и атомных пучках.

И — источник пучка, *П* — приёмник частиц, M_0 — электромагнит, создающий постоянное однородное поле *H*, *BB* — высокочастотный контур, создающий переменное магнитное поле *H'*, M_1 и M_2 — электромагниты, создающие постоянные неоднородные поля с противоположно направленными градиентами. Сплошной линией показан путь частиц, магнитные моменты которых ориентированы полем определённым образом, пунктирной линией — путь частиц, магнитные моменты которых подверглись переориентации под действием переменного поля *H'*.

нитным полем, а наложенное на него перпендикулярное радиочастотное магнитное поле вызывает переходы ($\Delta M = \pm 1$, см. рис. 9) между подуровнями зеемановского расщепления (как и при исследовании магнитного резонанса по поглощению

в твёрдых и жидких телах, см. выше). Измеряется изменение интенсивности пучка, первоначально сфокусированного на приёмник молекул или атомов, при включении радиочастотного поля. Фокусировка пучка обычно осуществляется путём его пропускания через два неоднородных постоянных магнитных поля с противоположно направленными градиентами и параллельные однородному постоянному магнитному полю, включаемому между ними, как показано на рис. 16[13]; возможны и схемы, в которых фокусировка достигается лишь соответствующим расположением диафрагм[31]. При отсутствии радиочастотного поля на приёмник попадает определённый поток частиц; при включении радиочастотного поля все частицы, проекция магнитного момента которых изменилась при переходах, вызванных этим полем, будут отклоняться вторым неоднородным полем уже иначе и не будут попадать на приёмник, что приведёт к уменьшению интенсивности пучка. Уменьшение интенсивности пучка обычно записывается в зависимости от напряжённости магнитного поля, т. е. получается спектр в шкале напряжённостей магнитного поля, как и в случае исследований магнитного резонанса по поглощению в твёрдых и жидких телах.

Рассмотренный метод обладает очень большой чувствительностью. Это связано с тем, что изменение интенсивности пучка определяется суммой числа переходов при поглощении ($M \rightarrow M+1$) и числа переходов при вынужденном испускании ($M \rightarrow M-1$) (так как и те и другие переходы удаляют частицы из первоначального пучка), а не разностью этих чисел, как в методах поглощения.

Для молекул и атомов, не обладающих электронными магнитными моментами (в частности, для линейных молекул в состоянии $^1\Sigma$ и для атомов в состоянии $^1S_0$), описанным методом изучается в области обычных радиочастот (несколько *Мгц* или несколько десятков *Мгц*) эффект Зеемана, обусловленный магнитными моментами ядер. Особенно широко применяют для этой цели молекулярные пучки, так как большинство молекул в основном состоянии не обладает электронными моментами, в противоположность атомам и ионам, лишь немногие из которых имеют электронный момент, равный нулю, и которые поэтому обычно обладают парамагнитными свойствами. Примером молекул с электронным моментом, равным нулю, являются молекулы H_2, D_2 и HD. Изучение эффекта Зеемана, обусловленного магнитными моментами ядер H и D (протона и дейтона), по методу магнитного резонанса в молекулярных пучках позволило определить соответствующие моменты с очень высокой точностью. Точность измерений удаётся при этом ещё повысить, создавая переменное магнитное поле не на всём пути молекул пучка в постоянном поле, а лишь на участках, на которых молекулы входят в это

поле и выходят из него[32]. Отметим ещё, что и магнитный момент нейтрона может быть определён по методу магнитного резонанса в нейтронном пучке, — по схеме, аналогичной схеме рис. 16, с той разницей, что для ориентации спинов нейтронов пропускают пучок нейтронов через два куска намагниченного железа[33].

Для атомов, а также для молекул, обладающих электронными моментами, методом магнитного резонанса в пучке изучают, обыкновенно в микроволновой области, обычный эффект Зеемана; при этом моменты ядер, магнитные и квадрупольные, обусловливают структуру наблюдаемых линий.

Как правило, методы молекулярных и атомных пучков позволяют определять структуру уровней и подуровней для основного электронного состояния. Однако можно работать и с метастабильными атомами, время жизни которых больше, чем время их полёта через прибор; при этом атомы в пучке можно возбуждать электронным ударом. Подобный метод был применён для исследования тонкой структуры уровней атома водорода[31] в состоянии $n=2$; метастабильным является уровень $2^2S_{1/2}$ (см. рис. 2), переход с которого на основной уровень $1^2S_{1/2}$ является запрещённым. Была также исследована[34] тонкая структура аналогичного состояния иона гелия He^+.

б) Метод электрического резонанса в молекулярных пучках

Молекулы, имеющие постоянные дипольные моменты и образующие молекулярный пучок, можно ориентировать в постоянном электрическом поле, а наложенное на него радиочастотное электрическое поле будет вызывать переходы между уровнями штарковского расщепления[35]. Этот метод аналогичен методу магнитного резонанса в молекулярных и атомных пучках и позволяет с большой точностью определять дипольные моменты молекул.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Несмотря на небольшой срок развития радиоспектроскопии, её методами получено большое число важных результатов, относящихся к разнообразным вопросам строения вещества; несомненно, что в ближайшие годы область применения радиоспектроскопии будет продолжать быстро расширяться. Ниже перечисляются некоторые из полученных результатов, представляющиеся наиболее важными, а также затрагиваются отдельные вопросы дальнейшего развития радиоспектроскопии.

1. Свойства ядер

Радиоспектроскопические методы применяются в настоящее время как основные методы определения спинов ядер и связанных с ними магнитных (дипольных) моментов μ и квадрупольных (электрических) моментов eQ. В соответствии с теоретическими представлениями[36] чётно-чётные ядра (чётный порядковый номер Z и чётное массовое число A) не обладают спином, чётно-нечётные и нечётно-чётные ядра (Z и A разной чётности) имеют полуцелый спин и обладают магнитным моментом, а при $I > {}^1/_2$ квадрупольным моментом, наконец, нечётно-нечётные ядра (Z и A нечётные) имеют целый спин ($I \geqslant 1$) и обладают как магнитным, так и квадрупольным моментом.

Весьма точные определения магнитных моментов ядер выполнены по методу магнитного резонанса в молекулярных пучках. Точность этих данных составляет тысячные доли процента ($10^{-5} = 10^{-3}\%$).

С очень большой точностью получены значения магнитных моментов большого числа ядер и по методу ядерной индукции в твёрдых и жидких телах[37].

Обычно магнитные моменты ядер сравнивают с магнитным моментом протона, как величиной, которая может быть определена из ряда опытов с большой точностью и служит в качестве естественного стандарта. Частоту прецессии протона в магнитном поле широко используют для определения напряжённости магнитного поля (калибровка магнитного поля по протонному резонансу).

Для магнитного момента протона путём сравнения частоты прецессии с циклотронной частотой его движения (с числом оборотов протона по круговой траектории в магнитном поле), произведенного при помощи «омегатрона», получается значение, равное[38]

$$\mu_p = (2{,}79268 \pm 0{,}00006)\ \mu_{яд}. \qquad (48)$$

По аналогичному методу «обратного циклотрона» получается значение, равное[39]

$$\mu_p = (2{,}7924 \pm 0{,}0002)\ \mu_{яд}, \qquad (49)$$

в хорошем согласии со значением (48). Отметим, что данные метода ядерной индукции требуют введения некоторых небольших поправок.

Ядерные магнитные моменты можно также определять, хотя и с меньшей точностью (порядка 1%), по структуре вращательных линий поглощения газов в микроволновой области. Важное достоинство этого метода состоит в том, что в силу высокой его чувствительности он применим для определения магнитного момента радиоактивных ядер, имеющихся лишь в небольших концентрациях.

Квадрупольные моменты ядер определялись как из анализа зеемановского расщепления при его наблюдении по методу

ядерного магнитного резонанса в молекулярных пучках, так и по структуре линий парамагнитного резонанса в твёрдых телах. По первому методу был определён квадрупольный момент дейтона; он равен $0{,}00273 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}.

Однако большинство данных о квадрупольных моментах ядер было получено путём изучения структуры вращательных линий при поглощении газов в микроволновой области и путём изучения чисто квадрупольных спектров в кристаллах. Во всех случаях из опыта находится не непосредственно квадрупольный момент ядра eQ, а величина квадрупольного взаимодействия, определяемая формулой (17). Точность определения eQ зависит, при найденном из опыта значении eQq, от точности расчёта градиента q электрического поля, действующего на ядро; в простейших случаях этот расчёт может быть произведён достаточно надёжно. Обычный порядок величины квадрупольных моментов ядер Q в единицах 10^{-24} *см*^{2} (в барнах) составляет сотые доли для лёгких ядер, десятые доли для более тяжёлых ядер и несколько единиц для самых тяжёлых ядер.

Знание спинов, магнитных моментов и квадрупольных моментов ядер представляет очень большой интерес для развития теории атомного ядра, и поэтому работы по определению этих величин радиоспектроскопическими методами являются весьма актуальными.

Определение с большой точностью вращательных постоянных молекул из микроволновых спектров поглощения изотопических молекул позволяет находить с большой точностью, превышающей 10^{-5}, отношение масс изотопов. Например, для отношения масс изотопов Cl^{35} и Cl^{37} из спектров молекул FCl^{35} и FCl^{37} получается значение [40]

$$\frac{m_{Cl^{35}}}{m_{Cl^{37}}} = 0{,}945977 \pm 0{,}000004, \tag{50}$$

а из спектров молекул JCl^{35} и JCl^{37} получается значение [41]

$$\frac{m_{Cl^{35}}}{m_{Cl^{37}}} = 0{,}945980 \pm 0{,}000005. \tag{51}$$

Совпадение значений, как показывает сравнение (50) и (51), очень хорошее.

2. Свойства атомов

Весьма важным является определение радиоспектроскопическими методами точных значений электронных магнитных моментов атомов. Эти моменты могут быть определены с большой точностью по методу магнитного резонанса в атомных пучках. Особый интерес представляет определение спинового магнитного момента электрона. Согласно наиболее точным данным, полученным по методу магнитного резонанса в атомных пучках [42],

магнитный момент электрона, выраженный в магнетонах Бора, равен

$$\mu_e = (1{,}001146 \pm 0{,}000012)\,\mu_{бор}, \qquad (52)$$

в то время как по теории Дирака он должен равняться в точности $\mu_{бор}$ (гиромагнитное отношение $g = 2$). Отклонение значения (52) от $\mu_{бор}$ (аномалия магнитного момента электрона) обусловливается эффектами взаимодействия, учитываемыми по методам квантовой электродинамики; теоретический расчёт даёт для μ_e значение [43]

$$\mu_e = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 2{,}973\frac{\alpha^2}{\pi^2}\right)\mu_{бор} = 1{,}0011454\,\mu_{бор}, \qquad (53)$$

при вычислении которого учтены поправки порядка α и α^2, где α—постоянная тонкой структуры. Опытное значение (52) находится, таким образом, в согласии с теоретическим значением (совпадение в шестом знаке после запятой, разумеется, случайное).

Другим очень важным результатом радиоспектроскопических исследований атомов являются данные очень точных измерений тонкой структуры двухквантового уровня ($n = 2$) атома водорода, выполненных с атомным пучком метастабильных атомов водорода по методу магнитного резонанса Лэмбом [31]. С большой точностью был определён сдвиг S-уровня; в результате весьма тщательного анализа опытных данных, с учётом целого ряда небольших поправок, для сдвига Δ_S уровня $2^2S_{1/2}$ по отношению к уровню $2^2P_{1/2}$ получились значения:

для атома водорода H

$$\Delta_{SH} = 1057{,}77 \pm 0{,}10 \text{ Мгц}, \qquad (54)$$

для атома дейтерия D

$$\Delta_{SD} = 1059{,}00 \pm 0{,}10 \text{ Мгц}. \qquad (55)$$

Наиболее точный расчёт по методам квантовой электродинамики даёт [44]:

для атома водорода H

$$\Delta_{SH} = 1057{,}19 \pm 0{,}16 \text{ Мгц}, \qquad (56)$$

для атома дейтерия D

$$\Delta_{SD} = 1058{,}49 \pm 0{,}16 \text{ Мгц}. \qquad (57)$$

Расхождение опытных и теоретических данных очень небольшое и составляет всего 0,05%. Это служит подтверждением правильности применяемых методов расчёта, что особенно важно, так как в этих расчётах применяется теоретически недостаточно обоснованный метод «перенормировки» для устранения возникающих в современной теории расходимостей (бесконечной массы электрона, бесконечной энергии нулевых колебаний электромагнитного поля и т. д.). Очень хорошие совпадения теории и опыта как для сдвига S-уровня, так и для аномалии магнитного момента электрона, показывает, что несмотря на нестрогость применяемых методов расчёта теория находится на правильном пути.

Следует отметить, что разность опытных значений сдвига S-уровней дейтерия и водорода, равная

$$\Delta_{SD} - \Delta_{SH} = 1{,}23 \pm 0{,}20 \text{ Мгц} \tag{58}$$

и обусловленная различием ядер лёгкого и тяжёлого атомов водорода, находится в согласии с теоретическим значением этой разности, равным

$$\Delta_{SD} - \Delta_{SH} = 1{,}30 \text{ Мгц}. \tag{59}$$

Сдвиг S-уровня удалось измерить и для иона He^+ в двухквантовом состоянии. Он оказался равным[34]:

$$\Delta_{S\,He} = 14\,020 \pm 100 \text{ Мгц}, \tag{60}$$

что немного расходится с теоретическим значением (на 1,2%).

Исследование тонкой структуры двухквантового состояния атома водорода позволяет определить с большой точностью и дублетное расщепление $2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$. Наиболее точный результат получен для дейтерия

$$\frac{E\,(2^2P_{3/2}) - E\,(2^2P_{1/2})}{h} = 10971{,}58 \pm 0{,}20 \text{ Мгц}. \tag{61}$$

Найденная величина дублетного расщепления для дейтерия позволяет получить весьма точное значение постоянной тонкой структуры α и учитывается при определении системы точных значений основных атомных постоянных[45].

С очень большой точностью удалось измерить по методу магнитного резонанса в атомных пучках и сверхтонкую структуру основного состояния для атомов водорода и дейтерия[46]. Величина ν расщепления основного состояния $1^2S_{1/2}$ составляет:

$$\text{для атома водорода H } \nu_H = 1420{,}4051 \pm 0{,}0002 \text{ Мгц}, \tag{62}$$

$$\text{для атома дейтерия D } \nu_D = 327{,}38424 \pm 0{,}00008 \text{ Мгц}. \tag{63}$$

Перечисленные выше результаты получены по методу магнитного резонанса. В принципе переходы между уровнями тонкой структуры, обусловленной мультиплетным расщеплением, и переходы между уровнями сверхтонкой структуры, обусловленной моментами ядер, можно наблюдать и по методу поглощения газов в микроволновой области, однако для этого необходимо дальнейшее повышение чувствительности микроволновых спектрографов. Малые коэффициенты поглощения связаны с тем, что соответствующее излучение атомов является магнитным дипольным излучением.

3. Свойства молекул[21]

Для молекул наиболее прямым способом получаются данные для моментов инерции и, следовательно, межатомных расстояний (т. е. расстояний между ядрами) путём исследования чисто вра-

щательных спектров газов в микроволновой области. Применимость этого метода ограничивается тем, что такими спектрами обладают лишь дипольные молекулы *). В настоящее время исследованы вращательные спектры большого числа молекул, особенно галоидных соединений. Среди исследованных молекул имеются двухатомные и линейные многоатомные молекулы, нелинейные молекулы, являющиеся как симметричными, так и асимметричными волчками. Обычная точность определения межатомных состояний составляет несколько тысячных или одну-две сотых Å. Одновременно получаются и значения валентных углов. Для увеличения числа параметров, определяемых из опыта, которое для линейных молекул равно одному, а для нелинейных не превышает трёх (три вращательные постоянные для молекул, являющихся асимметричными волчками), широко применяется исследование изотопических молекул. Данные о длинах связей и величинах валентных углов естественно представляют значительный интерес. Сопоставление этих данных для различных молекул позволяет сделать ряд выводов о причинах, определяющих различие значений аналогичных длин связей и валентных углов в разных молекулах (например, различные длины связи C — C при различном её положении в молекуле).

Из данных о штарковском расщеплении вращательных уровней, получаемых путём исследования микроволновых спектров поглощения газов и путём электрического резонанса в молекулярных пучках, можно со значительной точностью (особенно по последнему методу) определять значения дипольных моментов молекул. Больше всего данных получено для молекул галоидных соединений.

Специфическими данными, получаемыми радиоспектроскопическими методами, являются данные о внутримолекулярных и внутрикристаллических полях, на основе определения величины квадрупольного взаимодействия. Зная величину квадрупольного момента ядра, можно согласно формуле (17) находить значения величины q, т. е. градиенты полей, создаваемых электронными оболочками молекул. Существенно, что отношение квадрупольных взаимодействий eQq_1 и eQq_2 для заданного ядра в различных молекулах даёт отношение градиентов. Величина q непосредственно зависит от характера связи. Для ионной связи, когда вокруг ядра образуется сферически симметричная заполненная электронная оболочка, $q = 0$; q будет расти по мере перехода от ионной связи к ковалентной. Это действительно хорошо

*) Можно надеяться, что удастся исследовать и недипольные молекулы в возбуждённых колебательных состояниях, в которых возникает небольшой дипольный момент вследствие нарушения симметрии молекулы [47]. Для этого необходимо применять наиболее чувствительные микроволновые спектрографы.

оправдывается на опыте для молекул, в которых связь осуществляется p-электронами.

Также специфическими являются радиоспектроскопические данные о вращательных магнитных моментах молекул, получаемые путём изучения эффекта Зеемана на вращательных линиях[48]. Для водорода вращательный магнитный момент был определён при исследовании магнитного резонанса в молекулярных пучках, содержащих молекулы H_2, D_2 и HD. Значения вращательных магнитных моментов показывают, что внешние электроны молекулы при её вращении не могут считаться связанными жёстко с её остовом. Дальнейшее исследование вращательных магнитных моментов представляет интерес с точки зрения изучения свойств химических связей.

Помимо перечисленных данных, дающих общую характеристику молекул, радиоспектроскопические методы позволяют получать сведения о различных более частных свойствах отдельных типов молекул. Так, исследование микроволнового поглощения позволило изучить очень подробно инверсионное расщепление для молекулы аммиака NH_3, измерить l-удвоение для линейных многоатомных молекул, определить спиновое расщепление уровней парамагнитных двухатомных молекул, в частности O_2. Получены данные о центробежном растяжении многоатомных молекул при больших значениях вращательного квантового числа.

Наряду с данными, получаемыми путём определения положения уровней энергии молекул на основании наблюдаемых частот спектральных линий, важные сведения могут быть получены путём измерения интенсивности и ширины соответствующих линий. Интенсивности линий определяются вероятностями переходов, пропорциональными квадратам матричных элементов дипольного или магнитного моментов, и заселённостью уровней. Вероятности переходов, особенно относительные, для ряда случаев являются известными или могут быть вычислены. Из измеренного отношения интенсивностей вращательных линий можно, пользуясь отношениями вероятностей вращательных переходов (надёжно определяемыми теоретическим путём, на основе учёта свойств симметрии), находить отношение заселённостей. Измерение отношения интенсивности вращательных линий для возбуждённых состояний, соответствующих вращательным колебаниям, к интенсивности вращательных линий для основного колебательного состояния, позволило (учитывая больцмановское распределение молекул по уровням) приближённо вычислить значения частот вращательных колебаний для молекул CH_3CF_3, CH_3SiH_3, CH_3SiF_3, CF_3SF_5. Эти частоты оказались равными 230, 183, 140 и 93,5 $см^{-1}$ соответственно; из них были вычислены и высоты потенциального барьера, препятствующего внутреннему вращению (в предположении определённой формы этого барьера); они оказались равными соответственно 1200, 460, 410 и 220 $см^{-1}$.

Ширина линий микроволнового поглощения молекул в газах определяется в основном, как и для оптических спектров, расширением в результате соударений, о чём упоминалось выше.

Для наилучше исследованного случая расширения линий в инверсионном спектре NH_3 в зависимости от давления наблюдающиеся закономерности удаётся объяснить теоретически[49]. Для соударений дипольной молекулы NH_3 с молекулами, не обладающими дипольными моментами, ширина будет зависеть от квадрупольного момента электронных оболочек (молекулярного квадрупольного момента, который не следует смешивать с ядерным квадрупольным моментом); из ширины линий могут быть определены эти квадрупольные моменты, что было выполнено для молекул N_2, NO, CO, CO_2 и других. Квадрупольные моменты молекул имеют порядок величины 10^{-25} — 10^{-26} *см*^{2}.

4. Свойства твёрдых и жидких тел[21, 50]

Очень много важных выводов о свойствах твёрдых и жидких тел может быть сделано из исследований ядерной индукции, парамагнитного резонанса и ферромагнитного резонанса.

Исследование ядерной индукции тесно связано с проблемой ядерного парамагнетизма, изучение которого при низких температурах было начато Б. Г. Лазаревым и А. В. Шубниковым ещё до войны[51] и которому сейчас уделяется большое внимание; в частности, весьма интересен вопрос об осуществлении параллельной ориентации ядерных моментов как путём охлаждения до очень низких температур, так и другими способами[52].

Исследование парамагнитного резонанса позволило получить ряд данных о расщеплении уровней ионов переходных и редкоземельных элементов в кристаллах, об органических свободных радикалах, об ионах щелочных металлов в растворах, обнаруживающих весьма интересные свойства, об электронах проводимости электронов в металлах. Для кристаллов удаётся определять времена релаксации для взаимодействия спин — решётка.

Исследование ферромагнитного резонанса дало результаты, имеющие большое значение для теории ферромагнетизма[6]. Ферромагнитный резонанс наблюдается как для ферромагнитных, так и для антиферромагнитных тел.

Характерным для парамагнитного и ферромагнитного резонанса является то, что значение фактора расщепления (множителя Ланде) для эффекта Зеемана, определённое по этому методу, отличается от значения, определяемого из гиромагнитных опытов. Это отличие обусловлено различными взаимодействиями в парамагнитных и ферромагнитных веществах. Поэтому различают «спектроскопический фактор расщепления» (обозначаемый через g), определяемый по методу парамагнитного и ферромагнитного

резонанса, и «гиромагнитное отношение» (обозначаемое через g'), определяемое другими методами. Для ферромагнитных веществ, в качественном соответствии с теорией, $g > 2$ (для железа 2,12—2,17), а $g' < 2$ (для железа $g' = 1{,}93$), тогда как для свободного электрона $g = g' = 2$.

Помимо исследования строения вещества, большое значение имеет применение радиоспектроскопических методов для решения других задач[21], к числу которых относятся применения в электронике (стабилизация колебаний, стабилизация магнитных полей, использование микроволновых спектральных линий в качестве эталонов частоты*)), применения в радиоастрономии и аналитические применения. Последняя область применений является особенно важной. Радиоспектроскопические методы лишь начинают применять для аналитических целей, однако несомненно, что радиоспектроскопия открывает новые перспективы для развития спектрального анализа. Очень высокая точность, чувствительность и быстрота регистрации, достигаемая радиоспектроскопическими методами, весьма ценны для разнообразных аналитических применений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Coté, P. Kusch, Phys. Rev. **90**, 103 (1953).
2. C. Burres, W. Gordy, Phys. Rev. **93**, 897 (1954).
3. C. Cleeton, N. Williams, Phys. Rev. **46**, 235 (1934).
4. I. Rabi и др., Phys. Rev. **53**, 318 (1938); **55**, 526 (1939).
5. Е. К. Завойский, J. of Phys. USSR **9**, 211, 245 (1945); **10**, 170 (1946).
6. Ферромагнитный резонанс, Сборник статей, ИЛ, 1952.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. d. Sow. **8**, 153 (1935).
8. E. Purcell, H. Torrey, R. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
9. F. Bloch и др., Phys. Rev. **69**, 127 (1946); **70**, 460, 474 (1946).
10. H. Dehmelt, H. Krüger, Naturwiss. **37**, 111, 398 (1950); Zs. f. Phys. **129**, 401 (1951).
11. В. Л. Гинзбург, Радиоспектроскопия молекул, УФН **31**, 320 (1947).
12. У. Горди, Микроволновая спектроскопия, УФН **39**, 201 (1949).
13. Д. Келлог, С. Миллман, Молекулярные пучки и магнитный резонансный метод, УФН **34**, 72 (1948).
14. В. К. Аркадьев, О магнитной спектроскопии и радиоспектроскопии атомного ядра, УФН **44**, 80 (1951).
15. R. Pound, Nuclear Paramagnetic Resonance, Progress in Nuclear Physics, т. 2, стр. 21, 1952.
16. E. Purcell, Nuclear Magnetism, Am. J. of Phys. **22**, 1 (1954).
17. B. Bleaney, K. Stevens, Paramagnetic Resonance, Reports on Progress in Physics, т. 16, стр. 108, 1953.
18. H. Dehmelt, Nuclear Quadrupole Resonance, Am. J. of Phys. **22**, 110 (1954).
19. Spectroscopy at Radiofrequencies, Physica **17**, 169 — 484 (1951).

*) В частности, Лайонсом были сконструированы так называемые «атомные часы», в которых достигнута стабилизация частоты с точностью до $2 \cdot 10^{-8}$ при помощи одной из линий поглощения аммиака в микроволновой области [20].

20. Microwave Spectroscopy, Ann. New York Acad. Sci. **55**, 743 — 966 (1952).
21. W. Gordy, W. Smith, R. Trambarulo, Microwave Spectroscopy, 1953. (Переводится в Гостехиздате.)
22. M. Strandberg, Microwave Spectroscopy, 1953.
23. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства атомного ядра, Гостехиздат, 1948.
24. N. Ramsey, Nuclear Moments, 1953.
25. С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948.
26. I. Rabi, N. Ramsey, J. Schwinger, Use of Rotating Coordinates in Magnetic Resonance Problems, Rev. of Mod. Phys. **26**, 167 (1954).
27. W. Gordy и др., Phys. Rev. **90**, 319 (1953); **92**, 274, 1437 (1953); **93**, 407 (1954); **95**, 706 (1954).
28. J. Zimmerman, D. Williams, Phys. Rev. **73**, 94 (1948); **76**, 350 (1949); R. Pound и др., Phys. Rev. **72**, 527 (1947); **82**, 343 (1951); Rev. Sci. Instr. **21**, 219 (1950).
29. H. Torrey, Phys. Rev. **76**, 1059 (1949).
30. E. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950); H. Carr, E. Purcell, Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
31. W. Lamb и др., Phys. Rev. **79**, 549 (1950) (ч. I, перевод УФН, **45**, 553 (1951)); **81**, 222 (1951) (ч. II); **85**, 259 (1952) (ч. III); **86**, 1014 (1952) (ч. IV); **89**, 98 (1953) (ч. V); **89**, 106 (1953) (ч. VI).
32. N. Ramsey, Phys. Rev. **78**, 695 (1950).
33. L. Alvarez, F. Bloch, Phys. Rev. **57**, 111, 352 (1940); W. Arnold A. Roberts, Phys. Rev. **70**, 766 (1946); **71**, 878 (1947).
34. W. Lamb, M. Skinner, Phys. Rev. **78**, 539 (1950).
35. H. Hughes, Phys. Rev. **72**, 614 (1947); J. Trischka, Phys. Rev. **74**, 718 (1948); **76**, 1365 (1949).
36. J. Blatt, V. Veisskopf, Theoretical Nuclear Physics, 1952.
37. D. Williams и др., Phys. Rev. **76**, 638 (1949); **82**, 651 (1951); **89** 595 (1953).
38. H. Sommer, H. Thomas, J. Hipple, Phys. Rev. **82**, 697 (1951).
39. F. Bloch, C. Jeffries, Phys. Rev. **80**, 305 (1950); **81**, 1040 (1951)
40. D. Gilbert, A. Roberts, P. Griswold, Phys. Rev. **76**, 1723 (1949).
41. C. Townes, F. Merritt, B. Wright, Phys. Rev. **73**, 1334 (1948).
42. S. Koenig, A. Prodell, P. Kusch, Phys. Rev. **88**, 191 (1952).
43. R. Karplus, N. Kroll, Phys. Rev. **77**, 536 (1950).
44. E. Salpeter, Phys. Rev. **89**, 92 (1953) (перевод УФН **51**, 115 (1953).
45. J. DuMond, E. Cohen, Least-Squares Adjustment of the Atomic Constants, 1952; Rev. of Mod. Phys. **25**, 691 (1953); J. Bearden и др., Phys. Rev. **93**, 629 (1954).
46. A. Prodell, P. Kusch, Phys. Rev. **88**, 184 (1952).
47. M. Mizushima, P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. **21**, 705 (1953).
48. C. Jen, Phys. Rev. **74**, 1396 (1948); **76**, 1494 (1949); **81**, 197 (1951).
49. P. Anderson, Phys. Rev. **75**, 1450 (1949); **76**, 647 (1949); **80**, 511 (1950).
50. Гортер, Радиоспектроскопия, УФН **53**, 545 (1954).
51. Б. Г. Лазарев, А. В. Шубников, Phys. Zeits. d. Sow. **11**, 445 (1937).
52. Г. Р. Хуцишвили, Ориентированные ядра, УФН, **53**, 381 (1954).