

ционной экстраполяции вдоль изоэлектронной последовательности длин волн и уровней энергии, а энергетических параметров теоретического описания структуры ионов. Поскольку параметры, полученные из расчетов *ab initio* (например, методом Хартри–Фока) далеко не обеспечивают требуемую точность, используется полуэмпирический метод: параметры рассматриваются как свободные и определяются подгонкой расчетных значений к известным экспериментальным энергиям уровней. Воздействие со стороны удаленных конфигураций, которое может быть трактовано в рамках теории возмущений, учитывается введением эффективных параметров. Взаимодействие с близлежащими конфигурациями рассматривается в явном виде. Как было показано при исследовании 3d-спектров, при последовательном проведении такой схемы расчетов электростатические параметры Слэтера, спин-орбитальные, а также эффективные двухчастичные электростатические параметры изменяются гладким образом вдоль изоэлектронных, изоионных и изонуклеарных последовательностей, в том числе и в области сильных взаимодействий конфигураций. Экстраполяция энергетических параметров на неизвестный спектр дает надежное начальное приближение, позволяющее получить первую экспериментальную информацию, которая используется для уточнения параметров при дальнейшей идентификации спектра по этой итеративной схеме.

Непосредственно идентификация выполнялась с помощью не имеющей в мире аналогов программы автоматизированного компьютерного анализа сложных спектров [2].

Таблица, в 1-м столбце которой приведен спектроскопический символ иона (спектру нейтрального атома соответствует I, однократно ионизованного — II и т.д.), а каждая клеточка с написанной в ней конфигурацией основного состояния, соответствующего спектру конкретного атома или иона, показывает состояние изученности спектров 5d-ионов и наш вклад в данную проблему.

Изученность спектров ионов элементов от W до Hg

	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
I	5d ⁴ 6s ²	5d ⁵ 6s ²	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s	5d ¹⁰ 6s	5d ¹⁰ 6s ²
II	5d ⁴ 6s	5d ⁵ 6s	5d ⁶ 6s	5d ⁷ 6s	5d ⁹	5d ¹⁰	5d ¹⁰ 6s
III	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰
IV	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹
V	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸
VI	5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷
VII		5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶
VIII			5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵
IX				5d	5d ²	5d ³	5d ⁴
X					5d	5d ²	5d ³
XI						5d	5d ²
5d ^N — спектр неизвестен;	5d ^N — исследовался другими авторами;		5d ^N — изучен в наших работах				

За последние 6 лет были исследованы спектры около 20 ионов (см. [3–5], где содержатся ссылки на более ранние работы). С высокой точностью измерены длины волн, определены энергии уровней, аккуратно рассчитаны вероятности переходов. Надежность данных подтверждена при обнаружении линий PtIII в спектре химически особенной звезды [1]. Другим результатом исследований является получение полуэмпирических данных о внутриатомных взаимодействиях. В частности, для некоторых ионов получены величины двухчастичных магнитных и трехчастичных электростатических параметров. В рамках модели полуэмпирических расчетов на ортогональных параметрах [6] возможно также получение данных о взаимодействиях более высоких порядков. Для этого необходимо исследование наиболее сложных спектров ионов Ir, Pt, Au и Hg, которые планируется выполнить в ближайшие три года.

Список литературы

1. Wahlgren G M et al. *Astrophys. J.* **444** 438 (1995)
2. Azarov V I *Phys. Scripta* **48** 656 (1993)
3. Ryabtsev A N et al. *Phys. Scripta* **57** 82 (1998)
4. Kildiyarova R R, Churilov S S, Joshi Y N *Phys. Scripta* **58** 32 (1998)
5. Churilov S S et al. *Phys. Scripta* **57** 626 (1998)
6. Raassen A J J, Uylings P H M *Phys. Scripta* **T 65** 84 (1996)

PACS numbers: 82.80.Ch, 95.85.Bh, **98.58.-w**

Микроволновая спектроскопия молекулярных ван-дер-ваальсовых комплексов в астрофизических исследованиях

Б.С. Думеш

Исследование состава галактических молекулярных облаков — одна из самых увлекательных задач радиоастрономии. В этих облаках, представляющих собой остатки протозвездной материи, уже найдено около ста различных молекул и молекулярных ионов, в том числе достаточно сложных. Однако молекулярные ван-дер-ваальсовы комплексы, являющиеся самой первой стадией конденсации материи и очень чувствительные к параметрам межзвездной среды, до сих пор не обнаружены. Причина состоит в том, что до сих пор отсутствовали надежные данные о миллиметровых спектрах самых распространенных в космосе комплексов R-CO, где R — H₂, He.

Эти комплексы обладают весьма малой энергией связи (20–30 К), и создание достаточно большой их концентрации для измерения спектров в лабораторных условиях — трудная задача. Сравнительно большая концентрация молекулярных комплексов получается при расширении газовой смеси в вакуум через сверхзвуковое сопло (сверхзвуковая молекулярная струя). Таким способом получены миллиметровые спектры Ar-CO [1]. Однако вследствие малых геометрических размеров сверхзвуковой молекулярной струи чувствительность обычных однопроходных радиоспектрметров недоста-

точно для измерения комплексов CO с более легкими инертными газами¹.

В Институте спектроскопии РАН создан уникальный по чувствительности молекулярный спектрометр на базе высокостабильного генератора миллиметрового диапазона — оротрона [2, 3]. Основная особенность спектрометра в том, что поглощающая ячейка с измеряемым газом размещается внутри многопроходного резонатора оротрона и тем самым достигается большая длина поглощения излучения. Соответственно, чувствительность измерений поглощения по сравнению с однопроходными схемами существенно возрастает.

В 1996 г. началась работа по созданию аналогичного спектрометра со сверхзвуковой молекулярной струей, проходящей через резонатор оротрона. В проекте участвуют сотрудники Института спектроскопии РАН, Института метрологии времени и пространства НПО ВНИИФТРИ и Первого физического института Кельнского университета. Для обеспечения высокой скорости откачки остаточного газа оротрон вместе с фокусирующим магнитом был помещен внутри вакуумной камеры вблизи источника молекулярной струи (рис. 1). В корпусе оротрона сделаны большие отверстия, через которые проходит струя и осуществляется откачка остаточного газа. Так как вакуумная камера откачивается сравнительно небольшим диффузионным насосом (скорость откачки примерно 1000 л с^{-1}), источник струи работает в импульсном режиме (длительность импульса $\tau_{\text{имп}} \approx 1,5\text{--}2 \text{ мс}$, частота повторения $10\text{--}15 \text{ Гц}$). Для увеличения чувствительности измерения поглощения используется частотная модуляция излучения оротрона, а сигнал с СВЧ детектора принимается фазочувствительным усилителем, настроенным на вторую гармонику частоты модуляции. Постоянная времени выходного фильтра усилителя приблизительно равна $0,5\tau_{\text{имп}}$. Сигналы от последовательных импульсов струи суммируются стробоскопическим интегратором. При проведе-

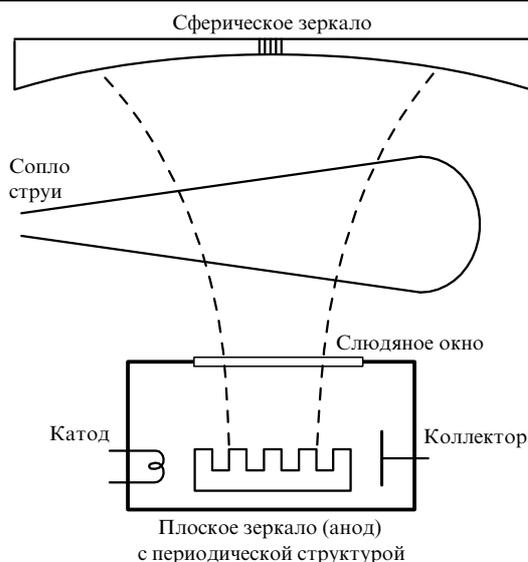


Рис. 1. Оротрон с молекулярной струей, проходящей через его резонатор (из [4]).

¹ Энергия связи комплекса и его концентрация в струе уменьшаются по мере уменьшения веса атома R вследствие меньшей поляризуемости. То же относится и к молекулам N_2 , H_2 .

нии спектральных измерений частота излучения плавно меняется и при этом непрерывно измеряется.

Чувствительность спектрометра определялась по величине сигнала поглощения на вращательном переходе $J=1-0$ редких изотопомеров молекулы CO ($^{13}\text{C}^{17}\text{O}$) в натуральной изотопической смеси и приблизительно на два порядка превышает чувствительность однопроходных схем.

На рисунке 2 приведена запись спектра поглощения (вторая производная) перехода $J=1-0$ молекулы $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$. При измерении этой линии мощность излучения и амплитуда модуляции частоты подобраны так, что наблюдаются узкие спектральные провалы, связанные со сверхтонким расщеплением перехода из-за взаимодействия со спином ядра ^{17}O . Ширина провалов ($\approx 50 \text{ кГц}$) близка к обратному времени пролета молекул через область электромагнитного поля в резонаторе, что и определяет предельное спектральное разрешение спектрометра.

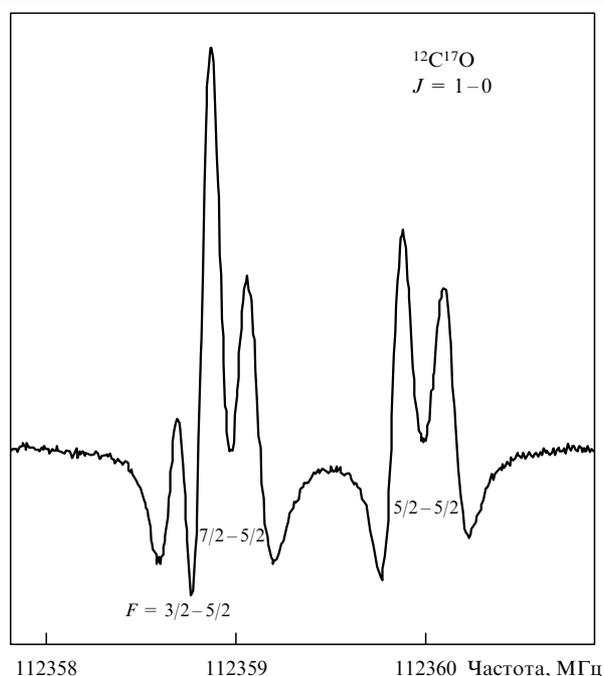


Рис. 2. Сигнал поглощения (вторая производная) на переходе $J=1-0$ в молекуле $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$. Цифры соответствуют изменению сверхтонкого квантового числа F (из [4]).

Высокая чувствительность спектрометра позволила в диапазоне $100\text{--}140 \text{ ГГц}$ измерить ряд переходов во вращательных спектрах комплексов R-CO, где R = Ne, He, N_2 , H_2 . Из них в микроволновом диапазоне наблюдались только спектры Ne-CO (в области сантиметровых длин волн). На рисунке 3 приведена запись перехода $Jjl=110-000$ (J — полный вращательный момент, j — вращательный момент CO, l — вращательный момент при заторможенном CO) в комплексе $\text{H}_2\text{-CO}$. Частоты переходов определены с точностью $50\text{--}100 \text{ кГц}$, что с запасом достаточно для проведения поисков спектральных линий этих комплексов в космосе. Предварительные результаты экспериментов опубликованы в [4].

Следует отметить, что спектроскопия этих комплексов представляет большой интерес для изучения ван-дер-вааль-

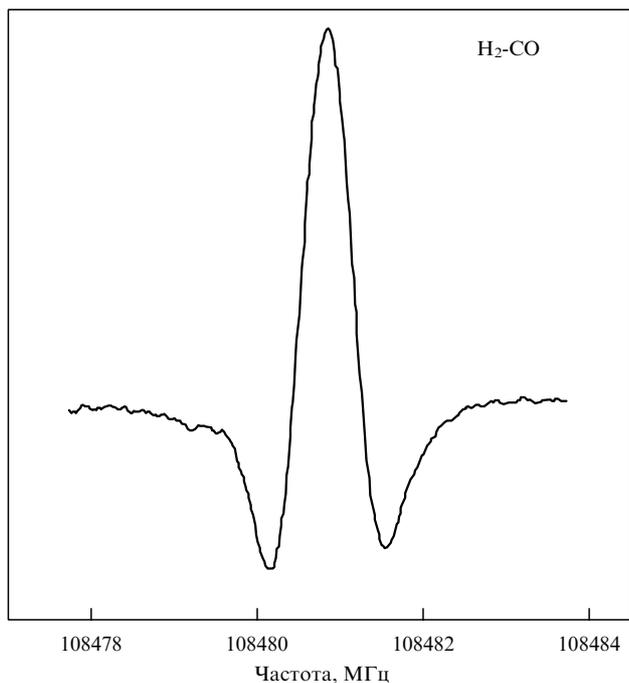


Рис. 3. Сигнал поглощения (вторая производная) на вращательном переходе комплекса $\text{H}_2\text{-CO}$.

совых сил, так как с высокой точностью позволяет определить момент инерции и, соответственно, характерные расстояния между мономерами. В настоящее время эксперименты продолжаются.

Работа поддержана грантами РФФИ и программой "Физика микроволн".

Список литературы

1. Нерр М et al. *J. Mol. Spectrosc.* **176** 58 (1996)
2. Думеш Б С и др. *ПТЭ* **5** 102 (1992)
3. Dumesh B S, Surin L A *Rev. Sci. Instrum.* **67** 3458 (1996)
4. Winnewisser G et al. *J. Mol. Spectrosc.* **192** 243 (1998)

PACS numbers: 07.62.+s, 75.50.Ee

Инфракрасная спектроскопия новых спин-пайерлсовских соединений

М.Н. Попова

В докладе дается обзор работ по исследованию квазиодномерных кристаллов CuGeO_3 и NaV_2O_5 со спин-пайерлсовским переходом, выполненных в течение последних двух лет в отделе спектроскопии твердого тела ИСАН.

Прежде всего коротко о том, что такое спин-пайерлсовский переход и чем он интересен. Спин-пайерлсовский переход — это фазовый переход в системе гейзенберговских антиферромагнитных цепочек полужелтых спинов, взаимодействующих с трехмерным полем фононов [1]. В результате перехода магнитные атомы в цепочке попарно сближаются и образуют немагнитные димеры. При этом магнитная восприимчивость идет в нуль изотропно по всем направлениям. В спектре магнитных возбуждений появляется щель, отделяющая синглетное основное состояние от первого возбужденного триплетного. Выигрыш в магнитной энергии для одномерной системы

$\Delta E_{\text{маг}} \sim -u_0^2 |\ln u_0|$ (здесь u_0 — амплитуда атомных смещений вдоль цепочки) может быть больше, чем выигрыш в упругой энергии из-за деформации решетки $\Delta E_{\text{реш}} \sim u_0^2$. Такой переход является магнитным аналогом пайерлсовского перехода, инициируемого электрон-фононным взаимодействием в квазиодномерных проводящих кристаллах.

Идея спин-пайерлсовского перехода была высказана еще в 1962 г., позднее была создана теория. Однако долгое время не удавалось зарегистрировать такой переход экспериментально, несмотря на то, что было известно большое количество квазиодномерных магнетиков. Причиной тому — конкурирующее межцепочечное магнитное взаимодействие, приводящее к трехмерному антиферромагнитному порядку. Только в 1975 г. спин-пайерлсовский переход был зарегистрирован экспериментально, в сложном органическом соединении $\text{TTF-CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$, содержащем цепочки ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$). Это соединение не удается получить в виде достаточно больших монокристаллов, его трудно исследовать. То же относится к нескольким другим открытым позднее органическим спин-пайерлсовским соединениям. Поэтому понятен тот интерес, который вызвало в 1993 г. сообщение о первом наблюдении спин-пайерлсовского перехода в сравнительно простом неорганическом соединении CuGeO_3 [2]. Добавим, что исследование низкоразмерного магнетизма в оксидах переходных металлов к тому времени приобрело особую актуальность в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости. Дело в том, что, во-первых, существенным элементом структуры новых высокотемпературных сверхпроводников являются медь-кислородные плоскости и цепочки; во-вторых, в них тесно связаны магнетизм и сверхпроводимость.

В 1996 г. появилось сообщение о втором неорганическом соединении со спин-пайерлсовским переходом, NaV_2O_5 [3]. Как CuGeO_3 , так и NaV_2O_5 получаются в виде больших устойчивых монокристаллов хорошего качества и могут быть исследованы различными методами. В таблице приведены температуры перехода T_c , значения обменного интеграла J в гамильтониане внутривещечного взаимодействия $\mathcal{H} = \sum_i JS_i S_{i+1}$, полученные из магнитных измерений, величины щели Δ в спектре магнитных возбуждений, найденные из нейтронных экспериментов. На лауэграммах при $T < T_c$ были обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие удвоению кристаллографической ячейки вдоль направления магнитных цепочек.

Энергетические параметры CuGeO_3 и NaV_2O_5

Кристалл	T_c , К	J , К	Δ , мэВ
CuGeO_3	14	140	2,1
NaV_2O_5	35	560	9,8

Что можно узнать, проводя оптические исследования? Во-первых, можно получить информацию о собственных колебаниях кристаллической решетки с нулевым волновым вектором ($k = 0$), в частности о тех, которые появляются при $T > T_c$ в результате "складывания" зоны Бриллюэна при структурном фазовом переходе с удвоением ячейки. Во-вторых, можно исследовать спектр магнитных возбуждений и его изменение при спин-пайерлсовском переходе, наблюдая двухмагнонные процессы, при которых фотон рождает два магнона с волновыми векторами k и $-k$. В-третьих, можно изучить спектр электронных возбуждений.

Мы исследовали монокристаллы CuGeO_3 , выращенные и охарактеризованные в МГУ, и NaV_2O_5 , выращенные в Токийском университете, охарактеризованные в МГУ и