

ОТНОШЕНИЕ ВЕЛИЧИН КВАДРУПОЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ ИЗОТОПОВ БРОМА В МОЛЕКУЛЕ CH_3Br

Б.Д.Осинов

Из квадрупольного спектра молекулы CH_3Br определено отношение величин квадрупольных связей для ядер Br^{79} и Br^{81} , которое отличается от соответствующего отношения в атомарном бrome, что указывает на наличие в этой молекуле псевдоквадрупольного эффекта или поляризации ядра.

1. Поиски псевдоквадрупольного эффекта (ПКЭ) и поляризации ядра (ПЯ) в молекулах методами радиоспектроскопии молекулярных пучков не дали положительных результатов [1, 2], тогда как первые попытки обнаружения этих эффектов делались давно [3].

Энергия ПКЭ и ПЯ, как показывает расчет, может составить лишь малую часть от полной энергии квадрупольного взаимодействия ядра с электрическим полем молекулы. Известный способ обнаружения ПКЭ и ПЯ состоит в изучении зависимости величины квадрупольной связи данного ядра от молекулярного окружения: обычно измеряется отношение величин квадрупольных связей двух изотопов одного и того же элемента, "помещенных" в различные молекулы.

2. С помощью импульсного спектрометра двойного резонанса [4] нами был исследован квадрупольный спектр молекулы CH_3Br . При ширине линии около 2кГц и точности измерения частоты $\pm 0,2$ кГц была разрешена магнитная структура спектра.

Для расчета констант энергия квадрупольного и $\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ -взаимодействий определялась соотношением (1):

$$E(I, K, F_1) = \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) f(I, J, F_1) eqQ(J, K) + f^{(2)} \frac{(eqQ_0)^2}{B_0} + f^{(3)} \frac{(eqQ_0)^3}{B_0^2} + \quad (1a)$$

$$+ \frac{1}{2} \left[C_N + (C_K - C_N) \frac{K^2}{J(J+1)} \right] \left[F_1(F_1+1) - I(I+1) - J(J+1) \right] \dots \quad (1b)$$

здесь в строке (1a), представляющей квадрупольную часть энергии взаимодействия, $eqQ(J, K)$ — величина квадрупольной связи, которая в нежесткой молекуле зависит от вращательного состояния, $f(I, J, F_1)$ — функция Казимира, а $f^{(2)}$ и $f^{(3)}$ поправки второго и третьего порядка; член (1b) представляет энергию $\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ -взаимодействия.

Результаты измерений приведены в табл. 1, содержащей величины квадрупольных связей и магнитных I·J-взаимодействий для вращательных состояний молекулы CH₃Br с J = K = 2; 3 и 4. Там же приведены значения квадрупольной связи нулевого приближения и вращательные постоянные, использованные при расчете поправок второго и третьего порядка в формуле (1)

Т а б л и ц а 1

CH ₃ Br ⁷⁹		CH ₃ Br ⁸¹
		<i>B</i> ₀ МГц
	9568,19	9531,83
		<i>e</i> q <i>Q</i> ₀ кГц
	577135,2	482132,1
<i>J, K</i>		<i>e</i> q <i>Q</i> (<i>J, K</i>) кГц
2,2	577107,94(80)	482111,16(80)
3,3	577089,40(64)	482094,19(64)
4,4	577064,06(57)	482073,49(57)
		$C_N + (C_K - C_N) \frac{K^2}{J(J+1)}$ кГц
2,2	16,47(8)	17,60(8)
3,3	16,86(6)	18,12(6)
4,4	17,22(5)	18,52(5)

Отношения величин квадрупольных связей ядер Br⁷⁹ и Br⁸¹ в молекуле CH₃Br представлены в табл. 2. Эти отношения следует сравнивать с аналогичным отношением для атомарного брома из работы [5] $R_A = 1,1970568(15)$.

Т а б л и ц а 2

<i>J, K</i>	2,2	3,3	4,4
$R_M = \frac{e q Q(\text{Br}^{79})}{e q Q(\text{Br}^{81})}$	1,1970433(37)	1,1970470(30)	1,1970458(26)

Наблюдаемое различие R_M и R_A , превышающее ошибку эксперимента, которая дана в скобках в единицах последнего десятичного знака, указывает на существование по крайней мере одного из эффектов: ПКЭ или ПЯ. Определенный вклад в наблюдаемую разность $R_M - R_A$ может вносить также изменение величины квадрупольной связи из-за различия энергии нулевых колебаний ядер Br⁷⁹ и Br⁸¹. Однако предварительная оценка показывает, что в данном случае изотопическая поправка на нулевые колебания не больше ошибки эксперимента.

Литература

- [1] J.T.Dickinson, D.A.Stephenson, J.C.Zorn. J. Chem. Phys., 53, 1525, 1970.
- [2] R.C.Hilborn, T.F.Gallagher, N.F.Ramsey. J. Chem. Phys., 56, 855, 1972.
- [3] G.R.Gunther-Mohr, S.Geschwind, C.H.Townes. Phys. Rev., 81, 289, 1951.
- [4] Б.Д.Осипов. Письма в ЖЭТФ, 25, 14, 1977.
- [5] H.H.Brown, J.G.King. Phys. Rev., 142, 53, 1966.
-