

## МАГНИТНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА КВАДРУПОЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ $\text{CH}_3\text{I}$

*Б.Д.Осинов*

Создан новый импульсный спектрометр для наблюдения квадрупольных спектров молекул, разрешена магнитная сверхтонкая структура квадрупольного спектра молекулы  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{I}^{127}$  и обнаружен резонанс Ферми между уровнями  $J = K = 3$ ,  $F_1 = 9/2$  и  $F_1 = 7/2$ .

1. Спектр поглощения, соответствующий переходам между уровнями квадрупольной сверхтонкой структуры молекулы, находящейся в заданном вращательном состоянии – квадрупольный спектр, у молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  лежит в дециметровом диапазоне длин волн, где доплеровское уширение менее 1 *кГц*, что в принципе, позволяет получить разрешение более высокое, чем разрешение при наблюдении вращательного спектра в молекулярных пучках [1]. Однако из-за малой интенсивности квадрупольных спектров их приходится наблюдать методом двойного резонанса, когда одновременное действие сильного поля накачки и поля сигнала приводит к штарковскому уширению уровней энергии и наблюдаемая ширина линии оказывается значительно больше доплеровской.

2. Существенное сужение линии (рис. 1) мы получили, разделив во времени действие поля накачки и поля сигнала. Схема эксперимента показана на рис. 2,а. Исследуемый газ находится в коаксиальном резо-

наторе 1 при давлении порядка  $10^{-4}$  тор. Диаметр резонатора 40 см. Резонатор является поглощающей ячейкой супергетеродинного балансного радиоспектрометра дециметрового диапазона. Частота излучения накачки  $\omega_p$ , близкая к соответствующей частоте вращательного перехода (рис. 2, б), модулирована по синусоидальному или пилообразному закону, причем девиация частоты такова, что неоднородная ширина линии, включающая доплеровскую ширину вращательного перехода, проходит за время значительно меньшее периода модуляции. Таким образом большую часть времени молекула находится в резонансе только со слабым полем частоты  $\omega_s$ , близкой к частоте квадрупольного перехода и штарковское уширение полем накачки практически отсутствует.

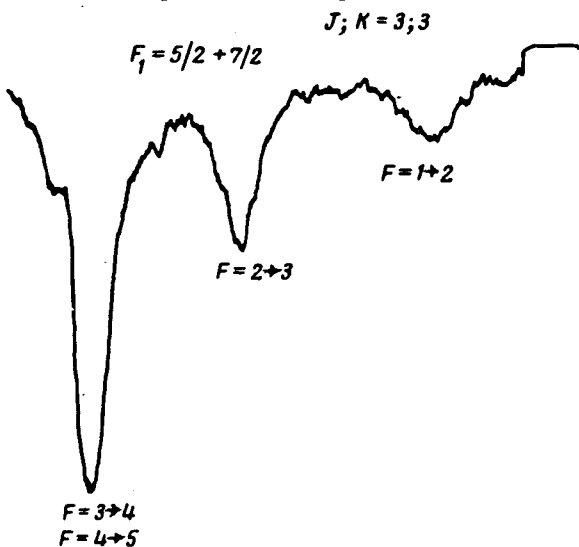


Рис. 1. Магнитная структура квадрупольного спектра. Давление  $8 \cdot 10^{-5}$  тор, метки частоты через 1 кГц

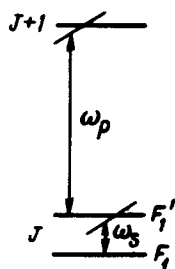
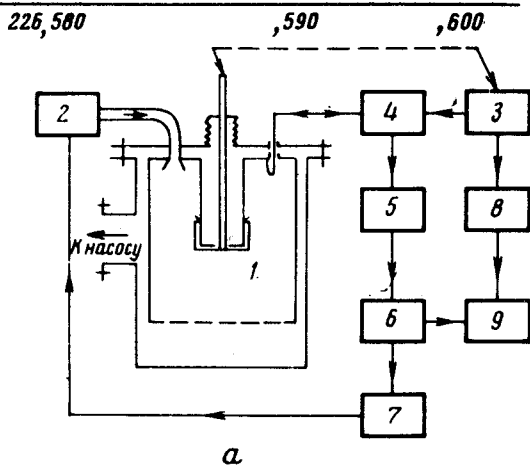


Рис. 2. *a* – Схема эксперимента: 1 – резонатор, 2 – клистрон, 3 – генератор дециметрового диапазона, 4 – гибридное кольцо, 5 – супергетеродинный приемник, 6 – синхронный детектор, 7 – модулятор, 8 – частотомер, 9 – самописец; *б* – схема рабочих уровней

Выходным сигналом спектрометра является усредненная синхронным детектором *б*, периодическая последовательность импульсов получаемых с выхода приемника *5*. Импульсы следуют с частотой равной удвоенной частоте модуляции и соответствуют неравновесному поглощению на частоте  $\omega_s$ , возникающему после каждого прохождения частоты накачки через резонанс и затухающему за время между соударениями молекул друг с другом или со стенками резонатора. Синусоидальное напряжение частоты 300  $\mu$ ц, модулирующее частоту генератора накачки *2*, и опорное напряжение для синхронного детектора *б* в виде прямоугольных импульсов, следующих с частотой 600  $\mu$ ц, создает генератор *7*. При медленной механической перестройке генератора дециметровых волн *3* и синхронной перестройке резонатора *1* линия квадрупольного спектра регистрируется самописцем *9*.

3. Электрические и магнитные взаимодействия в молекуле  $\text{CH}_3\text{I}$  аналогичны этим взаимодействиям в молекуле  $\text{NH}_3$ , поэтому мы используем расчетные формулы работы [2], сохраняя принятые там обозначения (см. также, поправку в работе [3]).

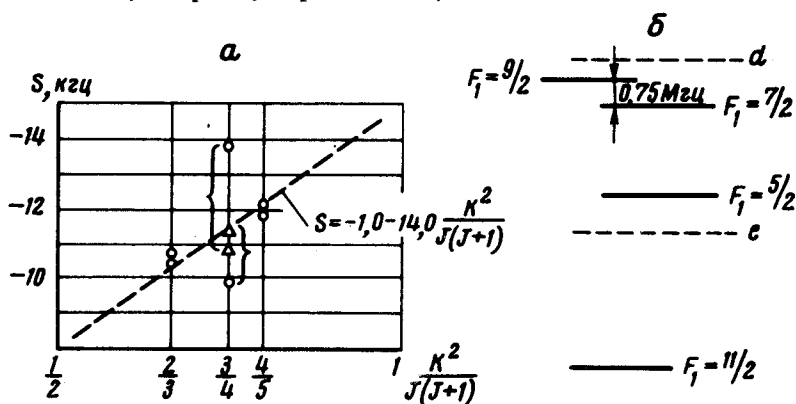


Рис. 3. *а* – Зависимость  $S$  от  $J$  и  $K$ . Точность по вертикальной оси  $\pm 0,3$   $\mu\text{ц}$ . *б* – Уровни энергии для  $J = K = 3$ ;  $d$  – положение уровней  $F_1 = 9/2$  и  $F_1 = 7/2$ , совпадающих в первом приближении.

Магнитное расщепление квадрупольного спектра дают:

I.  $IJ$  – взаимодействие, пропорциональное величине

$$S = A + C \frac{K^2}{J(J+1)}, \quad (1)$$

где  $I$  – суммарный спин протонов, а постоянные  $A$  и  $C$  определяются магнитным полем молекулы и могут быть найдены только из эксперимента.

II. Спин-спиновое взаимодействие протонов и ядра иода с константой  $D_1$ , не зависящей от  $J$  и  $K$ .

III. Спин-спиновое взаимодействие между протонами с константой  $D_3$ , а также не зависящей от  $J$  и  $K$ . Константы  $D_1$  и  $D_2$  с достаточной точностью могут быть рассчитаны по известным магнитным моментам ядер и структурным параметрам молекулы. При наличии магнитного расщепления состояние молекулы характеризуется квантовыми числами

ми  $J$ ,  $K$ ,  $F_1$  и  $F$ , а правилами отбора, определяющими квадрупольный спектр будут:

$$\Delta K = \Delta J = 0; \quad \Delta F_1 = \pm 1 \quad \text{и} \quad \Delta F = 0, \pm 1.$$

В спектре квадрупольных энергий молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  (сним иода 5/2) есть несколько пар уровней с одинаковой энергией первого порядка; расстояние между уровнями в них, определяемое квадрупольным эффектом второго порядка, около  $1 \text{ Mгц}$ . У таких пар возможен эффект взаимного "отталкивания" уровней, аналогичный резонансу Ферми (РФ) в колебательном спектре. Так для пары уровней  $J = K = 3$ ,  $F_1 = 9/2$  и  $F_1 = 7/2$  (рис. 3,б) РФ дают все три взаимодействия I, II и III.

4. Применение импульсного метода позволило разрешить магнитную структуру квадрупольного спектра молекулы  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{I}^{127}$  при ширине линии  $2 \text{ кгц}$  и точности измерения частоты  $\pm 0,2 \text{ кгц}$ , один из магнитных мультиплетов показан на рис. 1. Для каждого значения  $J = K = 2, 3$  и  $4$  были измерены частоты четырех переходов и рассчитана величина  $IJ$  — взаимодействия  $S$  (при  $D_1 = 0,97 \text{ кгц}$  и  $D_3 = 20,4 \text{ кгц}$ , вычисленных по структуре молекулы). Оказалось, что для  $J = K = 2$  (как и для  $J = K = 4$ ) два магнитных мультиплета дают почти совпадающие значения  $S$ , рис. 2,а. В то же время два мультиплета с  $J = K = 3$ :

$$F_1 = 11/2 \rightarrow 9/2 \left\{ \begin{array}{l} F = 5 \rightarrow 4 (444655,3; +1,29) \\ F = 7 \rightarrow 6 (444664,1; 0,00) \end{array} \right. \quad \text{и}$$

$$F_1 = 5/2 \rightarrow 7/2 \left\{ \begin{array}{l} F = 2 \rightarrow 3 (226584,1; -1,25) \\ F = 1 \rightarrow 2 (226595,3; 0,00) \end{array} \right.$$

(в скобках приведены измеренные частоты и расчетные поправки к ним на РФ в  $\text{кгц}$ ) дают существенно различные значения  $S$ . Учет же поправок на РФ дает значения  $S$ , показанные на рис. 2,а треугольником, что хорошо согласуется с линейной зависимостью  $S$  от  $K^2/J(J+1)$ .

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
18 ноября 1976 г.

### Литература

- [1] J.Burie, D.Boucher, J.Demaison, A.Dubrulle. *Molec. Phys.*, **32**, 289, 1976.  
 [2] S.G.Kukolich. *Phys. Rev.*, **156**, 83, 1967.  
 [3] S.G.Kukolich. *J. Chem. Phys.*, **57**, 869, 1972.