

# СДВИГ ЧАСТОТЫ СВЕРХТОНКОГО ПЕРЕХОДА $\Delta m_F = 0$ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА Н ПРИ ЕГО ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МОЛЕКУЛАМИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

*Е.Б.Гордон, Б.И.Иванов, А.П.Перминов,  
В.Е.Балалаев, Ф.Ф.Датченко, А.Н.Пономарев*

Экспериментально обнаружены большие сдвиги частоты СТ перехода ( $\lambda = 21 \text{ см}$ ) атома Н, обуславливаемые его химическому взаимодействию с молекулами СО и  $\text{SO}_2$  в газовой фазе. Эффект объяснен резким уменьшением СТ расщепления в короткоживущем промежуточном комплексе.

Взаимодействие атома, излучающего с частотой  $\omega_0$ , с атомами и молекулами в газовой фазе приводит к лоренцовой форме линии перехода с уширением  $\Delta\omega$  и сдвигом частоты  $\delta\omega$ , определяемыми средним набегом фазы  $\bar{\Phi}$  за одно столкновение (см. обзоры [1; 2]). Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям сдвиг частоты сверхтонкого (СТ) перехода ( $F = 1; m_F = 0$ ) — ( $F = 0, m_F = 0$ ) основного состояния атома водорода обусловлен следующими механизмами: а) частично компенсирующими друг друга ван-дер-ваальсовым притяжением ( $\Phi < 0$ ) и расталкиванием Паули ( $\Phi > 0$ ); при этом  $|\Phi| \approx 10^{-4} \text{ рад/столк}$  и  $\delta\omega \gg \Delta\omega$ ; б) спин-обменом с электронами и парамагнитными молекулами (когда последние предварительно поляризованы по электронному спину, то  $|\bar{\Phi}| \approx 10^2 \text{ рад/столк}$ ,  $\delta\omega/\Delta\omega \sim 10^{-1} + 10^{-2}$ ; в отсутствие поляризации  $\bar{\Phi} = 0$ ). В соответствии со сказанным выше экспериментально наблюдаемые сдвиги СТ перехода атома Н с атомами инертных газов и диамагнитными молекулами не превышают  $30 \text{ иц/тор}$ .

Исследования элементарных химических процессов атомов Н с помощью водородного квантового генератора (ВКГ) [3; 4] стимулировали постановку вопроса об экспериментальном обнаружении значительно больших частотных сдвигов СТ перехода, вызванных взаимодействием атомов Н с молекулами М, способными вступать с ним в химическую

реакцию. Такие сдвиги могут иметь место, если распад промежуточного комплекса НМ (в отсутствие его стабилизации столкновениями) происходит по обратному каналу, т. е. на исходные частицы Н и М. Химическое взаимодействие приводит к снижению плотности неспаренного электрона на протоне и, согласно [5], к уменьшению расщепления в комплексе. Из спектров ЭПР углеводов следует, что частоты СТ переходов их атомов водорода, по крайней мере, в 20 раз меньше, чем в свободном атоме Н [6]. Поэтому можно принять, что сверхтонкое взаимодействие "выключается" на время жизни комплекса  $\tau_c$  и  $\Phi_{\text{хим}} \approx -\omega_0 \tau_c$ .

В настоящей работе были измерены сдвиги центра линии излучения ВКГ, работающего далеко от самовозбуждения в режиме усиления постоянного СВЧ сигнала, при напуске в его колбу-накопитель различных молекулярных газов. Полученные величины сдвигов частоты  $\delta\omega$  и оцененные по соответствующему уширению линии  $\Delta\omega$  значения отношения  $\delta\omega/\Delta\omega$  приведены в таблице. Точность измерения сдвигов, определяемая нестабильностью частоты опорного генератора (рубидиевая мера частоты Ч143) и отношением сигнал/шум, составляла  $(\omega - \omega_0)/\omega_0 \approx (3 + 5) \cdot 10^{-11}$ . Для устранения дрейфа частоты излучения связанного с температурной расстройкой СВЧ резонатора, температура последнего стабилизировалась с точностью  $\pm 0,02^\circ$  вблизи  $32^\circ\text{C}$ .

M	$n_{\text{H}}, \text{см}^{-3}$	$n_{\text{M}}, \text{см}^{-3}$	$a \cdot 10^{25}, \text{см}^3$	$\delta\omega, \text{гц/тор}$	$ \delta\omega/\Delta\omega $
CO	$1 \cdot 10^8$	$(4 + 10) \cdot 10^{13}$	19,5	$-71 \pm 25$	$\geq 0,2^1)$
SO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^8$	$(1 + 5) \cdot 10^{13}$	37,5	$-415 \pm 60$	0,25
N <sub>2</sub> O	$1 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^{14}$	30,0	$\leq 3$	—
O <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{10}$	16,0	$\leq 2 \cdot 10^4$	$\leq 0,012$

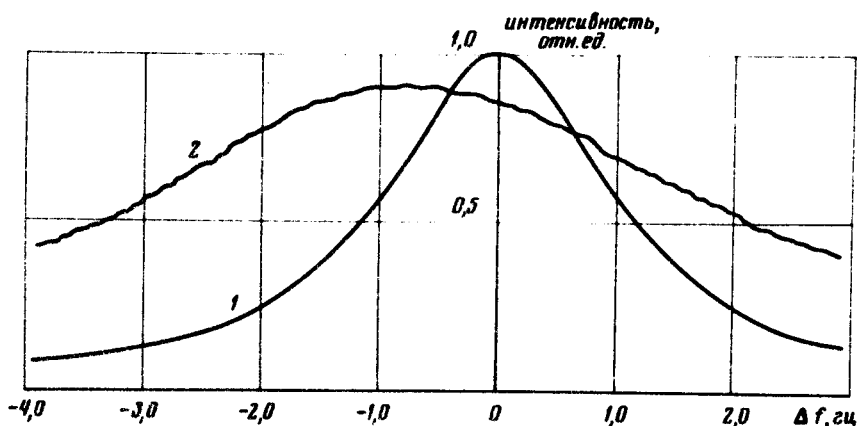
$n_{\text{H}}$  и  $n_{\text{M}}$  — концентрации атомов Н и молекул, соответственно; <sup>1)</sup> возможно, что уширение в данном случае обязано примеси кислорода  $10^{-3}$  отн. %.

Как видно из таблицы, поляризуемости исследуемых молекул, определяющие величину ван-дер-Ваальсова взаимодействия, близки между собой; это означает, что и соответствующие столкновительные частотные сдвиги СТ перехода атома Н должны быть приблизительно одинаковы.

И действительно, экспериментально нами не было обнаружено сдвига частоты при столкновениях атомов Н с молекулами N<sub>2</sub>O при которых вероятность образования комплекса HN<sub>2</sub>O мала ( $< 10^{-5}$  на столкновение). Не были обнаружены на фоне спин-обменного уширения частотные сдвиги и при взаимодействии атомов Н с парамагнитными молекулами

$O_2$ . Этот результат подтверждает теоретические расчеты, согласно которым при спин-обмене с неполяризованными молекулами  $\delta\omega = 0$  [8]<sup>1)</sup>.

Атомы Н могут с заметной вероятностью присоединяться к диамагнитным молекулам CO и SO<sub>2</sub> при столкновениях с ними [9]. В результате образуется возбужденный выше энергии диссоциации свободный радикал НМ, распадающийся (в отсутствие стабилизации) на исходные частицы. Наблюдению частотных сдвигов, обусловленных кратковременным химическим связыванием, благоприятствует и тот факт, что ввиду малоатомности время жизни комплекса  $\tau_c \lesssim \omega_0^{-1}$ . Рисунок демонстрирует сдвиг и уширение линии СТ перехода ( $\Delta m_F = 0$ ) атомов Н при их столкновениях с молекулами SO<sub>2</sub>. Обнаруженные для CO и SO<sub>2</sub> сдвиги частоты (см. таблицу) существенно превосходят наибольшие из известных столкновительных частотных сдвигов на чрезвычайно легко поляризуемых ( $\alpha = 37 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) атомах Хе, где  $\delta\omega = 30 \text{ гц/тор}$  [10].



Сдвиг частоты излучения атомов Н при напуске молекул SO<sub>2</sub> в колбу – накопитель ВКГ; масштаб линии 2 на порядок крупнее

Из приведенных результатов следует, что направленное изучение сдвигов частоты СТ перехода атома Н при его химическом взаимодействии с различными молекулами, может дать информацию о вероятности образования промежуточного комплекса, его времени жизни и их зависимостях от температуры.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
23 апреля 1975 г.

<sup>1)</sup> Одновременно эти измерения являются убедительным доказательством отсутствия влияния на измеряемую частоту СТ перехода изменения добротности линии (ее уширения).

## Литература

- [1] И.И.Собельман. Введение в теорию атомных спектров. М., 1963.
  - [2] W. Harper. Rev. Mod. Phys., 44, 169, 1972.
  - [3] Е.Б.Гордон, А.П.Перминов, Б.И.Иванов, В.И.Матюшенко, А.Н.Пономарев, В.Л.Гальрозе. ЖЭТФ, 63, 401, 1972.
  - [4] Е.Б.Гордон, Б.И.Иванов, А.П.Перминов, А.Н.Пономарев, В.Л.Гальрозе, С.Г.Хидиров. Письма в ЖЭТФ, 17, 10, 548, 1973.
  - [5] E. Fermi . Zs. Phys. , 60, 320. 1930.
  - [6] А.Керрингтон, Э.Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии, М., 1970.
  - [7] Landolt-Börnstein. " Zahlenwerte und Funktionen" , б. 3; S.510, 1950.
  - [8] L.C.Balling, R.J.Hanson, F.M.Pipkin. Phys. Rev., 133, A607, 1964.
  - [9] В.Н.Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций, М., изд. Наука, 1970.
  - [10] E.S.Ensberg, C.L.Morgan. Phys. Lett., 28, 106, 1968.
-