

Эффекты сверхтонкого расщепления уровней в уширении давлением вращательных переходов молекулы метилхлорида

М.Р. Черкасов*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 13.04.2010 г.

В рамках ударного приближения рассмотрены особенности уширения вращательных переходов молекулы $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ и ее изотопа $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, связанные с наличием сверхтонкого расщепления уровней вследствие ядерного квадрупольного взаимодействия. Выполнены расчеты релаксационных параметров, проведено сравнение рассчитанных коэффициентов уширения с экспериментальными данными. Исследован характер трансформации давлением формы контура дублетных переходов.

Ключевые слова: уширение, форма контура, сверхтонкое расщепление, интерференция линий; broadening, shape of line, hyperfine splitting, line interference.

Введение

Теория уширения и метод расчета совокупности релаксационных параметров сверхтонких компонент (СТК) вращательных переходов молекул типа симметрического волчка, в рамках ударного приближения, изложены в работе [1]. В ней, в частности, показано, что все СТК перехода имеют довольно близкие значения коэффициентов уширения, которые, в свою очередь, близки к значению коэффициента уширения перехода в пренебрежении сверхтонким расщеплением. Непосредственно расчеты в этой работе были выполнены для случая самоуширения СТК вращательных переходов молекулы йодистого метила и сопоставлялись с экспериментальными данными из работы [2]. Анализ показал, что теория и метод позволяют получить более тесное согласие с экспериментом, хотя в ряде случаев, особенно при низких значениях квантового числа вращательного момента, расхождения все же велики. Отсутствие подобных экспериментальных данных других авторов не позволяет сделать однозначного вывода относительно адекватности теории исследуемым процессам.

В настоящей статье с целью дальнейшего тестирования теории рассматриваются самоуширение и уширение некоторыми посторонними газами СТК вращательных переходов молекулы метилхлорида $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ и ее изотопа $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$. Спектры этих молекул обладают сверхтонкой структурой вследствие наличия на оси симметрии изотопов атома хлора с ядерным спином $I = 3/2$. Экспериментальные данные имеются в работах [2–7]. Сопоставление их

с расчетами, выполненными по методу Андерсона–Тсао–Карната (АТК) [8, 9] без учета сверхтонкого расщепления уровней, проведенное в [2], обнаруживает довольно большие расхождения, и это свидетельствует об актуальности исследований в этом направлении.

В первом разделе приводятся общие сведения из теории и кратко излагается метод расчета совокупности релаксационных параметров СТК вращательных переходов молекул типа симметрического волчка. Во втором и третьем разделах метод применяется для расчета коэффициентов уширения и параметров кроссрелаксации СТК синглетных вращательных переходов молекулы $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ и ее изотопа $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, проводятся анализ полученных результатов, сравнение с имеющимися экспериментальными данными, исследуется характер трансформации формы контура дублета $4, 3 \leftarrow 3, 3 = J, K$ давлением собственного газа. В заключении суммированы основные результаты работы.

1. Теория

Теория уширения вращательных линий молекул типа симметрического волчка, учитывающая особенности, связанные с наличием двукратного вырождения JK -уровней (J – вращательный момент, K – его проекция на ось симметрии) при $K \neq 0$ разработана в [10]. Показано, что вследствие указанного вырождения переход между такими уровнями представляет собой дублет и если дипольный момент молекулы дает определяющий вклад в потенциал взаимодействия, его компоненты, в соответствии с правилами отбора $\Delta J = 0, \Delta K = 0, + \leftrightarrow - (\pm -$

* Михаил Романович Черкасов (mrchrksv@mail.ru).

индексы четности состояний), оказываются связанными индуцированными столкновениями интенсивным спектральным обменом. Форма перехода при этом остается дисперсионной, но с полушириной, равной разности между полушириной компоненты и параметра кроссрелаксации.

Полуширины и сдвиги центров линий определяются, соответственно, мнимой и действительной частями диагонального матричного элемента релаксационного супероператора $\hat{\Lambda}$, $\gamma_{\hat{m}} = -\text{Im} \hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{m}}$, $\delta_{\hat{m}} = \text{Re} \hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{m}}$, а его недиагональные элементы, называемые параметрами кроссрелаксации l' , ($\xi_{\hat{m}\hat{n}} = \hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{n}}$), отражают их индуцированную столкновениями интерференцию. Матричные элементы релаксационного супероператора $\hat{\mathbf{K}}$ могут быть вычислены по формуле [10]:

$$\hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{m}} = -i\eta_b \int d\nu P(\nu) \left\{ \delta_{\hat{m}\hat{m}} - \sum_{(\beta l)} \rho_{\beta l}^b \left(\frac{2l'+1}{2l+1} \right)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\hat{\sigma}} \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) | \hat{\sigma} \rangle \rangle \langle \langle \hat{\sigma} | \hat{m}(\hat{\beta}) \rangle \rangle \exp \left\{ - \langle \langle \hat{\sigma} | \hat{A} | \hat{\sigma} \rangle \rangle \right\} \right\}, \quad (1)$$

где \hat{m} , \hat{n} — дипольные линии поглощения; η_b , ρ^b — плотность и матрица плотности молекул буферного газа; $d\nu P(\nu)$ — оператор усреднения по классическим параметрам столкновения; β , l — квантовые числа, характеризующие состояния молекулы буферного газа, l' — квантовое число ее полного углового момента, β — краткое обозначение совокупности всех прочих квантовых чисел; $\hat{\sigma}$ — собственные векторы супероператора \hat{A} , матричные элементы которого во втором порядке теории возмущений определяют формулой

$$\langle \langle \hat{m}(\hat{\beta}) | \hat{A} | \hat{n}(\hat{\gamma}) \rangle \rangle = iS_1(\hat{m}, \hat{n} | \nu) \delta_{\beta\gamma} + \\ + S_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{outer} \delta_{\beta\gamma} + \Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle}. \quad (2)$$

Общие формулы для расчета величин $S_1(\hat{m}, \hat{n} | \nu)$, $S_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{outer}$, $\Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle}$ приведены в [10]. Эти величины подобны (но не равны) соответственно величинам $S_1(b)$, $S_2(b)_{outer}$ и $S_2(b)_{middle}$ теории АТК [8, 9].

В работе [1] показано, что данная теория может быть использована и в исследованиях уширения сверхтонких компонент вращательных переходов молекул типа симметрического волчка, поскольку при выводе формулы (1) и формул для расчета входящих в (2) величин используются лишь трансформационные свойства полного момента. Наличие в молекуле атома с нескомпенсированным спином ядра $I \geq 1$ порождает полный момент \mathbf{F} в соответствии со схемой связи $\mathbf{J} + \mathbf{I} = \mathbf{F}$. Переход $J' K F' \leftarrow J'' K F''$ (мы придерживаемся принятого в спектроскопии обозначения перехода, когда первым указывается состояние с большей энергией, а вторым с меньшей). Начальное состояние перехода обозначается двумя штрихами, а конечное одним) между сверхтонкими подуровнями вращательных уровней в этом случае представляет собой синглет при $K = 0$ и дублет при $K \neq 0$,

и, если дипольный момент молекулы дает определяющий вклад в потенциал межмолекулярного взаимодействия, компоненты дублета оказываются связанными спектральным обменом. Роль других возможных процессов спектрального обмена изучалась в работах [1, 11], и было показано, что в первом приближении ими можно пренебречь. В этом приближении пространство линий разбивается на прямую сумму одномерных подпространств, соответствующих сверхтонким синглетам, и двумерных, соответствующих сверхтонким дублетам. Метод расчета релаксационных параметров дублетов, с учетом возможных процессов спектрального обмена между компонентами, развит в работе [11]. В [1] показано, что он может быть применен и для расчета релаксационных параметров СТК. В этом методе релаксационные параметры дублетов определяются формулами

$$\hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{m}} = -i\eta_b \int d\nu P(\nu) \left\{ 1 - \sum_{J_2} \rho_{J_2}^b e^{-p_{J_2}(\nu)} \left[\text{ch} a_1(J_2; \nu) + \right. \right. \\ \left. \left. + \text{sh} a_1(J_2; \nu) \sum_{l'} \left(\frac{2J_2+1}{2J_2'+1} \right)^{1/2} a_2(J_2, J_2'; \nu) \right] \right\} = \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{n}}, \quad (3)$$

$$\hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{n}} = -i\eta_b \int d\nu P(\nu) \sum_{J_2} \rho_{J_2}^b e^{-p_{J_2}(\nu)} \left[\text{sh} a_1(J_2; \nu) + \right. \\ \left. + \text{ch} a_1(J_2; \nu) \sum_{l'} \left(\frac{2J_2+1}{2J_2'+1} \right)^{1/2} a_2(J_2, J_2'; \nu) \right] = \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}}, \quad (4)$$

где

$$\hat{m} = J' K F' - \leftarrow J'' K F'' +, \quad \hat{n} = J' K F' + \leftarrow J'' K F''$$

— компоненты сверхтонкого дублета и

$$p_{J_2}(\nu), \quad a_1(J_2; \nu) \quad \text{и} \quad a_2(J_2, J_2'; \nu)$$

— элементы матриц

$$p(\nu) = \{ S_2(\hat{m}, \hat{m} | \nu)_{outer} \},$$

$$a_1(\nu) = \{ \Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle} \delta_{\hat{\beta}\hat{\gamma}} \}, \quad (5)$$

$$a_2(\nu) = \{ \Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle} (1 - \delta_{\hat{\beta}\hat{\gamma}}) \}$$

на состояниях буферной молекулы. Если при расчетах частот виртуальных переходов пренебречь вкладами энергий сверхтонкого расщепления (которые обычно не превышают долей обратного сантиметра), то $S_2(\hat{m}, \hat{m} | \nu)_{outer}$ оказываются не зависящими от квантового числа полного момента F и одинаковыми для всех СТК вращательного перехода. Как следствие, коэффициенты уширения СТК синглетных переходов оказываются одинаковыми и равными коэффициенту уширения данного перехода в пренебрежении сверхтонким расщеплением.

В то же время $\Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle}$, ответственные за спектральный обмен между компонентами дублета, зависят от квантового числа полного момента че-

**Коэффициенты уширения сверхтонких
компонент переходов $J + 1, 0 \leftarrow J, 0 = J, K$**

рез амплитуды вероятностей виртуальных переходов в оптически активной молекуле. Их удобно выразить через амплитуды вероятностей переходов между вращательными уровнями и относительные интенсивности сверхтонких переходов [1, 12]:

$$|D(\gamma, I, j, F; \gamma', I', j', F')|^2 = \frac{|\langle \gamma j \| T^k \| \gamma' j' \rangle|^2}{(2k+1)(2j+1)} \frac{(2I+1)(2j+1)}{(2F+1)} Q(jF; j'F' | I, \kappa) \delta_{II'} \quad (6)$$

где относительная интенсивность сверхтонкого перехода определяется формулой

$$Q(jF; j'F' | I, 1) = \frac{(2F+1)(2F'+1)W(jFj'F'; I1)^2}{(2I+1)} \quad (7)$$

(Таблицы относительных интенсивностей дипольных переходов имеются в монографии [13].)

Для изолированных синглетов величины $\Theta_2(\hat{m}, \hat{n} | \nu)_{middle}$ тождественно равны нулю. Соответственно равны нулю матрицы $a_1(\nu)$ и $a_2(\nu)$, и формула (3), которой определяются коэффициенты уширения и сдвига, упрощается и принимает вид

$$\hat{\Lambda}_{\hat{m}\hat{n}} = -i\eta_b \int d\nu P(\nu) \left\{ 1 - \sum_{J_2} \rho_{J_2}^b e^{-\rho_{J_2}(\nu)} \right\} \quad (8)$$

2. Самоуширение и уширение посторонними газами СТК вращательных синглетов молекулы метилхлорида

В работе [1] показано, что столкновительной интерференцией СТК переходов типа $J + 1, 0 \leftarrow J, 0$ можно пренебречь. Все его компоненты уширяются независимо и, согласно изложенной выше теории, имеют одинаковые коэффициенты уширения, совпадающие с коэффициентом уширения перехода в пренебрежении сверхтонким расщеплением. Этот факт находит свое подтверждение и в эксперименте [4, 5]. По этой причине в табл. 1 представлены результаты расчетов для СТК, для которых имеются экспериментальные данные и для наиболее интенсивных СТК, если экспериментальные данные отсутствуют. Относительные интенсивности компонент приведены в четвертом столбце. Расчеты выполнялись при значениях молекулярных констант из табл. 2 для температуры 300 К. Результаты представлены в пятом столбце табл. 1. Для сравнения, в шестом столбце приведены экспериментальные данные, а в седьмом результаты расчетов, выполненных по методу АТК. Наибольшее число экспериментальных данных относится к изотопу $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, и именно к СТК перехода $1, 0 \leftarrow 0, 0$.

В работе [4] измерялись коэффициенты самоуширения всех СТК перехода, и было найдено, что они имеют одно и то же значение, приведенное

$J + 1, 0 \leftarrow J, 0$	$F' \leftarrow F''$	Частота, МГц	Q, %	γ^a	γ_{exp}	γ_{lit}
1, 0 ← 0, 0	5/2 ← 3/2	26570,74	50	$^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl} - ^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$		
				21,56	19,5 ^b	25,3 ^b
					19,8 ± 0,3 ^c	
					20,3 ± 0,4 ^d	
					21,0 ± 1,0 ^e	
				21,6 ± 0,3 ^f		
				21,76 ± 0,1 ^g	24,88 ^f	
2, 0 ← 1, 0	7/2 ← 5/2	53172,74	40	20,46	17,6 ^b	23,72 ^b
3, 0 ← 2, 0	9/2 ← 7/2	57185,40	35,7	19,32		
$^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl} - \text{CH}_3\text{I}$						
1, 0 ← 0, 0	5/2 ← 3/2	26570,74	50	17,07	16,9 ± 0,8 ^c	
2, 0 ← 1, 0	7/2 ← 5/2	53172,74	40	16,69		
3, 0 ← 2, 0	9/2 ← 7/2	57185,40	35,7	16,68		
$^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl} - \text{CH}_3\text{F}$						
1, 0 ← 0, 0	5/2 ← 3/2	26570,74	50	24,93	24,4 ± 1,5 ^c	
2, 0 ← 1, 0	7/2 ← 5/2	53172,74	40	23,33		
3, 0 ← 2, 0	9/2 ← 7/2	57185,40	35,7	21,29		
$^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl} - \text{CO}_2$						
1, 0 ← 0, 0	5/2 ← 3/2	26570,74	50	8,81	8,3 ± 0,3 ^c	
					8,0 ± 0,3 ^f	
					11,98 ^d	
2, 0 ← 1, 0	7/2 ← 5/2	53172,74	40	8,93		
3, 0 ← 2, 0	9/2 ← 7/2	57185,40	35,7	9,07		
$^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl} - ^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$						
1, 0 ← 0, 0	5/2 ← 3/2	26570,74	50	21,47	20,2 ^b	25,22 ^b
2, 0 ← 1, 0	7/2 ← 5/2	53172,74	40	20,36	17,9 ^b	32,60 ^b
3, 0 ← 2, 0	7/2 ← 7/2	78509,31	4,1	19,19	12,8 ^b	21,81 ^b

Примечание. Коэффициенты уширения представлены в МГц/торр; а – наш расчет, экспериментальные данные из работ b – [2], c – [3], d – [5], e – [4], f – [6], g – [7] и соответствуют температуре 300 К.

Таблица 2

**Значения молекулярных параметров,
использованные в расчетах**

Параметр	$^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^a$	$^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}^a$	CH_3I^b	CH_3F^c	CO_2^d
B	0,44340	0,43657	0,25022	0,85179	0,390219
A	5,20534	5,20537	5,208635	5,18200	
$D_J \cdot 10^7$	6,0381	5,85998	0,21040	20,0875	1,33409
$D_{JK} \cdot 10^6$	6,3558	6,4492	3,29447	14,6847	
$D_K \cdot 10^5$	8,2965	8,4275	8,76	7,039	
$H_J \cdot 10^{13}$	-2,99	-3,14			0,1918
$H_{JK} \cdot 10^{12}$	11,43	9,58			
$H_{KJ} \cdot 10^{10}$	3,33	2,83			
$H_K \cdot 10^9$	1,040	8,340			
$\mu(D)$	1,86 ^e	1,86 ^e	1,641 ^f	1,856 ^g	
Q(DA)					8,4 ^h
eqQ, МГц	-75,740 ^k	-58,921 ^k			

Примечание. Вращательные постоянные в см⁻¹. Данные из работ: a – [14], b – [15], c – [16], d – [17], e – [18], f – [19], g – [20], h – [21], k – [13].

в табл. 1 для СТК $5/2 \leftarrow 3/2$. Оно неплохо согласуется со значением нашего расчета. Еще более близкое согласие наблюдается с результатами, полученными в работах [6, 7]. Наибольшее расхождение, примерно +10%, имеет место при сравнении со значением, полученным в работах [2, 3]. Однако наши расчеты хорошо согласуются с результатами работы [3] для той же СТК перехода в случае уширения посторонними газами.

Дополнительно нами были выполнены расчеты коэффициентов уширения СТК нескольких других переходов типа $J + 1, 0 \leftarrow J, 0$. Часть из них также представлена в табл. 1. Однако экспериментальными данными здесь мы не располагаем.

В работе [2] также приведены результаты измерений коэффициентов уширения СТК нескольких переходов изотопа $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ при уширении основным изотопом $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$. Наш расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом в случае СТК-перехода $1, 0 \leftarrow 0, 0$. Наибольшее расхождение (около $\pm 50\%$) наблюдается для СТК $7/2 \leftarrow 7/2$ перехода $3, 0 \leftarrow 2, 0$, для которого непосредственно проводились измерения. Точность этого результата, однако, вызывает сомнение, поскольку эксперимент сопряжен с дополнительной трудностью, связанной с весьма низкой относительной интенсивностью этой компоненты.

3. Самоуширение СТК вращательных дублетов молекулы метилхлорида

Структура сверхтонкого мультиплета $J + 1, K \leftarrow J, K$ на примере мультиплета $4, 3 \leftarrow 3, 3$ приведена на рис. 1, где для наглядности показаны лишь наиболее интенсивные компоненты.

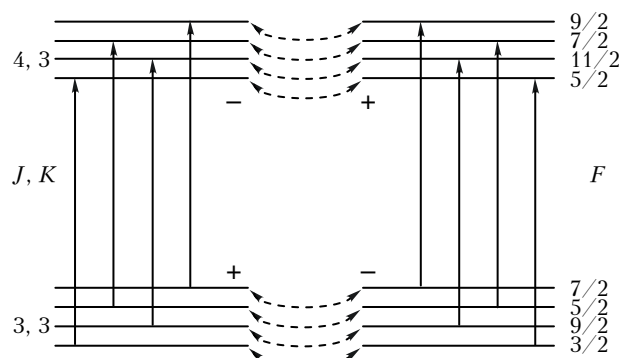


Рис. 1. Структура сверхтонкого мультиплета $4, 0 \leftarrow 3, 0 = J, K$

При $K \neq 0$ каждая СТК перехода представляет собой дублет, компоненты которого связаны между собой индуцированным столкновением спектральным обменом, в соответствии с дипольным правилом отбора $\Delta F = \Delta J = 0$. Так как частоты компонент дублета совпадают, то, как показано в [10], в рамках ударного приближения форма его контура описывается дисперсионной формулой с полушириной, равной разности между полушириной компоненты и па-

раметра кроссрелаксации компонент. Именно эта величина и наблюдается в эксперименте. Дипольные правила отбора $\Delta J = 0, \Delta F = \pm 1$ (соответствующие виртуальные переходы на рис. 1 не показаны) формально порождают столкновительную интерференцию дублетов внутри данного сверхтонкого мультиплета, однако проведенные нами оценки показали, что в первом приближении ими можно пренебречь. Расчеты без учета этих эффектов были выполнены непосредственно по формулам (3) и (4), также для температуры 300 К, и результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты самоуширения сверхтонких компонент переходов $J + 1, K \leftarrow J, K, K \neq 0$ молекулы метилхлорида, МГц/торр

J	K	СТК	Частота, МГц	Q, %	γ	ζ	$\gamma - \zeta$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	$1/2 \leftarrow 3/2$	53179,49	8,33	20,53	0,24	20,29
		$3/2 \leftarrow 5/2$	53156,00	21,0	20,52	0,64	19,88
		$5/2 \leftarrow 5/2$	53165,34	9,00	20,48	1,42	19,06
		$5/2 \leftarrow 7/2$	53174,68	40,0	20,45	1,87	18,57
1	1	$1/2 \leftarrow 3/2$	79756,01	10,0	19,56	0,50	19,06
		$3/2 \leftarrow 5/2$	79751,33	16,0	19,56	0,44	19,12
		$5/2 \leftarrow 7/2$	79751,47	24,49	19,56	0,67	18,88
		$7/2 \leftarrow 9/2$	79756,14	35,71	19,55	0,91	18,63
2	2	$1/2 \leftarrow 3/2$	79769,24	10,0	20,16	2,01	18,15
		$3/2 \leftarrow 5/2$	79750,56	16,0	20,15	2,05	18,10
		$5/2 \leftarrow 7/2$	79737,21	24,49	20,07	2,71	17,36
		$7/2 \leftarrow 9/2$	79755,90	35,71	19,92	3,72	16,20
1	1	$3/2 \leftarrow 5/2$	106336,96	14,29	18,83	0,48	18,35
		$5/2 \leftarrow 7/2$	106335,09	19,13	18,84	0,44	18,40
		$7/2 \leftarrow 9/2$	106336,06	25,46	18,83	0,48	18,45
		$9/2 \leftarrow 11/2$	106337,93	33,33	18,83	0,57	18,26
2	2	$3/2 \leftarrow 5/2$	106337,39	14,29	19,41	1,88	17,53
		$5/2 \leftarrow 7/2$	106329,91	19,13	19,42	1,74	17,68
		$7/2 \leftarrow 9/2$	106327,29	25,46	19,41	1,90	17,50
		$9/2 \leftarrow 11/2$	106334,77	33,33	19,37	2,23	17,14
3	3	$3/2 \leftarrow 5/2$	106338,11	14,29	20,02	4,20	15,82
		$5/2 \leftarrow 5/2$	106314,75	2,30	20,11	3,74	16,37
		$5/2 \leftarrow 7/2$	106321,29	19,13	20,09	3,87	16,22
		$7/2 \leftarrow 7/2$	106310,39	3,02	20,06	3,98	16,08
		$7/2 \leftarrow 9/2$	106312,69	25,46	20,01	4,25	15,76
		$9/2 \leftarrow 11/2$	106329,50	33,33	19,82	5,01	14,82

В основном в ней приведены данные, относящиеся к наиболее интенсивным СТК, соответствующим правилам отбора ($\Delta F = \Delta J = 1$), и лишь в случае переходов $2, 1 \leftarrow 1, 1$ и $4, 3 \leftarrow 3, 3$ они дополнены результатами для компонент, отвечающих правилам отбора $\Delta J = 1, \Delta F = 0$ и имеющим хотя и значительно меньшую, но все же заметную относительную интенсивность. В первом случае это объясняется тем, что именно для такой компоненты в [2] были выполнены измерения коэффициента уширения и получено значение $\gamma = 15,6$ МГц/торр, а во втором тем, что относящиеся к этому переходу результаты ниже будут использованы для анализа характера трансформации формы его контура давлением.

В шестом столбце табл. 3 приведены значения коэффициентов уширения компонент сверхтонких дублетов, в седьмом значения параметров кроссрелаксации компонент, а в восьмом значения «наблюдаемых» коэффициентов уширения сверхтонких дублетов.

Отметим, что коэффициенты уширения компонент сверхтонких дублетов $J + 1, K \leftarrow J, K$ перехода имеют весьма близкие значения, в то время как различия в значениях наблюдаемых коэффициентов уширения сверхтонких дублетов могут достигать $\sim 10\text{--}12\%$. Эти различия в основном обусловлены различиями в значениях параметров кроссрелаксации компонент сверхтонких дублетов и являются прямым следствием эффектов их столкновительной интерференции.

Сопоставление рассчитанного наблюдаемого коэффициента самоуширения СТК $5/2 \leftarrow 5/2$ перехода $2, 1 \leftarrow 1, 1$ с приведенным выше экспериментальным значением из работы [2] демонстрирует превышение расчета над экспериментом примерно на 22%. Но поскольку это единственный эксперимент, а как следует из табл. 1, в этой работе для СТК других переходов получены самые низкие значения коэффициентов уширения, то сделать окончательные выводы относительно адекватности теории изучаемым физическим явлениям пока не возможно.

С целью выяснения характера трансформации формы контура сверхтонкого мультиплета $J + 1, K \leftarrow J, K$ давлением был рассчитан при разных давлениях собственного газа коэффициент поглощения при переходе $4, 3 \leftarrow 3, 3$. В расчет были включены все СТК данного перехода, приведенные в табл. 3 (что составляет примерно 97,53% от полной интенсивности перехода). Результаты представлены на рис. 2.

Пунктирной линией показан контур этого же перехода в пренебрежении сверхтонким расщеплением при значении наблюдаемого коэффициента уширения $\gamma - \xi = 16,12$ МГц/торр, полученного путем усреднения значений γ и ξ из табл. 3. Видно, что слабые СТК могут наблюдаться лишь при весьма низких давлениях, не превышающих нескольких десятков миллиторр. При давлениях около 0,1 торр доступны наблюдению только наиболее интенсивные СТК. Но уже при давлении около 0,5 торр все сверхтонкие дублеты начинают сливаться, а при давлении около 10 торр образуют единую однородно уширенную линию, имеющую контур, близкий к дисперсионному. Отсюда следует, что исследования самоуширения СТК должны проводиться при давлениях не более 0,1 торр, в то время как для получения информации о коэффициентах самоуширения вращательных переходов в пренебрежении сверхтонким расщеплением давление следует повышать примерно до 10 торр.

Тот факт, что при повышенных давлениях СТК перехода сливаются в единую линию, имеющую контур, близкий к дисперсионному, свидетельствует о правомерности пренебрежения сверхтонким расщеплением при достаточно высоких давлениях уширяющего газа.

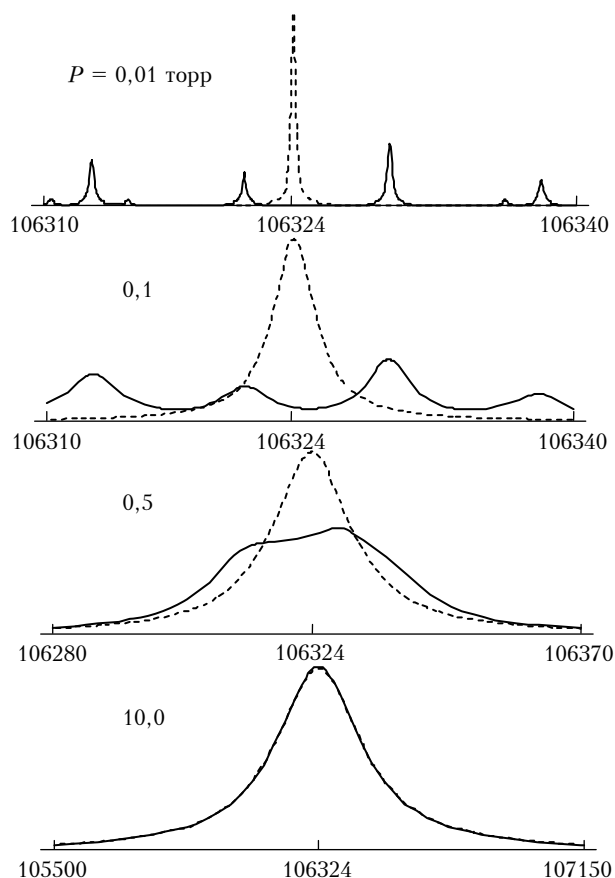


Рис. 2. Характер трансформации формы контура сверхтонкого мультиплета $4, 3 \leftarrow 3, 3 = J, K$ молекулы метилхлорида давлением собственного газа

Заключение

Теория уширения СТК вращательных переходов молекул типа симметричного волчка [1] позволяет с хорошей точностью описывать большинство экспериментальных данных по коэффициентам самоуширения и уширения посторонними газами СТК вращательных переходов молекулы метилхлорида, имеющихся в нашем распоряжении. При этом полностью подтверждается установленный экспериментально [4, 5] факт о близости значений коэффициентов уширения всех СТК вращательного перехода, которые, в свою очередь, близки значению коэффициента уширения данного перехода в пренебрежении сверхтонким расщеплением уровней. Для синглетных переходов коэффициенты уширения всех СТК равны между собой, в то время как для дублетных «наблюдаемые» коэффициенты уширения сверхтонких дублетов могут различаться на $10\text{--}12\%$.

Эти различия обусловлены, прежде всего, различиями в интенсивностях виртуальных переходов между сверхтонкими подуровнями вращательных уровней. Для молекулы метилхлорида, имеющей сравнительно небольшое значение постоянной квадрупольного взаимодействия, центры СТК дублета располагаются в частотном интервале, не превышающем нескольких десятков мегагерц, так что наблюдение

аномалий в трансформации формы контура дублета давлением, связанных со сверхтонкой структурой уровней, возможно лишь при давлениях, не превышающих нескольких сотен миллиторр. На примере трансформации давлением собственного газа формы контура сверхтонких компонент дублета $J, K = 4, 3 \leftarrow 3, 3$ обнаружено, что уже при давлении около 10 торр все компоненты сливаются в единую однородно уширенную линию, имеющую контур, близкий к дисперсионному.

Таким образом, основным препятствием теоретических исследований столкновительного уширения сверхтонких компонент вращательных переходов молекул типа симметрического волчка и, в частности, молекулы метилхлорида является недостаток высокоточных экспериментальных данных, полученных на современной аппаратуре.

1. *Черкасов М.Р.* Эффекты столкновительной интерференции линий в спектрах молекул типа симметрического волчка. III. Уширение вращательных переходов со сверхтонкой структурой // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 107. № 4. С. 586–595.
2. *Roberts J.A., Tung T.K., Lin C.C.* Linewidths of the rotational spectra of symmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. N 9. P. 4046–4049.
3. *MacGillivray W.R.* The measurements of widths and pressure-induced shifts of rotational lines in the microwave region // *J. Phys. B*. 1976. V. 9. N 14. P. 2511–2520.
4. *Bird G.R.* Saturation in the microwave spectrum of methyl chloride // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. N 6. P. 1686.
5. *Roberts J.A., Parsons R.W.* Self and foreign gas broadening of the $J = 0 \rightarrow 1$ line in the rotational spectrum of methyl chloride // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. V. 20. N 2. P. 195–197.
6. *Wensink W.E., Dijkerman H.A., Parsons R.W.* The broadening and shifting of the $J = 0 \rightarrow 1$ line of CH_3Cl by the foreign gases CH_3Br , OCS , and CO_2 // *Phys. Lett. A*. 1974. V. 50. N 5. P. 331–332.
7. *Luijendijk S.C.M.* On the shape of pressure-broadened absorption lines in the microwave region II. Collision-induced width and shift of some rotational absorption lines as a function of temperature // *J. Phys. B*. 1977. V. 10. N 9. P. 1741–1747.
8. *Anderson P.W.* Pressure broadening in the microwave and infrared regions // *Phys. Rev.* 1949. V. 76. N 5. P. 647–658.
9. *Tsao C.J., Curnutte B.* Line-widths of pressure broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1962. V. 2. N 1. P. 41–91.
10. *Черкасов М.Р.* Эффекты столкновительной интерференции линий в спектрах молекул типа симметрического волчка. I. Теория релаксационных параметров формы спектра в ударном приближении // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 6. С. 932–939.
11. *Черкасов М.Р.* Эффекты столкновительной интерференции линий в спектрах молекул типа симметрического волчка. II. Самоуширение и уширение посторонними газами линий вращательных спектров // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 106. № 1. С. 5–13.
12. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз. 1963. 640 с.
13. *Таунс Ч., Шавлов А.* Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1959. 756 с. (*Townes C.H., Schawlow A.L.* Microwave Spectroscopy. McGraw-Hill Publishing Company Ltd. New York – London – Toronto. 1955.)
14. *Nikitin A., Champion J.P.* New ground states constants of $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ from global polyad analysis // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 230. N 2. P. 168–173.
15. *Carocci S., Di Lieto A., Fanis A.Di., Mangussi P., Alanko S., Pietala J.* The molecular constants of $^{12}\text{CH}_3\text{I}$ in the ground and v_6 excited vibrational states // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 191. N 2. P. 368–373.
16. *Papousek D., Hsu Y.C., Chen H.S., Pracna P. et al.* Vibration-rotational interactions in the states $v_2 = 1$ and $v_5 = 1$ of H_3^{12}CF // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 153. N 1–2. P. 145–156.
17. *Devi V.H., Benner D.C., Brown L.R., Miller C.E., Toth R.A.* Line mixing and speed dependence in CO_2 at 6348 cm^{-1} : Positions, intensities, and air- and self-broadening derived with constrained multispectrum analysis // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 242. N 2. P. 90–117.
18. *Karplus R., Sharbaugh A.H.* Second-order Stark effect of methyl chloride // *Phys. Rev.* 1949. V. 75. N 9. P. 889–890; *Ibid.* V. 75. N 10. P. 1449.
19. *Carocci S., Di Lieto A., Tonelli M., Mingussi P.* Measurement of the electric dipole moment of methyl iodide // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 144. N 2. P. 429–442.
20. *Wofsy S.C., Muentner J.J., Klemperer W.* Determination of hyperfine constants and nuclear shielding in methyl fluoride and comparison with other molecules // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. N 5. P. 2014–2020.
21. *Mayer T.W., Rhodes C.K., Haus H.A.* High-resolution line broadening and collisional studies in CO_2 using nonlinear spectroscopic techniques // *Phys. Rev. A*. 1975. V. 12. N 5. P. 1993–2008.

M.R. Cherkasov. Effects of the hyperfine splitting of levels in the pressure broadening of the methyl chloride rotational transitions.

In the frame of the impact approximation features of the methyl chloride isotopes $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ rotational transitions broadening, associated with the hyperfine splitting of levels due to the nuclear quadrupole interaction, are considered. The relaxation parameters are calculated and the values of the broadening coefficients are compared with the experimental data. The character of the doublet transition contour shape transformation by pressure is investigated.