

УДК 539.184

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРОВ ЛАЗЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ АТОМОВ Cl, РАДИКАЛОВ FO И ND₂

© 2000 г. А. И. Чичинин

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 09.06.1999

Выполнен расчет спектров лазерного магнитного резонанса (ЛМР) и указаны самые интенсивные линии для атомов Cl, радикалов FO и ND₂.

1. ВВЕДЕНИЕ

Данная работа может быть полезна тем, кто применяет метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) для кинетических исследований. Для того чтобы иметь максимальную чувствительность, необходимо детально знать спектр ЛМР регистрируемого радикала: на какой линии инфракрасного лазера, в какой поляризации и в каком магнитном поле находится самая интенсивная линия спектра. Заметим, что положения линий спектров ЛМР обычно приведены в спектроскопических работах, но в них нет информации об интенсивностях спектральных линий. Кроме того, многие спектроскопические работы выполнены только в одной поляризации, тогда как самая интенсивная линия может находиться в другой. Расчеты интенсивностей спектров ЛМР для Cl, FO и ND₂ выполнены в настоящей работе.

Для расчета электродипольных переходов в радикале требуется знать матричный элемент дипольного момента для колебательного перехода, d , который обычно неизвестен или известен очень приблизительно. Это несущественное ограничение, во-первых, потому, что интенсивности всех линий пропорциональны d^2 , и после уточнения величины d результаты данной работы легко исправить; во-вторых, для выбора наиболее интенсивного перехода достаточно знать только относительные интенсивности.

2. ОБОЗНАЧЕНИЯ

1. Сечение поглощения доплеровски уширенной спектральной линии ЛМР задается выражением

$$\sigma(B) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{(B - B_0)^2}{\Delta B^2}\right].$$

Введенная здесь ширина линии на высоте e^{-1} задается выражением

$$\Delta B = \frac{v_L \Theta}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{\partial v}{\partial B} \right|^{-1},$$

$$\Theta = \left(\frac{2\pi kT}{Mc^2} \right)^{1/2},$$

где $\partial v / \partial B$ – производная частоты перехода по магнитному полю (другими словами, относительный наклон верхнего и нижнего термов), v_L – частота лазерного излучения, c – скорость света, M – масса радикала, k – постоянная Больцмана и T – температура.

В результате синхронного детектирования в эксперименте наблюдается сигнал, пропорциональный $S(B) = \partial \sigma / \partial B$, при этом коэффициент пересчета величины $S(B)$ в сигнал ЛМР зависит от спектрометра и не зависит от свойств радикала и величины магнитного поля. Здесь подразумевается также, что амплитуда модуляции магнитного поля гораздо меньше величины ΔB . Максимум сигнала ЛМР для одиночной линии достигается при $B_{max} = B_0 \pm \Delta B / \sqrt{2}$, при этом $\sigma(B_{max}) = \exp(-1/2)\sigma_0$, а также

$$S_{max} \equiv S(B_{max}) = \sqrt{2} e^{-1/2} \frac{\sigma_0}{\Delta B}.$$

2. Поляризация лазерного излучения обозначается как $E \perp B$ или $E \parallel B$, что соответствует случаям, когда электрическое поле лазерного излучения перпендикулярно и параллельно магнитному полю электромагнита, соответственно.

Изотопный состав двуокиси углерода, используемой в лазере, обозначается цифрами 26, 36, 28 или 38 перед обозначением лазерного перехода, что означает ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O₂ и ¹³C¹⁸O₂, соответственно.

3. СПЕКТРЫ ЛМР АТОМОВ Cl

Спектры ЛМР атомов хлора на переходе тонкой структуры ${}^2P_{1/2}-{}^2P_{3/2}$ были впервые зарегистрированы в работе [1] на линии $11P(36) {}^{13}C^{16}O_2$ -лазера ($882.28741 \text{ см}^{-1}$). Позже, в работе [2] в спектрах ЛМР наблюдались лэмбовские провалы, что позволило измерить положения линий с большей точностью. Положения спектральных линий и зависимость уровней энергии от магнитного поля приведены в работе [1], уточненные положения наиболее интенсивных линий даны в [2].

Для расчета спектров ЛМР атомов хлора в данной работе использовался гамильтониан, состоящий из операторов тонкого, сверхтонкого и зеемановского взаимодействий:

$$H = ASL + H_{hfs} + H_B, \quad (1)$$

$$H_{hfs} = a\mathbf{I}\mathbf{J} + b^3 \frac{(\mathbf{I}\mathbf{J})^2 + (3/2)\mathbf{I}\mathbf{J} - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (2)$$

$$H_B = \mu_B(g_J\mathbf{J} + g_I\mathbf{I})\mathbf{B}, \quad (3)$$

где \mathbf{L} , \mathbf{S} , $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ – орбитальный, спиновый и суммарный электронные моменты ($L = 1, S = 1/2, J = 1/2, 3/2$); \mathbf{I} – ядерный спин ($I = 3/2$ для обоих изотопов, ${}^{35}\text{Cl}$ и ${}^{37}\text{Cl}$); A – константа спин-орбитального взаимодействия; a, b – константы сверхтонкого взаимодействия; g_J – g -фактор Ланде; g_I – ядерный g -фактор; $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ – магнетон Бора; \mathbf{B} – внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси z . Заметим, что второе слагаемое в выражении (2) равно нулю для верхнего состояния тонкой структуры, $J = 1/2$. В табл. 1 приведены параметры этого гамильтониана.

В отсутствие внешнего магнитного поля гамильтониан диагонален в представлении (F, J, I, M_F) , т.е. $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$. Сверхтонкое расщепление дается выражением

$$E_F = aC/2 + b \frac{(3/4)C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}$$

где

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1).$$

Матрица для оператора H_B в этом представлении содержит недиагональные члены, связывающие элементы с одинаковыми значениями M_F , но с разными значениями F . Явный вид этих матричных элементов приведен в работе [4]. Положения сверхтонких подуровней в присутствии внешнего магнитного поля находятся в результате решения секулярного уравнения, которое получается после построения матрицы Гамильтона. Для состояний ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ матрицы блочно-диагональны и имеют размер 16×16 и 8×8 , соответственно. Оператор H_B связывает также состояния с раз-

личными J , но этим взаимодействием мы пренебрегаем. Зная поведение сверхтонких подуровней в магнитном поле, можно найти резонансные значения магнитного поля B_0 , соответствующие магнитнодипольным переходам. Авторы двух предыдущих работ [1, 2] ограничились этим вычислением.

Электродипольные переходы ${}^2P_{3/2}-{}^2P_{1/2}$ запрещены, но разрешены магнитно-дипольные. Электроквадрупольными переходами мы пренебрегаем, потому что они на 5 порядков слабее магнитно-дипольных. Для магнитно-дипольных переходов сечение поглощения в максимуме спектральной линии дается выражением

$$\sigma_0 = \frac{8\pi^3 c_i \Delta n}{hc\Theta} |\langle f | \mu_B(L_{z,x} + g_e S_{z,x}) | i \rangle|^2, \quad (4)$$

$$\Delta n = [1 - (3/2)\exp(-h\nu_{s0}/kT)]/16, \quad (5)$$

где $f \equiv \langle F', J', I, M'_F |$, $i \equiv |F, J, I, M_F\rangle$, Δn – населенность нижнего подуровня, c_i – распространенность данного изотопа, g_e – g -фактор свободного электрона ($g_e = 2.00232$), h – постоянная Планка. Здесь и везде дальше штрихами обозначено конечное, верхнее по энергии состояние. Индексы “ z ” и “ x ” соответствуют поляризациям $E \perp B$ и $E \parallel B$. Поскольку все матричные элементы вида $\langle J', M'_J | J_{z,x} | J, M_J \rangle$ равны нулю, то выражение $L_{z,x} + g_e S_{z,x}$ можно заменить на $(g_e - 1)S_{z,x}$. Учтем также, что $S_z = S_0$ и $S_x = (S_{-1} - S_1)/\sqrt{2}$, где S_q ($q = 0, \pm 1$) – сферические компоненты оператора спина. Используя теорему Вигнера–Эккарта и правила преобразования редуци-

Таблица 1. Параметры атомов Cl (2P_J)

	${}^{35}\text{Cl}$	${}^{37}\text{Cl}$	Ссылка
$a({}^2P_{1/2})$, МГц	1037.209(14)	863.39(6)	[3]
$a({}^2P_{3/2})$, МГц	205.04687(3)	170.68637(3)	[3, 4]
$b({}^2P_{3/2})$, МГц	54.87290(6)	43.24524(6)	[3, 4]
$g_J({}^2P_{1/2})$	0.6656619(16)	0.665659(7)	[3]
$g_J({}^2P_{3/2})$	1.3339275(30)	1.3339275(30)	[3]
ν_{s0} , см^{-1} ^{a)}	882.35283(23)	882.35367(23)	[2]
$\nu_{s0} - \nu_L$, МГц	1958(4)	1983(4)	[2]
$g_I \cdot 10^4$	2.9843	2.4841	[5]
c_i ^{b)}	0.758	0.242	[5]

^{a)} Спин-орбитальное расщепление Cl (${}^2P_{1/2}-{}^2P_{3/2}$) без учета сверхтонкого взаимодействия.

^{b)} Природное соотношение между изотопами.

рованных матричных элементов, находим общее выражение для матричных элементов оператора S :

$$\langle f|S_q|i\rangle = (-1)^{M_F} \left[\frac{4(2F+1)(2F'+1)}{3} \right]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_F & q & M_F \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1 & 3/2 \\ F & 3/2 & F' \end{Bmatrix}. \quad (6)$$

С помощью выражений (4), (6) находим сечения поглощения, которые представлены в табл. 2. Спектры ЛМР атомов хлора в обеих поляризациях приведены в работах [1, 2]. Сильнейшие сигналы ЛМР наблюдаются в поляризации $E \parallel B$ в поле $B_0 = 1.006$ кГц: $S_{max} = 3.01 \cdot 10^{-20}$ см²/Гц, а в поляризации $E \perp B$ в поле $B_0 = 4.278$ кГц $S_{max} = 0.83 \cdot 10^{-20}$ см²/Гц. Следует заметить, что параллельная ($E \parallel B$) поляризация вряд ли выгоднее перпендикулярной ($E \perp B$), потому что рекордная чувствительность достигнута для очень узкой линии, $\Delta B \approx 14$ Гс. Мы обычно используем модуляцию магнитного поля, размах которой составляет ≈ 60 Гс, а для такой модуляции чувствительности в обеих поляризациях различаются несущественно.

4. СПЕКТРЫ ЛМР РАДИКАЛОВ FO

Спектры ЛМР радикалов FO в поляризации $E \perp B$ в диапазоне 1025–1043 см⁻¹ впервые зарегистрированы в работе [6]. Позднее спектры в поляризации $E \parallel B$ были зарегистрированы в нашей работе [7], в которой также был дан полный расчет спектров ЛМР, включая интенсивности спектральных линий. К сожалению, в расчете была ошибка (недиагональная матрица считалась диагональной), из-за которой некоторые сечения были вычислены неправильно. Ошибка максимальна для P -переходов в радикале (в разы) и минимальна для Q -переходов (несколько процентов).

Подробности вычислений опубликованы в работах [6, 7] и поэтому в данной работе дается только конечный результат. В расчете использован матричный элемент дипольного момента перехода, вычисленный квантово-химически в [8], $d = 0.104$ Д. Полученная в данной работе информация о наиболее интенсивных спектральных линиях ($S_{max} > 10^{-23}$ см²/кГц) дана в табл. 3. Как уже отмечено раньше [7], спектры в поляризации $E \perp B$ на порядки сильнее спектров в поляризации $E \parallel B$, что связано с приблизительным правилом отбора $\Delta M_I = 0$. Сильнейший сигнал ЛМР наблюдается на линии, состоящей из трех переходов: $-0.5 \leftarrow -1.5$, $0.5 \leftarrow -0.5$, $1.5 \leftarrow 0.5$ ($M'_J \leftarrow M_J$), принадлежащих переходу $Q(1.5)$, $M_I = -0.5$, линия $9P(34)$ ¹²C¹⁶O₂-лазера. Сечение поглощения в максимумах ЛМР сигнала (0.947 и 1.002 КГц) равно 2.28 ·

· 10⁻¹⁸ см². Вид наиболее интенсивного спектра ЛМР представлен на рис. 1 работы [7].

5. СПЕКТРЫ ЛМР РАДИКАЛОВ ND₂

Спектры ЛМР радикалов ND₂ в поляризации $E \perp B$ в диапазоне 999–1108 см⁻¹, соответствующие колебательному переходу (0,1,0) ← (0,0,0), впервые зарегистрированы на 37 лазерных линиях в работе [9]. Позднее некоторые спектры в поляризации $E \parallel B$ были зарегистрированы в нашей работе [10], в которой также было измерено сечение поглощения одного перехода в одном из спектров ЛМР. Исходя из этого сечения, мы рассчитали матричный элемент дипольного момента для колебательного перехода, $d = 0.056 \pm 0.02$ Д. Это сделало возможным вычисление сечений поглощения для всех спектров ЛМР радикалов ND₂.

Радикал ND₂ является асимметричным волчком, вращательные уровни которого характеризуются квантовыми числами N и T ($T \equiv K_a - K_c$), где N – вращательный момент молекулы без учета спина. Спин-вращательное взаимодействие приводит к расщеплению вращательных уровней, компоненты спин-дублета характеризуются числами $J = N + 1/2$ и $J = N - 1/2$, ($J = N + S$). Вращательные постоянные радикала гораздо больше этих спин-вращательных расщеплений (случай Гунда b).

Расчеты выполнены по методу, предложенному в работе Хауджена [11]. Главное упрощение Хауджена состоит в том, что спин-вращательное взаимодействие вводится не в виде тензора, а в виде $H_{sr} = \gamma NS$, где γ – постоянная. Мы предполагаем, что использование упрощения Хауджена ухудшает точность вычисления сечений незначительно: во-первых, положения спин-вращательных подуровней нами не вычисляются, а берутся из подробных расчетов работы [9]; во-вторых, о точности наших расчетов косвенно свидетельствует хорошее согласие вычисленных в данной работе положений переходов ЛМР с измеренными экспериментально.

Вращательные волновые функции асимметричного волчка имеют вид

$$|N, T, M\rangle = \sum_K a_K D_{K,M}^N,$$

где a_K – действительные коэффициенты, нормированные на единицу; волновые функции симметричного волчка обозначены через $D_{K,M}^N$. Эти коэффициенты вычислялись стандартным образом: путем нахождения собственных векторов гамильтониана асимметричного волчка в базисе функций $D_{K,M}^N$. С учетом спина и магнитного поля

Таблица 2. Расчетные параметры спектров ЛМР атомов Cl

³⁵ Cl					³⁷ Cl				
F, M_F	$F', M_{F'}$	$B_0^a), \text{кГц}$	$\Delta B, \text{Гц}$	$\sigma_0^b)$	$dB^c), \text{Гц}$	$B_0, \text{кГц}$	$\Delta B, \text{Гц}$	σ_0	$dB, \text{Гц}$
$E \parallel B, \Delta M_F = 0$									
3, 1	1, 1	0.1290	19.4	0.0362		0.2752	13.3	0.0213	
3, 0	1, 0	0.2699	23.2	0.2266		0.4024	13.4	0.0550	
2, 1	1, 1	0.5394	23.9	0.0935		0.7119	24.6	0.0584	
2, 0	1, 0	0.6655	30.2	0.4590		0.8757	28.9	0.1969	
3, -1	1, -1	0.9461	41.7	1.6050		1.1839	33.5	0.4606	
3, 2	2, 2	1.0887	14.6	0.1244		1.0600	14.1	0.0302	
3, 1	2, 1	1.1351	14.0	0.1579		1.0927	13.6	0.0382	
3, 0	2, 0	1.1683	13.1	0.1065		1.1121	12.8	0.0258	
3, -1	2, -1	3.5142	59.1	4.567	0.8	3.5706	60.9	1.543	
2, 0	2, 0	4.2367	64.2	4.767	3.3	4.2184	64.3	1.580	
2, 1	2, 1	4.9042	67.8	4.874	3.9	4.8079	66.4	1.605	
2, 2	2, 2	5.5738	70.9	4.944	2.2	5.3907	69.0	1.623	
$E \perp B, \Delta M_F = \pm 1$									
3, 2	1, 1	0.0842	14.3	0.0169		0.2106	12.1	0.03622	
3, 1	1, 0	0.1484	21.1	0.0663		0.3023	14.0	0.1245	
3, 0	1, 1	0.2304	23.4	0.0052		0.3682	13.0	0.00056	
3, 0	1, -1	0.3183	22.6	0.4719	-0.3	0.4459	14.1	0.4097	-0.9
2, 2	1, 1	0.5203	23.8	1.452	-0.3	0.6914	24.2	0.4385	0.6
2, 0	1, 1	0.5586	24.9	0.0051		0.7415	25.7	0.00092	
2, 1	1, 0	0.6375	28.5	1.436		0.8366	28.0	0.4116	
3, -1	1, 0	0.7133	36.7	0.0143		0.9439	30.0	0.00168	
2, 0	1, -1	0.8524	38.5	1.064		1.0968	33.4	0.3194	
3, 3	2, 2	0.9684	14.3	3.713	-1.4	0.9576	13.9	1.2189	0.8
3, 2	2, 1	1.0135	13.9	3.384	-0.5	0.9905	13.5	1.1200	-0.5
3, 1	2, 0	1.0500	13.2	2.934		1.0137	12.9	0.9819	
3, 0	2, -1	1.0691	12.1	2.147	-1.1	1.0188	11.9	0.7380	-0.9
3, 1	2, 2	1.2168	14.6	0.0004		1.1670	14.1	0.00009	
3, 0	2, 1	1.2599	13.9	0.0005		1.1961	13.5	0.00009	
3, -1	2, -2	2.0497	24.1	1.226	0.4	1.9610	23.4	0.4035	7.3
2, 0	2, -1	3.3026	57.5	0.0920		3.3825	59.9	0.01953	
2, 1	2, 0	4.0667	63.5	0.0342		4.0693	63.6	0.00843	
3, -1	2, 0	4.4743	64.9	0.0023		4.4203	64.3	0.00054	
2, 2	2, 1	4.7791	67.6	0.0108		4.6971	66.7	0.00288	
2, 0	2, 1	5.0893	68.4	0.0023		4.9664	67.2	0.00055	
2, 1	2, 2	5.7074	71.6	0.0013		5.5072	69.2	0.00032	

a) Величины B_0 рассчитаны в данной работе.

b) Сечение поглощения, рассчитанное по формуле (4), 10^{-19} см^2 .

c) $dB \equiv V_{0exp} - B_0, \text{Гц}$; экспериментальные значения V_{0exp} взяты из [2].

Таблица 3. Максимальные интенсивности в спектрах ЛМР радикалов FO

Линия CO ₂ -лазера ^{a)}	Переход в радикале			B ₀ , кГц	ΔB, Гс	σ ₀ ^{b)}	S _{max} ^{c)}
	J	M _J	M _I				
26 P(34) 1033.487999 ★ ⊥	Q(1.5)	-0.5 ← -1.5	-0.5 ← -0.5	0.963	35.5	120	8.40 ^{d)}
		0.5 ← -0.5	-0.5 ← -0.5	0.972	35.2	163	
		1.5 ← 0.5	-0.5 ← -0.5	0.990	34.5	127	
36 R(22) 1033.630806 ★ ⊥	Q(1.5)	0.5 ← -0.5	0.5 ← 0.5	4.539	34.5	165	4.102 ^{e)}
38 R(8) 1032.910232 ★ ⊥	Q(1.5)	-0.5 ← 0.5	0.5 ← 0.5	14.347	35.0	164.9	4.041 ^{e)}
38 R(8) 1039.074229 ⊥	R(1.5)	0.5 ← -0.5	0.5 ← 0.5	14.336	36.7	34.7	0.811 ^{e)}
26 P(34) 1033.487999 ★ ⊥	Q(2.5)	0.5 ← -0.5	0.5 ← 0.5	5.930	78.4	66.9	0.732 ^{e)}
36 R(14) 1028.511931 ⊥	P(2.5)	0.5 ← -0.5	0.5 ← 0.5	12.224	65.3	44.8	0.588 ^{e)}
36 R(10) 1025.778270 ⊥	P(3.5)	-1.5 ← -0.5	0.5 ← 0.5	13.403	58.9	23.0	0.335 ^{e)}
38 R(24) 1042.517640 ★ ⊥	R(3.5)	-0.5 ← 0.5	0.5 ← 0.5	9.542	163.7	54.8	0.287 ^{e)}
26 R(34) 1033.487999 ★ ⊥	Q(1.5)	0.5 ← -0.5	-0.5 ← 0.5	0.723	41.1	12.8	0.267
36 R(22) 1033.630806	Q(1.5)	0.5 ← -0.5	-0.5 ← 0.5	4.620	34.6	0.444	0.011
26 P(34) 1033.487999	Q(2.5)	0.5 ← -0.5	-0.5 ← 0.5	5.998	78.9	0.102	0.0011
38 R(8) 1032.910232	Q(1.5)	-0.5 ← 0.5	0.5 ← -0.5	14.419	34.9	0.047	0.0011

a) Изотопная модификация, переход, частота и поляризация CO₂-лазера. Звездочками отмечены случаи, для которых в работах [6, 7] есть экспериментальные спектры.

b) Сечение поглощения, 10⁻²⁰ см².

c) Максимальный сигнал ЛМР, 10⁻²⁰ см²/Гц.

d) Величина S_{max} рассчитана для линии, состоящей из трех переходов.

e) Переходы с M_I = -1/2 имеют почти такую же интенсивность.

волновые функции можно представить в виде

$$|N, T, M_J, p = 1\rangle = \sum_K a_K [\cos\theta\Psi_\alpha + \sin\theta\Psi_\beta],$$

$$|N, T, M_J, p = -1\rangle = \sum_K a_K [-\sin\theta\Psi_\alpha + \cos\theta\Psi_\beta],$$

где индекс "p" принимает значения 1 и -1 для верхнего и нижнего по энергии состояния с данным M_J, соответственно, и

$$\Psi_\alpha = |S, -1/2\rangle D_{K, M_J+1/2}^N,$$

$$\Psi_\beta = |S, 1/2\rangle D_{K, M_J-1/2}^N,$$

где |S, M_S⟩ – спиновые состояния, а величина θ определяется соотношением

$$\operatorname{ctg}\theta = \frac{\gamma M_J + g_e \mu_B B}{\gamma [(N + 1/2)^2 - M_J^2]^{1/2}}.$$

Вычисления сечения поглощения для колебательно-вращательного зеемановского перехода |N', T', M_J, p'⟩ ← |N, T, M_J, p⟩ проводились по формуле

$$\sigma_0 = \frac{8\pi^3 \Delta n d^2 S}{3hc\Theta} \left[\frac{3I}{(2N+1)} \right],$$

$$S = (2N+1) \left| \sum_{K, K'} a_K a_{K'} C_{NK10}^{NK'} \right|^2,$$

$$I = \frac{(2N+1)}{4(2N'+1)} [(1 + p \cos 2\theta)(1 + p' \cos 2\theta') \times \\ \times (C_{NM^*1\Delta M}^{NM^*})^2 + (1 - p \cos 2\theta) \times \\ \times (1 - p' \cos 2\theta')(C_{NM^01\Delta M}^{NM^0})^2 + \\ + 2pp' \sin 2\theta \sin 2\theta' (C_{NM^*1\Delta M}^{NM^*})(C_{NM^01\Delta M}^{NM^0})],$$

$$\Delta n = f_{ns} \frac{\exp(-E_{NT}/kT)}{2Z_{rot}} [1 - 2 \exp(-h\nu_2/kT)];$$

здесь M* ≡ M_J + 1/2, M⁰ ≡ M_J - 1/2 и ΔM = M_J - M_J, S – интенсивность вращательного перехода [12]; I – интенсивность перехода, введенная Хаудженом; Δn – вероятность найти радикал в состоянии |N, T, M_J, p⟩; f_{ns} – множитель, учитывающий ядерную статистику (равный 1/3 и 2/3, когда K_a + K_c четно и нечетно, соответственно); Z_{rot} и E_{NT} – вращательные статистическая сумма и энергия; ν₂ – частота деформационного колебания (0, 1, 0); C_{xxxx}^{xx} – коэффициенты Клебша–Гордана. Для проверки пра-

Таблица 4. Максимальные интенсивности в спектрах ЛМР радикалов ND₂

Линия CO ₂ -лазера ^{a)}	Переход в радикале			B ₀ , кГц	dB ^{b)} , Гс	ΔB, Гс	σ ₀ ^{c)}	S _{max}
	N _{K_aK_c}	J	M _J					
28 R(24) 1099.46468	1 ₀₁ ← 1 ₁₀	R(0.5)	0.5 ← 0.5	2.439		23.0	4.171	15.56
28 P(24) 1065.75633	1 ₁₀ ← 2 ₂₁	P(2.5)	1.5 ← 1.5	4.496		23.2	2.756	10.19
26 R(14) 1074.64649	3 ₂₁ ← 3 ₃₀	Q(2.5)	2.5 ← 2.5	2.526		79.9	6.987	7.503
28 P(14) 1073.57886	4 ₁₄ ← 4 ₂₃	R(3.5)	3.5 ← 3.5	2.456		26.5	2.013	6.518
28 P(28) 1062.49464	1 ₁₁ ← 2 ₂₀	Q(1.5)	1.5 ← 1.5	0.258		25.8	1.958	6.496
28 R(24) 1099.46468 ⊥	1 ₀₁ ← 1 ₁₀	R(0.5)	-0.5 ← 0.5	2.365	-28	23.1	1.741	6.453
28 R(20) 1097.15065 ⊥	2 ₀₂ ← 2 ₁₁	Q(2.5)	2.5 ← 1.5	0.986	-50	31.5	1.841	5.014
26 R(26) 1082.29624 ⊥	2 ₁₂ ← 2 ₂₁	R(1.5)	2.5 ← 1.5	1.366	22	33.9	1.491	3.770
28 R(20) 1097.15065	2 ₀₂ ← 2 ₁₁	P(2.5)	-1.5 ← -1.5	0.105		29.3	1.123	3.291
26 R(14) 1074.64649 ★ ⊥	3 ₂₁ ← 3 ₃₀	Q(2.5)	0.5 ← 1.5	1.351	15	83.9	3.094	3.165
26 R(28) 1083.47878 ⊥	3 ₂₂ ← 4 ₁₃	P(4.5)	2.5 ← 3.5	1.241	76	52.3	1.531	2.513
26 R(4) 1067.53911	3 ₀₃ ← 4 ₁₄	Q(3.5)	-3.5 ← -3.5	0.187		21.5	0.618	2.467
26 R(20) 1078.59064	3 ₁₃ ← 3 ₂₂	R(2.5)	2.5 ← 2.5	1.148		111.6	2.824	2.171
26 R(28) 1083.47878	3 ₂₂ ← 4 ₁₃	P(4.5)	1.5 ← 1.5	0.968		72.5	1.784	2.112
26 R(12) 1073.27848 ★ ⊥	3 ₁₃ ← 4 ₀₄	PP(4.5) ^{e)}	2.5 ← 3.5	1.053	-18	26.5	0.609	1.972
26 P(28) 1039.36931	2 ₂₁ ← 3 ₃₀	Q(2.5)	-2.5 ← -2.5	5.326		20.2	0.360	1.531
28 P(28) 1062.49464 ⊥	1 ₁₁ ← 2 ₂₀	Q(1.5)	1.5 ← 0.5	0.354	-4	36.7	0.651	1.522
26 P(12) 1053.92350	5 ₄₁ ← 5 ₅₀	Q(5.5)	4.5 ← 4.5	8.244		137.4	2.318	1.445
26 R(22) 1079.85226 ⊥	5 ₂₃ ← 5 ₃₂	R(4.5)	5.5 ← 4.5	2.228	-1	31.8	0.520	1.405
26 R(4) 1067.53911 ⊥	3 ₀₃ ← 4 ₁₄	R(3.5)	1.5 ← 2.5	0.810	17	27.1	0.399	1.266

^{a)} Изотопная модификация, переход, частота и поляризация CO₂-лазера. Звездочками отмечены случаи, для которых в работе [9] есть экспериментальные спектры.

^{b)} dB ≡ B_{набл} - B_{орасч}.

^{c)} Сечения поглощения, 10⁻²⁰ см².

^{d)} Максимальный сигнал ЛМР, 10⁻²² см²/Гц.

^{e)} PP(J) означает, J' - J = -2.

вильности вычислений использовались также следующие правила сумм:

$$\sum_{M_J, M_J', p, p'} I = 2(2N + 1)/3,$$

$$\sum_{T, T', N} S = (2N + 1),$$

$$\sum_{N, N', T, T', M_J, M_J', p, p'} \sigma_0 = \frac{8\pi^3 d^2}{3hc\Theta}.$$

В табл. 4 приведены 20 лазерных линий, на которых находятся наиболее интенсивные переходы в радикалах ND₂. Важно отметить, что наиболее интенсивные переходы встречаются в параллельной поляризации (E || B) и значит никогда не наблюдались экспериментально.

Это объясняется тем, что специалисты в области спектроскопии предпочитают информативную

перпендикулярную поляризацию (E ⊥ B), потому что в ней правило отбора ΔM_J = ±1 дает примерно вдвое больше переходов, чем в параллельной поляризации (для которой ΔM_J = 0). Но поскольку сумма интенсивностей в обеих поляризациях примерно одинакова, то в перпендикулярной поляризации переходы в среднем вдвое слабее, чем в параллельной. Это означает, что для нахождения наиболее сильного спектра необходимо в первую очередь перебрать, экспериментально или теоретически, параллельные переходы, что и сделано в настоящей работе.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 97-03-33649а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dagenais M., Johns J.W.C., McKellar A.R.W. // Canad. J. Phys. 1976. V. 54. P. 1438.

2. Браун В.Р., Красноперов Л.Н., Панфилов В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. С. 719.
3. Uslu K.A., Kode R.F., Harvey J.S.M. // Canad. J. Phys. 1974. V. 52. P. 2135.
4. Davis L., Jr., Feld B.T., Zabel C.W., Zacharias J.R. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 1076.
5. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: АтомИздат, 1980.
6. McKellar A.R.W. // Can. J. Phys. 1979. V. 57. P.2106.
7. Chichinin A.I., Krasnoperov L.N. // Chem. Phys. 1990. V. 143. P. 281.
8. Langhoff S.R., Bauschlicher Ch.W., Jr., Partidge H. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 102. P. 292.
9. Hills G.W., Mckellar A.R.W. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3330.
10. Chichinin A.I., Krasnoperov L.N. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 115. P. 343.
11. Hougen J.T. // J. Mol. Spectr. 1975. V. 54. P. 447.
12. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.