

Российская академия наук
Институт прикладной физики

2009

А. Ф. Крупнов

МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Издание второе,
дополненное и переработанное

Нижний Новгород

УДК 535
ББК 22.344.5
К84

Издано по решению Редакционно-издательского совета
Института прикладной физики РАН

Крупнов, А. Ф.

Микроволновая спектроскопия / А. Ф. Крупнов.— Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2009.— 83 с.

ISBN

Эта книга должна служить введением в весьма обширную область микроволновой спектроскопии, в которой впервые для изучения атомов и молекул были применены когерентные радиофизические методы. На основе микроволновой спектроскопии были разработаны квантовые стандарты частоты, которые определяют сейчас секунду и метр, созданы мазеры и квантовая электроника, открыты по микроволновым спектральным линиям молекулы в космическом пространстве. С помощью этих же линий осуществляется дистанционное зондирование атмосферы Земли с метеорологических спутников для предсказания погоды и изменений климата. Микроволновыми спектроскопическими методами были проведены многие ключевые физические опыты, такие как опыт Лэмба, положивший начало квантовой электродинамике, и т.д.

Книга рассчитана на студентов и начинающих исследователей в области микроволновой спектроскопии.

УДК
ББК

© Андрей Федорович Крупнов, 2009
© ИПФ РАН

ISBN 978-5-8048-0062-9

Оглавление

Предисловие.....	5
ВОЗНИКНОВЕНИЕ.....	8
НЕМНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЙ.....	12
КАК ЭТО ДЕЛАЕТСЯ.....	18
Штарковский спектрометр	19
Спектрометр РАД.....	20
Видеоспектрометр с ЛОВ, синтезатором и гелиевым болометром	24
Пучковый спектрометр.....	26
Резонаторные спектрометры.....	31
Микроволновые спектрометры для радиоастрономии.....	36
МОЛЕКУЛА И АТОМ ГЛАЗАМИ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	40
Молекула.....	40
Атом.....	54
НЕСКОЛЬКО ВАЖНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ	59
Мегагерц, килогерц, герц, миллигерц...	
Лучше всего свободный неподвижный атом.....	59
Мазеры	69
Атмосферная спектроскопия.....	74
Межзвездные молекулы	75
СПЕКТРОСКОПИИ НЕТ КОНЦА.....	79
Литература	81
Приложение	83

Предисловие

Более двадцати лет назад, в 1985 году, в издательстве «Знание», в научно-популярной серии по физике, вышла моя книжка «Микроволновая спектроскопия». Своим появлением она была обязана Николаю Геннадьевичу Басову, академику, лауреату Ленинской и Нобелевской премий, который являлся также и председателем Всесоюзного общества «Знание». Наверное, по стечению обстоятельств — Н. Г. Басов сам начинал с микроволновой спектроскопии, а в 1980 году группе работников, в которую входил и я, была присуждена Государственная премия СССР «За создание субмиллиметровой спектроскопии на основе ламп обратной волны» — Н. Г. Басов обратился ко мне с предложением написать такую книжку. Книжка, как и упомянутая спектроскопия, оказалась живучей и выдержала много ксероксных «переизданий» для введения в эту область исследований студентов.

Сейчас микроволновая спектроскопия «вышла в космос», о чем с надеждой писалось в 1985 году. Метеорологические спутники наблюдают микроволновые спектральные линии в земной атмосфере и дают постоянное глобальное распределение температурных полей, влажности, примесных газов в атмосфере и многое другое. Спутники сделались рабочим инструментом предсказания погоды и изменений климата. Молекулярная радиоастрономия тоже преобразилась, когда стало возможным исследовать миллиметровую и субмиллиметровую области длин волн со спутников и космических станций, недоступные наблюдениям с Земли из-за поглощения в атмосфере. Число обнаруженных в космосе молекул давно перевалило за сотню. Исследования межзвездных молекул выполняются со спутников и высотных самолетов. Прецизионные измерения частот микроволновых линий позволяют определять скорости движения облаков межзвездного газа с точностью до одного метра в секунду.

На Земле тоже произошло много интересного. Микроволновые стандарты частоты шагнули в следующий порядок — абсолютная точность цезиевого стандарта вышла уже за 10^{-15} . Но еще больше — до 10^{-18} — выросла точность относительных измерений частоты.

Здесь помощь пришла с неожиданной стороны — из короткоимпульсных, фемтосекундных лазеров. Лазеры, генерирующие последовательность фемтосекундных импульсов, создают «гребенку» сфазированных частот, простирающуюся от микроволнового до оптического диапазона. Появилась точнейшая измерительная линейка.

Микроволновые стандарты частоты тоже «смотрят в космос»: чтобы удерживать облачко атомов цезия на Земле, приходится бороться с силой тяготения, т. е. либо возмущать атомы поддерживающим полем, либо в свободном их падении использовать только метры — доли секунды их свободного от притяжения Земли существования. Естественный перенос этих стандартов в условия невесомости, где ожидается стабильность выше 10^{-16} , вообще-то уже должен был состояться на Международной космической станции, но помешала заминка с американскими членками.

Спектроскописты научились «управлять неуправляемым» — спонтанным излучением атомов. Получили развитие лабораторные микроволновые спектрометры, среди которых следует отметить всевозможные разновидности резонаторных спектрометров, работающих как в частотной, так и во временной областях. Некоторые из них работают и при атмосферном давлении, что было невозможно в «старой» микроволновой спектроскопии. Но не изменились физические основы как молекулярных спектров, так и спектральной аппаратуры.

Столь много новых методов, объектов исследований, результатов и применений сделали область почти необъятной. Классическая книга Ч. Таунса «Микроволновая спектроскопия» 1954 года продолжает оставаться руководством к действию, но, разумеется, не включает новейших результатов. Более новая (тоже классическая!) книга В. Горди, Р. Л. Кука «Микроволновые молекулярные спектры» 1984 года насчитывает 1000 страниц (!) и все же, по необходимости конечности объема, не включает методики спектроскопии. Сейчас она не покрывает полностью и все классы исследуемых спектров. А микроволновая спектроскопия живет, привлекает новых исследователей, которые и сделали ее необъятной.

Главная цель нашей книги — помочь человеку составить представление об области и (если захочет в ней работать) — скорее добраться до переднего края науки, встать в ряд с другими исследователями. Хочется дать основные сведения по возможно более широ-

кой области, чтобы исследователь не замыкался внутри по необходимости узкого круга текущих исследований. А для методов и явлений стараться указать ту самую главную простоту, на которых они работают. Ведь все главное всегда просто. Кстати, поэтому полезно читать статьи первооткрывателей, которые понимали суть дела просто и ясно. А подробности можно найти в массе книг и статей, и тогда будет легче в них отделить главное. Интересных вещей появилось очень много. Но сейчас изменился и мир, и входящие в науку исследователи. Появился Интернет, и найти можно почти все, только умей спросить. Мы приведем некоторые ссылки на обзоры и полезные сайты в Интернете. Время летит, и к выходу этой книги, возможно, некоторые ссылки устареют, а сайты пропадут. Найдутся новые, если знать, что ищешь. К тому же ни в книгах, ни в Интернете не найти ответа на то новое, над чем исследователь работает сейчас. Помощь найти можно, а думать надо самому. Практика показывает, что некоторые идеи мучают несколько лет, прежде чем находится решение. Зато как интересно его найти! Опыт прошедших лет доказал, что запасы нового в природе не убывают.

ВОЗНИКОВЕНИЕ

При слове «спектроскопия» даже человеку, не связанному с физикой, вспоминаются школьные опыты — пламя с крупинкой соли, стеклянные призмы, труба, в которой на темном фоне видны желтые линии натрия... Микроволновая спектроскопия внешне выглядит иначе. Атомы и молекулы в ней возбуждаются не пламенем, а излучением радиогенераторов, невидимое глазу микроволновое излучение воспринимается специальными приемниками, спектр атомов и молекул не наблюдается глазом, а записывается в компьютере в зависимости от частоты излучения радиогенератора, заменившей шкалу длин волн в традиционной оптической спектроскопии.

Что же в микроволновой спектроскопии общего с той спектроскопией, которая возникла 100 лет назад в опытах Р. Бунзена и Г. Р. Кирхгофа, и что в ней особенного, выделившего ее в отдельную область? Что изучает микроволновая спектроскопия и каковы ее основные результаты?

Краткому рассказу обо всем этом и посвящена эта книга, а пока скажем только, что все мы живем по «атомной» секунде, определяющейся как 9 192 631 770,0 периода электромагнитных колебаний, соответствующих переходу сверхтонкой структуры атома цезия-133, который наблюдается с помощью микроволнового спектрометра; что первым из обилия окружающих нас сегодня и в жизни, и в литературе мазеров и лазеров был микроволновый мазер; что первую из более чем сотни сложных молекул, обнаруженных в космическом пространстве и изменивших наше представление о нем, открыли, как и большинство последующих, по их микроволновым линиям спектра; что решающим толчком при создании квантовой электродинамики было обнаружение лэмбовского сдвига уровней атомов водорода, измеренного методами микроволновой спектроскопии...

Такая разносторонность — хороший признак фундаментальности области, и поэтому знакомство с ней, как нам кажется, может стать полезным для достаточно широкого круга специалистов. Кто знает, каким будет следующее применение микроволновой спектроскопии? На какие мысли натолкнет знакомство с кругом ее идей и методов?

Рассказ о микроволновой спектроскопии начнем с ее возникновения. Семьдесят пять лет назад, в 1934 году, двое американских ученых, К. Клитон и Н. Вильямс, готовили необычный для того времени спектроскопический опыт. Источником излучения в нем служила особая, новая радиолампа — магнетрон, которая давала излучение в той области спектра, в которой его не могли дать привычные спектроскопические источники, на самой короткой в то время радиоволне — около 1,25 см. Фотографию их установки можно увидеть в обзоре «Мечи на орала» [10]. К. Клитон и Н. Вильямс собирались исследовать особое движение в молекуле аммиака — инверсию.

Молекула аммиака NH_3 , ставшая со временем классическим объектом изучения микроволновой спектроскопии, по своему строению напоминает пирамидку с тремя атомами Н в основании, расположенными в вершинах равностороннего треугольника, и атомом N в вершине. Атом N может находиться по одну или по другую сторону от плоскости, в которой расположены атомы Н. Эти две конфигурации непрерывно переходят друг в друга — атом азота туннелирует через потенциальный барьер в плоскости атомов Н. Это движение и называется инверсией.

Начиная с 20-х годов, с триумфа квантовой механики, становились понятными все более сложные молекулярные спектры, называвшиеся ранее просто полосатыми из-за их сложности и обилия спектральных линий. В числе прочих молекул исследовался и аммиак. При наблюдении его инфракрасного спектра линии аммиака оказались раздвоенными: на колебательное и вращательное движения молекулы наложилось еще одно, более медленное движение. Оно было необычным, и после ряда проб его отождествили с инверсией молекулы, происходящей благодаря туннельному эффекту. К. Клитон и Н. Вильямс наблюдали это «медленное» движение, инверсионный спектр аммиака (наполнявшего большой резиновый баллон) на длине волны около 1,25 см и о результатах эксперимента сообщили в журнале «Physical Review». А затем этот результат был забыт на 10 лет — до 1944 года.

В 1944 году еще шла война. Лучшие научные кадры многих стран были брошены на решение военных проблем. Наверное, многие слышали о «Манхэттенском проекте» — комплексе работ по созданию атомной бомбы в США. Менее известно, что на разработку радиолокационной техники только в США было затрачено 2,5 млрд. долларов, на «Манхэттенский проект» — 2 млрд.

Одним из главных путей усовершенствования радиолокаторов стало укорочение рабочей длины волны. Более короткая длина волны означала большую направленность луча, большее разрешение, т. е. лучшее видение деталей цели, наконец, более компактные антенны. Рабочая длина волны радиолокаторов времен Второй мировой войны стремительно укорачивалась от метров до дециметров, до десяти сантиметров, трех сантиметров...

В 1944 году в Лаборатории излучений Массачусетского технологического института на берегу Чарлз-Ривер близ Бостона (США) испытывался новый, еще более коротковолновый локатор с рабочей длиной волны около 1,2—1,3 см. Передатчик был установлен на здании за рекой, а на другом берегу, в здании института, располагался приемник, с помощью которого велись систематические наблюдения за условиями распространения сигнала.

С первых же дней обнаружился повторяющийся загадочный факт — сигнал пропадал на некоторое время каждое утро, а потом восстанавливался как ни в чем не бывало. Решили загадку внимательный техник, заметивший совпадение исчезновений сигнала с ежедневным прохождением по реке между передатчиком и приемником городской баржи с нечистотами, и памятливый научный работник, связавший облако несомненного аммиачного запаха, сопутствующего барже, с работой К. Клитона и Н. Вильямса о поглощении радиоволн этой длины волны парами аммиака.

Эта история, описанная в воспоминаниях одного из основателей микроволновой спектроскопии профессора В. Горди, явилась «первым звонком», привлекшим внимание исследователей к практической спектроскопии газов в микроволновой области. «Вторым звонком», игнорировать который было уже невозможно, оказалась странная зависимость дальности действия того же злополучного радиолокатора от погоды — она менялась с изменением влажности так сильно, что ни о каком серьезном его применении не могло быть и речи. Оказалось, что вблизи рабочей частоты локатора находилась спектральная линия поглощения паров воды с центром на длине волны 1,35 см. Пары воды — постоянной компоненты атмосферы — и ослепляли радар.

«Выбор этой длины волны был ошибкой, — сказал профессор Б. Вилсон, — это была одна из самых плодотворных ошибок». Созданная для военных техника перешла в руки ученых.

Практическая потребность в изучении законов поглощения радиоволн молекулами атмосферных газов была очевидной. Но для того чтобы новая область спектроскопии привлекла внимание ученых широкого круга специальностей, должно было произойти еще одно событие. Ученые снизили давление исследуемых газов по сравнению с атмосферным в десять — сто тысяч раз. И увидели чудо: спектральные линии из расплывчатых и широких холмов превратились в узкие и четкие пики, нисколько не потеряв в интенсивности! Как будто картинку навели на резкость, и в ней появилось столько неизвестных и заманчивых деталей, суливших познание новых тайн строения молекул, сколько не было ни в одной из изученных областей спектроскопии. Высокая разрешающая способность — так называлось это новое свойство микроволновой спектроскопии — была обусловлена особенностями как диапазона частот, так и используемой техники. Невозможно было удержаться и не попытаться проникнуть в этот мир. И начиная с 1946 года на страницы научных журналов хлынул поток публикаций в новой области физики — микроволновой спектроскопии атомов и молекул.

Ученые нашей страны опирались на прочные традиции. Еще в 1911 году великий русский физик Петр Николаевич Лебедев, намечая планы опытных исследований в области электромагнитных волн, говорил: «...можно ожидать, что спектроскопия в области волн Герца явится мощным оружием химического анализа сложных соединений, т. е. сыграет для химических соединений и смесей ту же роль, которую спектральный анализ сыграл для элементарного химического анализа...» [25. С. 336—337].

В послевоенные годы в Физическом институте АН СССР, названном именем П. Н. Лебедева, двое советских ученых — известные академики Н. Г. Басов и А. М. Прохоров, — прияя из действующей армии, положили начало советским работам по микроволновой спектроскопии и создали параллельно с американским физиком, тоже спектропистом, Ч. Таунсом первый микроволновый мазер.

Такова краткая история возникновения микроволновой спектроскопии. Чтобы сделать следующий шаг, вернемся несколько назад и повторим некоторые определения, которые могут понадобиться нам в дальнейшем.

НЕМНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Спектроскопия в широком смысле слова — это наука, исследующая взаимодействие излучения с веществом. Обычно подразумевается также, что исследуется зависимость силы этого взаимодействия от частоты излучения v или от длины волны излучения λ , например зависимость степени поглощения веществом проходящего через него излучения от частоты этого излучения, и что в этой зависимости есть острые пики — спектральные линии, характерные для этого вещества.

Излучение может сильно поглощаться веществом, когда энергия его кванта hv равняется разности энергий двух энергетических уровней вещества W_1 и W_2 :

$$W_2 - W_1 = hv. \quad (1)$$

Таким образом, по спектру того или иного вещества можно определить систему его энергетических уровней, характеризующую связи в веществе, и исследовать его строение; и наоборот, находя в спектре неизвестного вещества знакомые линии, можно судить о его составе, сделать его спектральный анализ. Это две главные стороны любой спектроскопии.

Микроволновая спектроскопия исследует спектры атомов и молекул в области частот примерно от 10^9 до 10^{12} Гц (от 1 ГГц до 1 ТГц), что соответствует длинам волн от 30 до 0,03 см. С низкочастотной стороны к этой области примыкают «обычные» радиоволны, а с высокочастотной — инфракрасные, точнее, так называемые дальние инфракрасные волны. С недавних пор излучение с частотами порядка 10^{12} Гц называют терагерцовыми или даже звучно «Т-лучи».

Узкие спектральные линии наблюдаются в микроволновой спектроскопии в разреженных газах. В обычном для микроволновой спектроскопии интервале давлений от 0,001 до 1 мм рт. ст. время соударения молекул много меньше времени между соударениями; большую часть времени молекулы можно считать свободными, а соударения влияют только на уширение и сдвиг спектральных ли-

ний. Спектр газа в этих условиях соответствует спектру индивидуальных молекул или атомов и представляет собой ряд весьма узких линий, разделенных ясными промежутками (относительная ширина, т. е. ширина линии, поделенная на ее частоту, может быть порядка 10^{-6}).

На рис. 1 приведены записи участка микроволновых спектров молекул сернистого газа SO_2 и аммиака NH_3 . Спектральные линии NH_3 соответствуют уже упоминавшемуся инверсионному и инверсионно-вращательному движению. Однако на этом рисунке приведены не линии основного состояния молекулы аммиака, наблюдавшиеся Клитоном и Вильямсом, а намного более высокочастотные линии возбужденного состояния этой молекулы, ставшие доступными для наблюдения только в 1970-е годы. Спектральные же линии SO_2 соответствуют квантованному вращательному движению этой молекулы.

Видом вращательного спектра молекул займемся несколько позже, а сейчас отметим только, что вращательное движение — это движение свободной молекулы; в твердых телах и жидкостях это движение подавлено, заторможено сильной связью молекулы с соседями. Поэтому для получения узких линий вращательных спектров молекул необходимо иметь исследуемое вещество в виде разреженного газа.

Вращательные спектры молекул являются главным объектом исследования микроволновой спектроскопии, извлекающей из них сведения о строении и структуре молекул, углах и длинах связей между атомами, внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях, электрических и магнитных свойствах молекул. Спектров атомов, значительно менее многочисленных, мы также коснемся отдельно, они соответствуют в основном либо изменению ориентации магнитных моментов электрона и атомного ядра (спектры сверхтонкой структуры атомов), либо переходам между высоковозбужденными состояниями атомов (ридберговские спектры атомов).

Сейчас же отметим главное отличие методов микроволновой спектроскопии от спектроскопических методов, применявшихся до ее появления.

Для наблюдения и исследования спектров молекул и атомов микроволновая спектроскопия использует когерентные радиофизические методы.

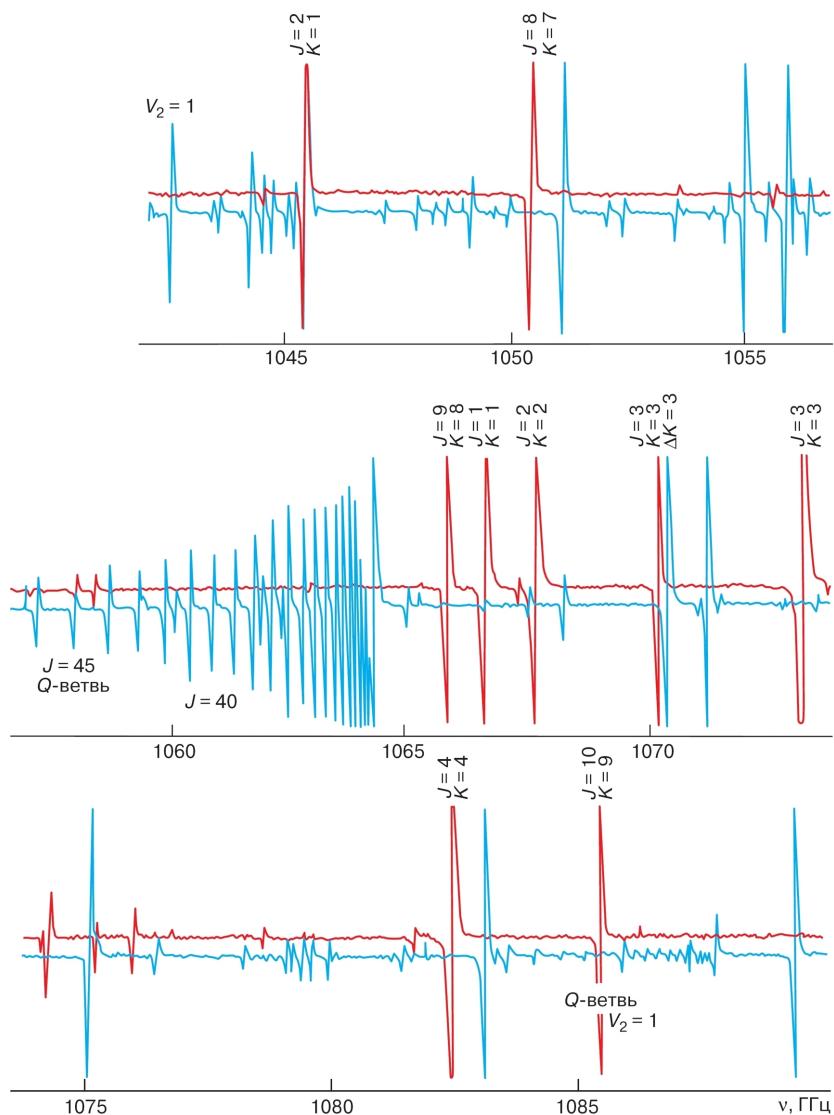


Рис. 1. Практическая запись микроволновых спектров аммиака NH_3 (верхняя линия) и сернистого газа SO_2 (нижняя линия). Шкала частот в гигагерцах, линии при частотной модуляции источника излучения записаны в форме производной от профиля поглощения линии в газе. Запись двух спектров одновременно достигалась просто помещением двух ячеек на пути луча

15

Вместо применявшимся до ее появления некогерентных источников излучения с широким сплошным спектром, таких как пламя, раскаленное тело, электрическая дуга, энергия которых «размазана» по большой области частот, микроволновая спектроскопия стала использовать в качестве источников излучения радиогенераторы, в которых энергия излучения сосредоточена на одной частоте, а эта частота при желании может быть легко перестроена.

Используя такой тонкий инструмент, можно возбуждать каждый раз только одно определенное движение молекулы и исследовать ее спектр с невиданной ранее чувствительностью и точностью. Прибегая к житейскому сравнению, можно сказать, что если молекула с ее набором узких спектральных линий напоминает рояль с множеством струн, то переход от исследования ее спектра с помощью некогерентных методов к исследованиям с когерентными источниками соответствует переходу от игры на рояле в боксерских перчатках к общепринятому способу. Микроволновая спектроскопия первой применила когерентные методы, и это было одной из главных причин ее успехов.

Когерентность излучения, большая спектральная плотность мощности, высокая точность управления частотой радиогенераторов и когерентные методы приема и обработки сигналов позволили с большей чувствительностью и точностью исследовать спектральные линии молекул и атомов. Можно сказать, что спектры атомов и молекул, наблюдающиеся в газах при малых давлениях, созданные самой природой и, в общем-то, практически неизменные, и узкие интенсивные спектры излучения радиогенераторов, плавно и точно изменяющиеся по частоте и мощности по воле экспериментатора, оказались прекрасными партнерами. Типичные микроволновые спектрометры отмечают величину интенсивности спектральной линии, измеряющуюся коэффициентом поглощения, до 10^{-10} см^{-1} , а величина точности определения положения линии по шкале частот в относительных единицах составляет 10^{-8} . Поясним эти цифры.

Если излучение распространяется в какой-либо среде с поглощением, то его интенсивность убывает за счет поглощения с расстоянием по известному закону:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L), \quad (2)$$

где I_0 — исходная интенсивность излучения, I — интенсивность после прохождения расстояния L , α — коэффициент поглощения в

16

единицах обратной длины, например в см^{-1} . Тогда показатель степени, как и должно быть, величина безразмерная, и это произведение называется оптической толщиной.

Когда αL возрастает до единицы, I падает примерно в 3 раза (точнее, в $e = 2,71$ раза). Если же $\alpha L \ll 1$, что для линий поглощения в микроволновой спектроскопии бывает почти всегда, то формула (2) записывается очень просто:

$$I = I_0(1 - \alpha L)$$

или

$$\Delta I = I_0 - I = \alpha L I_0, \quad (3)$$

и смысл α также становится очень простым: это доля мощности, поглощаемая средой на единице пути.

Чувствительность по коэффициенту поглощения $\alpha_{\min} = 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, приведенная выше, означает, что микроволновые спектрометры обнаруживают линию поглощения, «съедающую» на 1 см пути лишь одну десятимиллиардную долю мощности излучения. Если бы поглощение в этой линии было единственной причиной затухания излучения, то мощность излучения уменьшилась бы в 3 раза на пути длиной 10^{10} см , т. е. 100 000 км!

Реально во всех устройствах излучение затухает значительно быстрее, и как спектроскописты ухитряются выделять поглощение, обусловленное молекулами (и несущее информацию о них) из прочих видов поглощения, мы рассмотрим в одном из следующих разделов.

Впрочем, линии поглощения не всегда так слабы: в субмиллиметровом диапазоне попадаются линии и с коэффициентом поглощения примерно 1 см^{-1} .

Точность измерения частот спектральных линий, равную в относительных единицах 10^{-8} , можно проиллюстрировать следующим образом: если бы мы захотели нанести частоты линий на шкалу длиной в метр с такой точностью, нам пришлось бы отсчитывать расстояния с точностью 10^{-2} мкм — всего сто атомов укладывалось бы на малом делении этой шкалы. Поэтому, кстати, в микроволновой спектроскопии вместе с обычной картиной спектра приводят и таблицы частот линий. Это тоже своеобразие микроволновой спектроскопии, и именно благодаря ей частота стала наиболее точно измеримой физической величиной. Практически такая точность достига-

ется стабилизацией частоты источника излучения по (чаще всего) квантовому стандарту частоты. Поскольку спектральные линии могут быть расположены на любой частоте, нужна система переноса стабильности квантового (или кварцевого) стандарта на любую нужную частоту источника излучения. Такие устройства получили название синтезаторов частоты. Они содержат много весьма остроумных находок — например, системы фазовой автоподстройки частоты, принципиально не имеющие частотной ошибки, и многое другое. Мы не можем в маленькой книжке входить в (весьма интересные!) подробности, приводя в конце ссылки на литературу и сайты, в частности, сайт нашего отдела¹⁾. Для дальнейшего нам достаточно знать, что такие синтезаторы частоты существуют и охватывают весь диапазон микроволновых источников излучения, в настоящее время превышающий 10^{12} Гц или 1 ТГц.

Точность 10^{-8} — средняя, с такой точностью измеряется положение почти любой спектральной линии в любой точке диапазона. Лучшие сейчас эталоны частоты (квантовые стандарты) представляют собой не что иное, как микроволновые спектрометры всего на одну специально выбранную спектральную линию. Абсолютная точность измерения и воспроизведения частот этих линий может быть еще на 7 порядков выше и достигает в настоящее время 10^{-15} . Относительная стабильность лучше еще на порядок, превышая 10^{-16} . Трудно представить себе такие точности. Для эталона длины она соответствовала бы тому, что длина стокилометровой (или тысячекилометровой) линейки измерена с точностью до одного атома и не меняется ни на один атом!

От эталона частоты нетрудно перейти к эталону времени — нужно только условиться, сколько колебаний нужно отсчитывать для получения интервала времени в 1 с. Сейчас, как мы уже упоминали, секунда определена как 9 192 631 770 периодов колебания, соответствующего переходу сверхтонкой структуры атома цезия-133. Переходя от единицы времени к единице длины, недавно определили метр как расстояние, которое свет проходит за $1/299 792 458$ с. Метр потерял статус первичной единицы!

Так высокая точность измерения и воспроизведения частот микроволновых спектральных линий становится основой и для многих других точных физических и технических измерений. Как достигаются такие параметры, мы расскажем в следующих разделах.

КАК ЭТО ДЕЛАЕТСЯ

Различные типы микроволновых спектрометров объединяет лишь использование перестраиваемых по частоте радиогенераторов. Все остальные детали — поглощающие ячейки, модуляторы, приемники — меняются столь разительным образом, что классическим стало сравнение спектрометра с детским конструктором. Перечислим лишь несколько приемных устройств микроволновых спектрометров: приемник излучения, микрофон, счетчик частиц, счетчик γ -квантов и т. д. и т. п.

Описать все это многообразие очень трудно. Мы расскажем здесь только о нескольких наиболее типичных лабораторных спектрометрах и о «космическом спектрометре», применяющемся для наблюдения линий межзвездных молекул и атомов. Два первых из описываемых лабораторных спектрометров, кстати, иллюстрируют и две принципиальные возможности регистрации взаимодействия излучения с веществом — по изменению характеристик либо излучения, либо вещества: спектрометр Штарка регистрирует изменение мощности излучения при прохождении его через исследуемое вещество, спектрометр с акустическим детектором — изменение температуры газа, поглощающего излучение.

Простейший микроволновый спектрометр мог бы состоять из генератора микроволнового излучения, поглощающей ячейки с исследуемым газом, через которую пропускается излучение, и микроволнового приемника мощности излучения, прошедшего через поглощающую ячейку. Изменяя частоту генератора и записывая выходной сигнал приемника в зависимости от частоты, можно было бы увидеть на некоторых частотах уменьшение принимаемой мощности и заключить, что на этих частотах находятся линии поглощения газа.

Но спектрометр с такой простой схемой имеет очень малую чувствительность и годится практически только для самых сильных линий. Дело в том, что даже в отсутствие газа величина сигнала приемника от частоты излучения будет непостоянной из-за несовершенства аппаратуры: от частоты зависит мощность генератора, характеристики пропускания тракта, чувствительность приемника. Особен-

но досаждает интерференция — эхо многократных отражений мощности излучения от концов ячейки и других элементов высокочастотного тракта: на разных частотах эта отраженная мощность то складывается с проходящей, то вычитается из нее в зависимости от фазы сигналов. В результате очень малое поглощение от линий, измеряющееся тысячными и миллионными долями процента, нужно увидеть на фоне, скажем, 50-процентных изменений мощности, обусловленных другими причинами.

Штарковский спектрометр

Для выделения сигнала от линий поглощения молекул профессор Б. Вилсон в 1947 году предложил использовать эффект Штарка. Эффектом Штарка называется действие электрического поля на заряды в молекулах и атомах, приводящее к изменению энергии атомных и молекулярных уровней и, следовательно, к изменению частот наблюдавшихся спектральных линий.

Идея профессора Б. Вилсона состояла в том, чтобы управлять частотой линий поглощения молекул и таким образом выделять только ту часть суммарного поглощения в ячейке, которая обусловлена этими линиями. Созданный им спектрометр получил название штарковского. Принципиальная схема его приведена на рис. 2. От описанного выше простейшего спектрометра он отличается тем, что на исследуемый газ в поглощающей ячейке с помощью электродов воздействует большое переменное электрическое поле так называемой штарковской модуляции с частотой 30—100 кГц, а после приемника излучения включен избирательный усилитель, также настроенный на эту частоту.

Если частота источника излучения не совпадает с частотой спектральной линии, то на выходе приемника нет составляющей с частотой штарковской модуляции, и на выходе избирательного усилителя сигнал отсутствует. Если же частота излучения источника совпадает с частотой спектральной линии, то на выходе приемника появляется составляющая с частотой штарковской модуляции, потому что поглощение, обусловленное спектральной линией газа, то появляется (при нулевом штарковском поле), то пропадает (когда поле велико). В этом случае на выходе избирательного усилителя появится сигнал, свидетельствующий о наличии спектральной линии исследуемого газа.

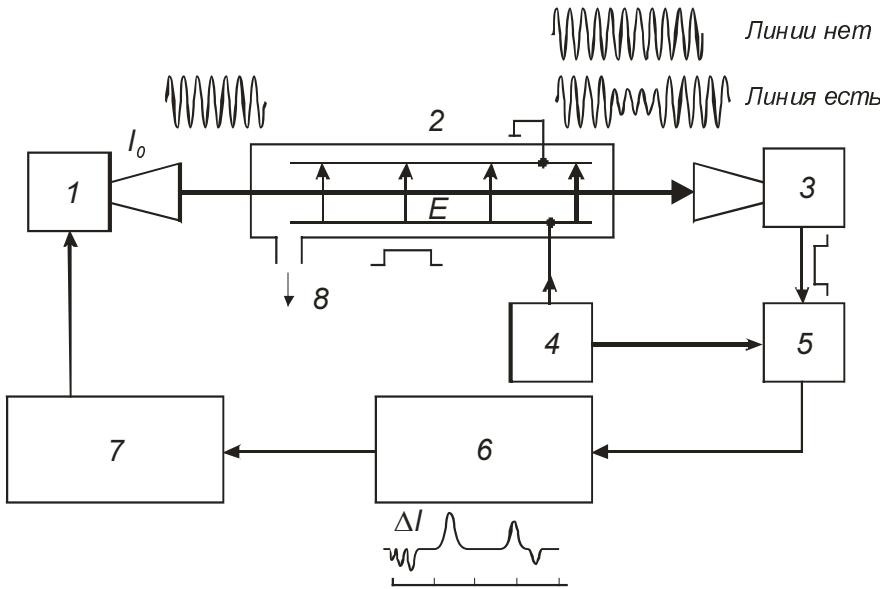


Рис. 2. Блок-схема штарковского микроволнового спектрометра: 1 — источник излучения; 2 — поглощающая газовая ячейка; 3 — приемник излучения; 4 — штарковский модулятор; 5 — усилитель; 6 — компьютер, управляющий частотой источника излучения и записывающий спектр газа; 7 — система управления частотой излучения источника; 8 — к вакуумной системе напуска и откачки газа

Мы опустим пока недостатки, свойственные описанному спектрометру, как и всякому творению рук человеческих, и отметим главное — он позволил увеличить чувствительность в тысячи раз и впервые приблизил практическую чувствительность к предельной, рассчитанной для этого типа спектрометров. Штарковский спектрометр позволил получить большинство данных о первой тысяче молекул, которая была исследована методами микроволновой спектроскопии.

Спектрометр РАД

Для исследования более коротковолновой части спектра, соответствующей миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам длин волн, успешно применяется спектрометр другого типа, регист-

рирующий спектральные линии по изменению характеристик самого исследуемого газа. Этот спектрометр с широкодиапазонными источниками излучения и акустическим детектором и старше и моложе штарковского. Звучание поглощающего газа при облучении его некогерентным прерывистым светом еще в 1881 году наблюдал изобретатель телефона А. Белл, а новые возможности спектрометра с акустическим детектированием поглощения в газе и когерентными перестраиваемыми источниками излучения были продемонстрированы только в 1970 году в СССР и на год позже — в США.

Схематически спектрометр с лампами обратной волны (ЛОВ) и акустическим детектором изображен на рис. 3. Принцип его действия весьма прост. Излучение радиогенератора — лампы обратной волны (ЛОВ) — пронизывает наполненную газом ячейку, в которую помещен чувствительный микрофон. Если частота излучения не совпадает с частотами линий поглощения газов, то излучение свободно проходит сквозь ячейку, и параметры газа не изменяются от воздействия проходящего излучения.

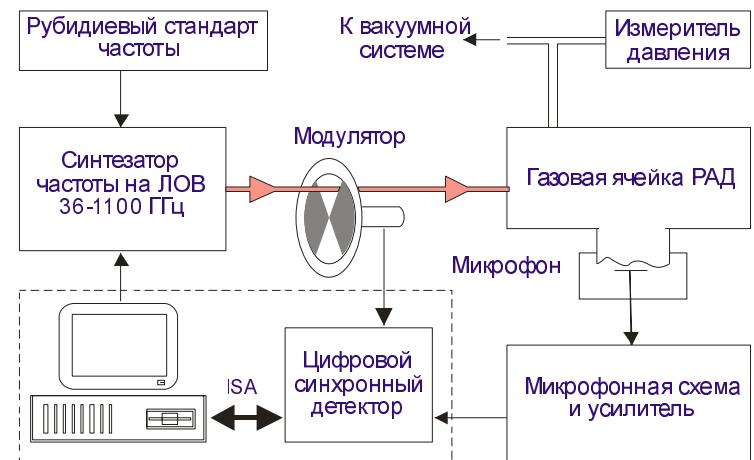


Рис. 3. Схема спектрометра РАД: источник излучения — синтезатор частоты на основе ламп обратной волны (ЛОВ) в диапазоне от 36 до 1100 ГГц, поглощающая ячейка, заполненная исследуемым газом и снабженная микрофоном в боковом плече, механический амплитудный модулятор (может применяться и частотная модуляция ЛОВ, тогда механический модулятор не нужен), микрофон с микрофонной схемой и усилителем и цифровой синхронный детектор

Если же частоты излучения генератора и линии поглощения газа совпадают, газ поглощает мощность, нагревается, расширяется и толкает мембрану микрофона, который регистрирует наличие линии поглощения в газе на этой частоте. Для удобства частота источника излучения медленно сканируется по диапазону и модулируется с частотой в несколько сот герц, так что вблизи частоты линии поглощения газ начинает звучать с частотой модуляции. Этот сигнал усиливается избирательным усилителем, синхронно детектируется и записывается. Образцы записей субмиллиметровых спектров с помощью спектрометра РАД приведены на рис. 1 и 4. При методе частотной модуляции спектральные линии записываются в виде производной профиля линии поглощения в газе (см. рис. 1). При амплитудной модуляции записывается профиль линии поглощения (рис. 4).

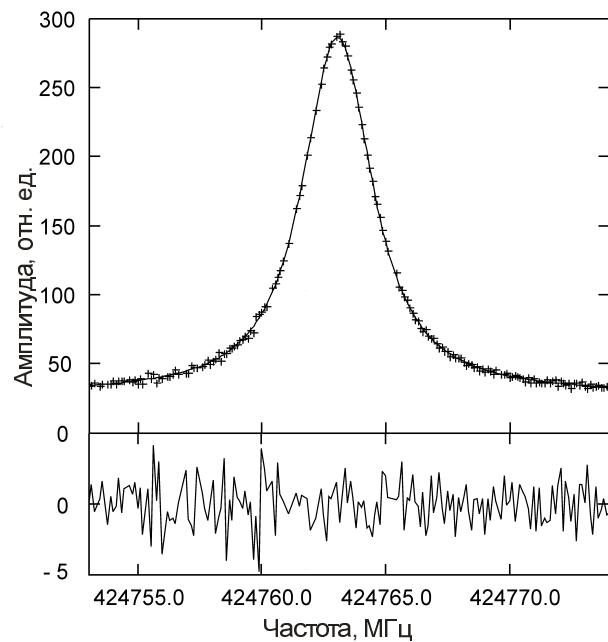


Рис. 4. Образец практической записи вращательной линии неполярной молекулы кислорода O_2 у частоты 424,7 ГГц с помощью спектрометра РАД при амплитудной модуляции. Экспериментальные точки показаны крестиками (+), линия — описание профилем Фойгта, внизу — невязка описания ($\times 10$). Для наблюдения очень чувствительных к магнитному полю спектров O_2 применялась магнитная экранировка ячейки РАД.

Приемником в спектрометре с акустическим детектором является, в сущности, сам исследуемый газ. Его не надо подстраивать, на него практически не влияют упоминавшиеся ранее интерференционные помехи, запись сигнала производится действительно от нулевого уровня — как уже говорилось, вне линий поглощения газ прозрачен и не чувствует проходящего излучения.

Спектрометр с лампами обратной волны и акустическим детектором позволил значительно увеличить объем информации о спектрах молекул. Как будет показано ниже, большая и наиболее интенсивная часть вращательных спектров молекул располагается в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Эта интересная для спектроскопистов область была ранее так трудна для эксперимента, что получила даже название субмиллиметрового спектроскопического провала. Вот этот провал и был перекрыт созданием простого спектрометра РАД с акустическим детектором и ЛОВ.

Создание советскими учеными и инженерами примененных в спектрометре с акустическим детектором источников излучения — ламп обратной волны миллиметрового и субмиллиметрового диапазона — само по себе явилось ярким событием в радиотехнике и физике. Обратимся опять к П. Н. Лебедеву, в начале века наметившему программу спектроскопических исследований. Он писал, в частности, что «...современная физика не может довольствоваться этим колossalным интервалом известных уже электромагнитных волн; дело в том, что, переходя к волнам $\lambda = 1$ мм, мы попадаем в область волн, соответствующих уже молекулярным колебаниям материи; но для всестороннего исследования свойств материи нам необходимо пользоваться еще меньшими колебаниями. Термовое лучеиспускание ... не может давать лучей $\lambda > 0,1$ мм; для получения колебаний, заключающихся между $\lambda = 3$ мм и $\lambda = 0,1$ мм, нам необходимо найти новый источник. <...> Сейчас мы не имеем возможности предвидеть, как удастся разрешить это затруднение; во всяком случае тут встречаются значительные затруднения, и способ получения еще более коротких волн будет очень крупным шагом вперед в области экспериментальной физики» [26. С. 222—223].

Как видим, П. Н. Лебедев даже точно указал диапазон, получивший позднее название субмиллиметрового! Задача получения когерентного и перестраиваемого по частоте излучения достаточной мощности в субмиллиметровом диапазоне полностью не решена и

сейчас, много десятков лет спустя после того, как была высказана приведенная выше мысль П. Н. Лебедева. Одним из существенных шагов вперед в разрешении этой проблемы и явились созданные в 1960-е годы под руководством профессора М. Б. Голанта лампы обратной волны, перекрывающие почти весь субмиллиметровый диапазон. Им и сейчас нет равных. Применительно к нуждам спектроскопии эти лампы замечательны еще и весьма широким диапазоном перестройки частоты. Они успешно применялись для спектроскопии твердых тел, жидкостей и газов и сделали доступными для исследований спектры многих новых веществ.

Чувствительность спектрометра с акустическим детектором может быть значительно увеличена за счет применения мощных источников излучения для увеличения мощности излучения, поглощенной газом. Такие опыты проводились с генераторами типа мазеров на циклотронном резонансе (гиротронами), также разработанными советскими учеными под руководством академика А. В. Гапонова-Грехова и успешно применяющимися в других областях науки и техники.

Видеоспектрометр с ЛОВ, синтезатором частоты и гелиевым болометром

С развитием цифровой техники — от источника излучения в виде синтезатора частоты до записи сигнала в компьютере — стало возможным более широкое применение «простой» схемы видеоспектрометра, в которой избавление от аппаратурных зависимостей сигнала на приемнике от частоты достигается, во-первых, использованием различия между узкими спектральными линиями газа и более плавными зависимостями от частоты аппаратурной функции и, во-вторых, вычитанием из записи спектра ячейки с образцом спектра пустой ячейки (рис. 5).

Несмотря на то что такой подход сужает область рабочих давлений исследуемого газа (нужны узкие линии!), он дает, с другой стороны, возможность применить малошумящий болометрический приемник излучения, охлажденный до температуры жидкого гелия (4 К). Уменьшение температуры приемника от комнатной (300 К) до 4 К в 70 раз уменьшает тепловые шумы приемника

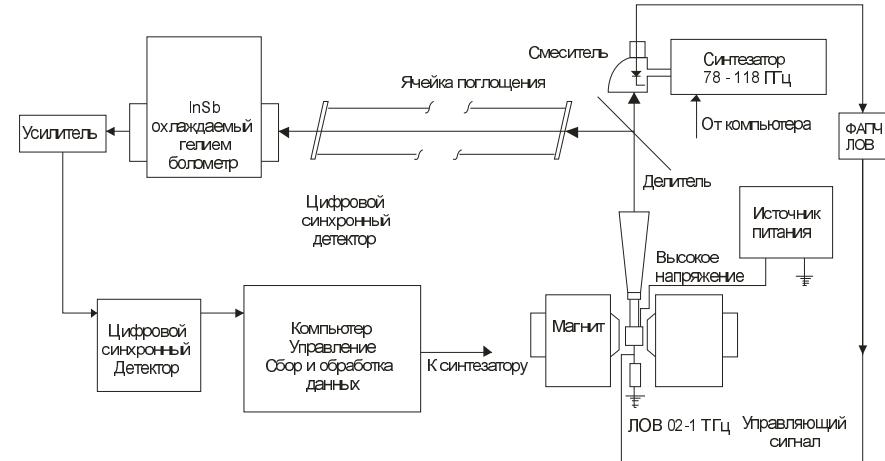


Рис. 5. Блок-схема видеоспектрометра с ЛОВ, синтезатором частоты и InSb-болометром, работающим при гелиевых температурах. Более подробно показана схема стабилизации частоты ЛОВ схемой фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ).

На записи спектра (рис. 6), полученной с помощью такого спектрометра, можно видеть сравнение разрешающей силы микроволнового спектрометра с разрешающей силой одного из лучших спектрометров Фурье с некогерентным источником излучения, славящихся своей широкодиапазонностью. Применение ЛОВ позволило получить достаточно широкую запись спектра газа с тем, чтобы «впрямую» сравнить ее с записью фурье-спектрометра.

Разрешающую силу описанного спектрометра можно повысить до субдоплеровской, применив один из видов нелинейной спектроскопии — спектроскопию по провалу насыщения, провалу Лэмба. Здесь мы не будем входить в детальное описание этого метода, скажем только, что нужно создать еще одну волну, бегущую навстречу волне источника, отразив после прохождения ячейки часть излучения обратно. Тогда при достаточной мощности излучения (и при достаточно малом давлении) на центрах наблюдающихся линий появятся узкие провалы, позволяющие более точно измерять частоты центров спектральных линий. Эти провалы обусловлены тем, что из всех хаотически движущихся молекул в газе есть только одна группа молекул, которая может одновременно взаимодействовать и с пря-

мой, и с обратной волной излучения. Это молекулы, у которых проекция скорости на направление излучения равна нулю, и нулю же равняется доплер-эффект первого порядка. Они формируют центр доплеровской линии, и они первыми насыщаются, так как взаимодействуют с удвоенным полем излучения.

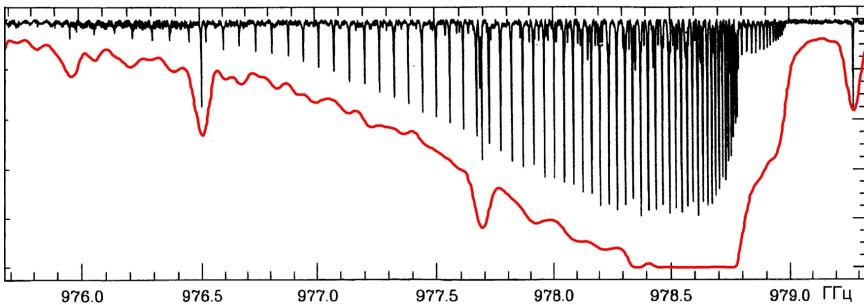


Рис. 6. Запись участка спектра молекулы HSSH вблизи частоты 1 ТГц, полученная с помощью видеоспектрометра с ЛОВ и InSb-болометром (верхняя кривая) и с помощью фурье-спектрометра Bruker с некогерентным источником излучения (нижняя кривая). Сравните: разрешение фурье-спектрометра ограничено аппаратной функцией, разрешение видеоспектрометра ограничено доплеровской шириной линий. Каждая микроволновая линия может быть растянута до масштаба линии на рис. 4.

Пучковый спектрометр

Следующий важный тип микроволновых спектрометров — классический пучковый спектрометр. В нем используется движущийся в вакууме молекулярный пучок. Схема пучкового спектрометра представлена на рис. 7. В постоянно откачиваемую до глубокого вакуума большую камеру из находящейся в ней малой камеры с исследуемым газом — источника пучка — поступает небольшое количество молекул. Вакуум в большой камере поддерживается столь высоким, что влетевшие молекулы могут пролететь всю камеру длиной порядка метра и не столкнуться ни с одной молекулой.

На противоположном конце большой камеры помещается приемник, отмечающий все попавшие в него молекулы. Принцип действия пучкового спектрометра заключается в том, что в нем молекулы в разных квантовых состояниях направляются по разным траектори-

ям, а квантовым состоянием молекулы экспериментатор управляет с помощью микроволнового излучения. При этом число N попавших в приемник молекул и, следовательно, выходной сигнал приемника будут зависеть от того, совпадает ли частота микроволнового излучения с частотой линии поглощения газа или нет. Изменяя частоту излучения, по отклику приемника можно записать весь спектр поглощения газа.

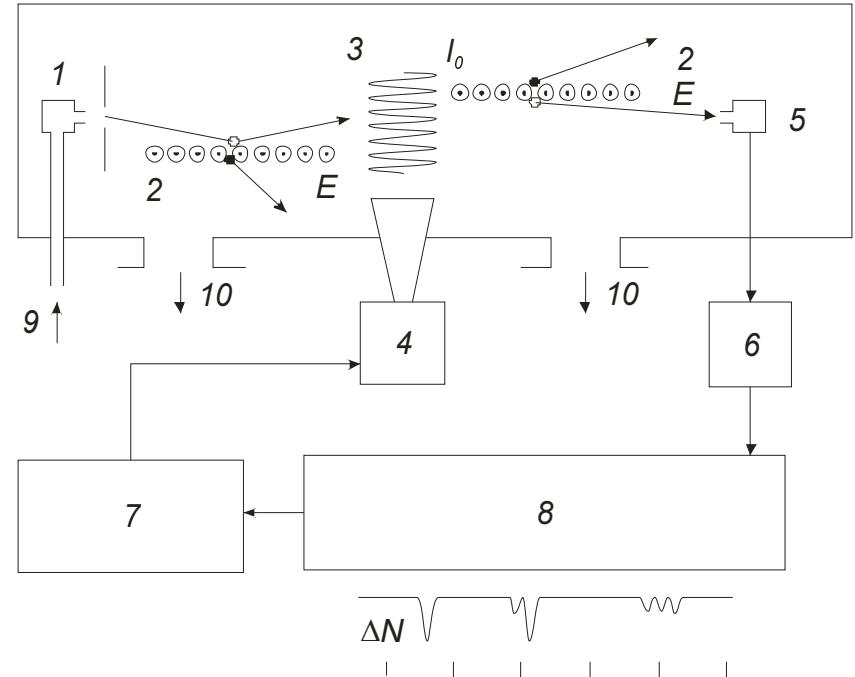


Рис. 7. Блок-схема пучкового микроволнового спектрометра: 1 — источник молекулярного пучка; 2 — области электрического поля; 3 — область взаимодействия молекул с излучением источника; 4 — источник излучения; 5 — приемник частиц; 6 — усилитель; 7 — система управления частотой излучения источника; 8 — компьютер; 9 — напуск газа; 10 — откачка газа. Молекулы на верхнем энергетическом уровне изображены светлыми, на нижнем — темными кружочками.

Рассмотрим работу пучкового спектрометра на простом примере молекулы с двумя энергетическими уровнями, с энергиями W_1 и W_2 , переход между которыми разрешен ($W_1 > W_2$).

Вылетевшие из источника молекулы в разных квантовых состояниях различают по их отношению к эффекту Штарка. На пути движения молекул создают сильное электрическое поле. Благодаря эффекту Штарка траектории молекул изменяются в области поля таким образом, что молекулы с большей энергией (W_1) отразятся от области поля, а молекулы с меньшей энергией (W_2) втянутся в нее.

Силы на молекулы действуют небольшие, потому что молекулы в целом электронейтральны, и только их электрические дипольные моменты — неравномерное распределение заряда по молекуле — могут реагировать, и то не на само электрическое поле, а лишь на его изменение в пространстве, на его градиент.

Энергия взаимодействия полярных молекул с достижимыми градиентами электрического поля намного меньше энергии их теплового движения, и для того, чтобы все же как-то повлиять на движение молекул, угол падения ее на область электрического поля делают очень малым, всего в несколько градусов. Тогда молекула отскакивает от нее тоже на малый угол. Поэтому, чтобы заметно разделить в пространстве траектории молекул, по-разному провзаимодействовавших с полем, пучковая установка должна быть достаточно длинной и содержать дополнительные устройства.

Итак, молекула на нижнем энергетическом уровне втягивается в область с электрическим полем и удаляется из камеры откачки. Молекула же с большей энергией, находящаяся на верхнем уровне, отразится от области электрического поля и продолжит движение по камере. Здесь на ее пути находится еще одна область с полем, которая действует на молекулы так же, как и первая: отразившись от нее, высокоэнергичные молекулы попадают на детектор частиц, который и регистрирует эти события. Прямой путь молекулам в детектор прегражден экраном.

Теперь добавим в середине между областями электрического поля еще поле излучения от радиогенератора. Пока его частота будет отличаться от частоты резонансного перехода молекулы, молекула не почувствует его присутствия. Но как только частота излучения, которую мы измеряем, будет удовлетворять условию резонанса

$$v = \frac{W_2 - W_1}{h},$$

излучение подействует на молекулу и при удачном выборе мощности излучения может заставить ее изменить квантовое состояние,

перейти на нижний энергетический уровень. А молекула, находящаяся на нижнем уровне, уже не отразится от второй области электрического поля, она втянется в нее и не попадет на детектор. Показания детектора изменятся, свидетельствуя о том, что мы нашули молекулярный резонанс, линию. Частоту же этой спектральной линии молекулы можно определить по шкале радиогенератора. Так можно пройти весь диапазон, отмечая спектральные линии молекулы. Таков пучковый спектрометр в конфигурации Раби (есть еще конфигурация Рамзэя с двумя областями СВЧ-поля).

Функция приемника молекулярного пучка — ионизировать попавшую в него нейтральную молекулу, провести образовавшийся ион через разгоняющее и анализирующее по массе поле и сосчитать полученные уже энергичные частицы любым известным способом. Читатель чувствует что-то знакомое в этом описании. Правильно! Под невинным названием «приемник частиц» в пучковом спектрометре скрывается, как правило, целый масс-спектрометр — широко известное устройство.

Роль пучкового спектрометра — приготовление «исходного материала» для масс-спектрометра и управление составом и количеством этого исходного материала с помощью микроволнового источника излучения.

Реальная молекула при комнатной температуре может находиться в сотне различных квантовых состояний, так что отклик в пучковом спектрометре может получаться на сотнях различных частот. Разобраться при этом в картине наблюдающегося спектра порой бывает нелегко. Однако исследователи, годами работающие с такими установками, накопили большой опыт и методом проб и ошибок разбираются в запутанной картине квантовых переходов молекул. Какие результаты они получают при этом, мы расскажем в одном из следующих разделов.

Пучковый спектрометр выглядит сложнее двух описанных ранее. Он сложнее во всем, начиная с требования непрерывности напуска и откачки исследуемого вещества и кончая трудностями фокусировки пучка и интерпретации результатов. Почему же все-таки он применяется в микроволновой спектроскопии? Во-первых, потому, что с его помощью получаются узкие спектральные линии. Именно спектрометр на пучке атомов цезия долгое время являлся мировым эталоном времени и частоты, а насколько узкая линия со строго опре-

деленной частотой важна для создания такого эталона — понятно. Во-вторых, метод приема в пучковом спектрометре позволяет столь же эффективно регистрировать низкочастотные линии, как и высокочастотные. Ведь в нем регистрируется не квант излучения, который для низкочастотных переходов очень мал, а, в конечном счете, частица, попавшая в детектор. Малый квант излучения только управляет состоянием, а, следовательно, и траекторией движения молекулы. Регистрация же молекулы в виде иона с энергией до сотен электрон-вольт эквивалентна тому, что в приемнике установлен усилитель мощности в несколько миллионов раз, который в принципе не создает добавочных шумов.

И наконец, в-третьих, молекулы газа, со сверхзвуковой скоростью истекающие через канал-сопло источника пучка, охлаждаются от комнатной температуры почти до абсолютного нуля, до нескольких градусов Кельвина. При изучении таких охлажденных молекулярных пучков были обнаружены весьма экзотические объекты — молекулярные комплексы, вандерваальсовские молекулы и т. д. Все эти комплексы не существуют при нормальных условиях, а изучение их спектров, а значит, и строения представляет большой интерес для познания сил, действующих между молекулами и атомами. Такие комплексы являются переходными объектами от отдельных молекул к конденсированным средам.

Упомянем еще о двух вариантах пучковых спектрометров. Спектрометр со щелевым источником пучка, в котором регистрируется поглощение излучения молекулами, а модулироваться может сам пучок. Изменение геометрии пучка, другая симметрия, большая длина пути и размеры области, в которой создаются исследуемые молекулы, увеличивают чувствительность прибора. Технически за это приходится расплачиваться большими вакуумными насосами, которые способны поддерживать высокий вакуум в установке фактически «с пробоиной в борту». Другой спектрометр — «обычный» со сверхзвуковым пучком, но в нем благодаря повышенному давлению за соплом (до 50 атмосфер) и охлаждению источника газа (до 10—20 К) можно получить не только комплексы, но и нанокапельки гелия, спектроскопия молекул и комплексов в которых открывает отдельный, новый мир. Об этом мы расскажем позднее.

До сих пор мы описывали спектрометры, работающие, так сказать, в частотной области. В них измерения проводились последова-

тельно на каждой из частот колебаний, создающихся радиочастотными генераторами. Естественно представить и микроволновый спектрометр, работающий во временной области, в котором молекулы возбуждаются коротким импульсом излучения, а потом «вызываются», излучают после окончания импульса, каждая на своей частоте. Ситуация, если использовать приведенную выше аналогию, напоминает удар по роялю палкой и слушание затем отзывающихся на удар струн.

Такой метод реализован в микроволновых фурье-спектрометрах, прошедших к настоящему времени долгий путь развития. Классический микроволновый фурье-спектрометр предложен У. Флайгером в 1976 году, а к настоящему времени он разился в резонаторные пучковые фурье-спектрометры, которые даже иногда называют спектрометрами XXI века. Предельная чувствительность спектрометров, работающих в частотной и временной областях, разумеется, совпадает. Выбор того или иного спектрометра определяется конкретной задачей, конкретными условиями, техническим удобством. Пучковый микроволновый фурье-спектрометр в 2003 году был применен В. Егером для изучения явления «микроскопической сверхтекучести» гелия-4, аналогично известному макроскопическому опыту Андроникашвили с крутильным маятником в жидким гелием.

Резонаторные спектрометры

Резонаторных спектрометров много, мы расскажем здесь только об одном; он в настоящее время обладает лучшими в мире параметрами по чувствительности и точности измерений атмосферных линий. Изучать атмосферные линии прямо при атмосферном давлении в реальной атмосфере исследователи хотели всегда. Но ширина атмосферных линий (3—6 ГГц) не давала возможности воспользоваться удобным способом отделения молекулярного сигнала от интерференции в микроволновом тракте видеоспектрометра, о котором говорилось выше: линии узкие, интерференция широкая, что позволяет выделить узкие пики на плавных холмах. При атмосферном давлении ширина линий и характерный масштаб интерференции одного порядка, и отделять одно от другого трудно. Не подходит здесь и штарк-эффект, о котором говорилось выше — для того чтобы модулировать широкую линию, нужны такие поля, что раньше наступит

пробой газа. К тому же штартковский метод неприменим к неполярным молекулам, а именно одна из таких молекул и побудила сильнее других изучать микроволновые линии при больших давлениях. Это молекула кислорода O_2 , одного из главных компонентов атмосферы. Это редкая молекула по своим свойствам — она в основном состоянии обладает большим, порядка магнетона Бора, магнитным моментом. Вот молекула азота N_2 , другой главной составляющей атмосферы, она как все и магнитного момента не имеет. Обе эти молекулы, как просто понять даже из их симметрии, не имеют электродипольного момента. Именно благодаря этому атмосфера в основном прозрачна для микроволнового излучения, непрозрачны лишь отдельные области частот, где находятся спектральные линии той или иной молекулы. Этой молекулой, скажем сразу, чаще всего является молекула воды H_2O , обладающая большим электродипольным моментом. Хотя она все-таки примесь, ее не 79 %, как азота, и не 21 %, как кислорода, но это деятельная примесь — мы уже рассказывали, как линия воды на 1,35 см «ослепила» радар.

При исследовании спектра поглощения атмосферы в микроволновом диапазоне выяснилось, что одна область поглощения не желает описываться простым сложением находящихся в ней линий. Вы увидите эту область на рис. 8, это полоса поглощения молекулы кислорода на частоте 60 ГГц, соответствующая магнитным переходам его тонкой структуры. Все вращательные уровни кислорода расщеплены примерно одинаково в результате различной ориентации спина неспаренного электрона относительно молекулы. И все переходы между этими уровнями тонкой структуры попадают примерно в одно место — в область с частотой 60 ГГц. Там их несколько десятков. И вот микроволновые спектроскописты с большим трудом (магнитодипольные переходы O_2 каждый в отдельности слабы) измерили все составляющие эту полосу линии при малом, обычном для тогдашней микроволновой спектроскопии давлении, определили их частоты, интенсивности и параметры уширения, и рассчитали форму полосы при атмосферном давлении, естественно, просто сложив в каждой точке по частоте поглощение от каждой линии. Но когда они стали сравнивать рассчитанную форму полосы с формой, полученной из полевых измерений реальной атмосферы, то обнаружили несоответствие. Реальная форма полосы была уже по частоте и выше по поглощению. Повторение опытов только подтверждало это несо-

ответствие. Надо было, с одной стороны, понять механизм такого поведения полосы, а с другой, конечно, научиться измерять эту полосу в лаборатории при атмосферном давлении.

Прежде чем рассказывать как о природе этого эффекта, получившего название столкновительной связи или интерференции спектральных линий (не путать просто с интерференцией волн!), так и о спектрометре, позволившем точно изучить это явление, покажем пока уникальную запись спектра поглощения атмосферы в миллиметровом диапазоне, сделанную с помощью этого резонаторного спектрометра (рис. 8).

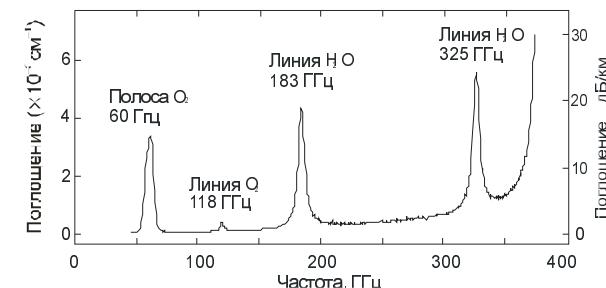


Рис. 8. Лабораторная запись спектра поглощения атмосферы в диапазоне 45—370 ГГц при давлении 730 Торр (мм рт. ст.), температуре 296 К и абсолютной влажности 5,3 г/м³. На записи видны: полоса поглощения у частоты 60 ГГц, состоящая из линий тонкой структуры молекулы кислорода, отдельная линия тонкой структуры кислорода на 118 ГГц, линии поглощения паров воды на 183 и 325 ГГц и крыло линии поглощения паров воды на 380 ГГц. Линия поглощения паров воды на 321 ГГц, интенсивность которой примерно в 40 раз меньше, чем линии на 325 ГГц, при атмосферном давлении сливаются с линией 325 ГГц.

Резонаторный спектрометр для наблюдения широких атмосферных линий был «противу всех правил микроволновой спектроскопии», в которой умели наблюдать и измерять узкие линии. В качестве «узких линий» в нем было решено измерять последовательные моды высокодобротного ($Q = v/\Delta v \sim 500\ 000$) резонатора Фабри — Перо, т. е. измерять поглощение «в точках» по частоте v . Ширина резонанса Δv резонатора Фабри — Перо пропорциональна суммарным потерям как в самом резонаторе, так и в заполняющем его газе. Коэффициент поглощения в газе $\alpha_{\text{газ}}$ определяется по результатам

двух измерений ширины резонанса резонатора Фабри — Перо (один раз для заполненного исследуемым, поглощающим, газом Δv и другой для резонатора, заполненного не поглощающим газом, чаще всего азотом, Δv_0) как

$$\alpha_{\text{газ}} = 2\pi/c (\Delta v - \Delta v_0).$$

Моды отстоят друг от друга по частоте на $\delta v = c/2L$, где c — скорость света, L — длина резонатора. При длине резонатора около 40 см расстояние между модами равно примерно 375 МГц. Типичная ширина атмосферных линий — от 3 до 6 ГГц, и на линии укладываются довольно много точек. Поглощение нельзя было измерять по амплитуде сигнала в этих точках: тогда вернулись бы все неприятности, связанные с (также широкими) частотными зависимостями мощности излучения источника, интерференцией в тракте и т. п. Поэтому поглощение стали измерять по вносимым газом в резонатор потерям, по изменению добротности мод резонатора, когда его заполняли газом. Потребовалось прецизионное (до 10^{-4} — 10^{-5}) измерение ширины резонанса моды резонатора. Появились неприятности, связанные с механическими изменениями резонатора — тепловыми уходами, тряской... Они отсутствовали при измерении почти неизменных спектральных линий. Пришлось придумать систему быстрого (за миллисекунды) сканирования отклика резонатора. Тут тоже было не просто — требовался особый синтезатор. Он должен был не просто быстро прецизионным цифровым образом переключать частоту источника излучения, но при переключении частоты синтезатор не должен изменять фазу колебаний, иначе в резонаторе пойдут долгие переходные процессы. Такой синтезатор удалось вставить на промежуточной частоте системы фазовой автоподстройки генератора. Им оказался быстрый ЦАП — преобразователь цифрового сигнала в напряжение. Он просто «рисует» нужную форму колебания — любую, задаваемую компьютером. На схеме резонаторного спектрометра (рис. 9) все это есть.

Зачем мы рассказываем все эти подробности? А чтобы показать, что пришлось преодолеть, чтобы построить самый чувствительный сейчас в мире спектрометр такого типа. В настоящее время существуют спектрометры с длиной резонатора 10 м, где вклад поглощения в газе намного больше, а чувствительность у них без этой системы хуже.

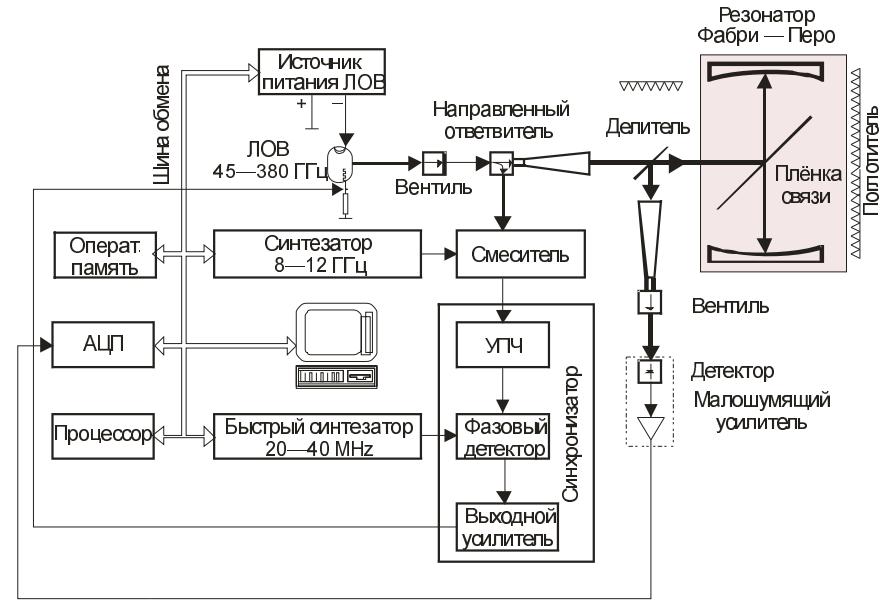


Рис. 9. Блок-схема резонаторного спектрометра миллиметрового диапазона. Источник излучения — ЛОВ, частота которой управляема системой фазовой автоподстройки частоты, включающей медленный СВЧ-синтезатор и быстрый РЧ-синтезатор с непрерывной фазой. Поглощающей ячейкой является высокодобротный резонатор Фабри — Перо. Детектор — диод Шоттки. Управление синтезаторами, сбор данных и первичная обработка осуществляются компьютером с внешними устройствами.

И вот образец промежуточного результата — измерения одной точки — резонансная кривая резонатора Фабри — Перо на частоте около 85 ГГц, ширина которой (добротность) измерена с точностью 20 Гц при ширине резонанса более 150 кГц. От этой точности и зависит чувствительность спектрометра $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$, почти обычная для хороших микроволновых спектрометров, но впервые реализованная при записи необычных для микроволновой спектроскопии очень широких линий при атмосферном давлении. Из ряда таких измерений в точках и получаются записи спектра поглощения атмосферы, показанные на рис. 8.

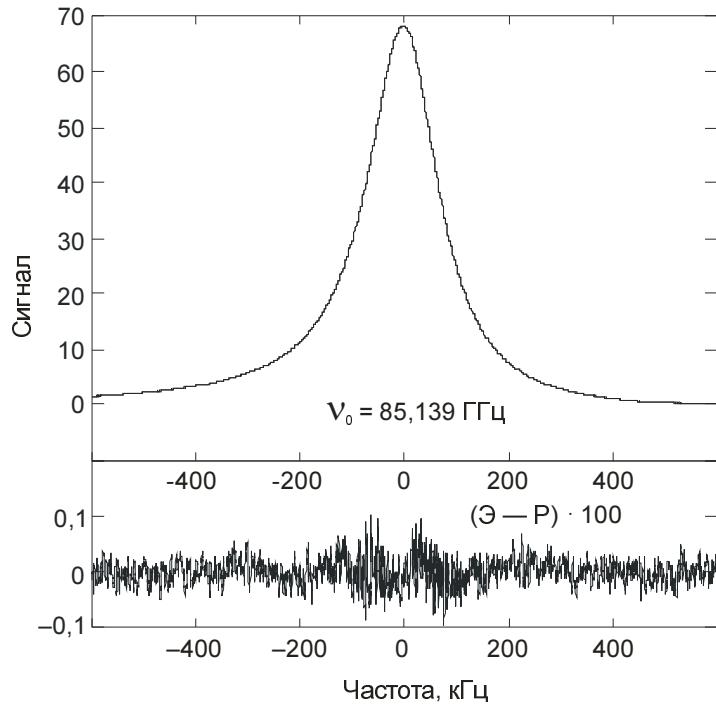


Рис. 10. Образец записи резонансной кривой резонатора Фабри — Перо (500 сканов). Измеренная полная ширина резонанса по половинной интенсивности на частоте 85,139 ГГц $\Delta\nu = 164\,728(20)$ Гц. Внизу рисунка приведен умноженный на 100 остаток описания резонанса лоренцевой кривой.

Микроволновые спектрометры для радиоастрономии

Микроволновая спектроскопия изучает спектры молекул не только в лабораторных условиях. Со сравнительно недавнего времени область ее деятельности расширилась до соседних галактик, исследованиям стали доступны микроволновые линии межзвездных молекул. Эти линии наблюдаются или по собственному излучению вещества на частотах линий поглощения (свойства поглощения и излучения вещества связаны законом Кирхгофа), или, что более похоже на лабораторные опыты, по избирательному поглощению излучения какого-либо достаточно мощного радиоастрономического

источника со сплошным спектром, которое на пути к Земле пронизывает интересующие астрономов межзвездные газовые облака. И в том и в другом случае сигналом от спектральной линии будет увеличение или уменьшение мощности в спектре шумового радиоизлучения Вселенной вблизи определенной частоты.

Излучение Вселенной собирается большими зеркалами радиотелескопов, чувствительность которых прямо пропорциональна площади антennы. Однако мощность принятого из космоса излучения очень мала, оно значительно слабее собственных шумов приемной радиоастрономической аппаратуры. Для приема таких слабых сигналов применяется модуляционный радиометр, предложенный профессором Р. Дикки. И в этом случае чувствительность приема повышается за счет модуляции интересующего нас параметра и выделения модулированной части сигнала. Описание модуляционного радиометра Дикки вместе с историей его появления можно найти в обзоре «Мечи на орала» [10].

В радиоастрономических исследованиях, в отличие от описанных ранее лабораторных исследований, ни источник излучения, ни исследуемое вещество не контролируются наблюдателем и не могут быть модулированы. Поэтому модуляция осуществляется, например, переключением частоты приемника с частоты линии на частоту соседнего участка спектра, где линии нет. И конечно, используется старый способ: навел антенну на источник — отвел антенну от источника.

Практически для повышения чувствительности используется целый набор одновременно работающих приемников, настроенных на соседние области частот, — многоканальные радиометры или акустооптические анализаторы спектра на выходе широкополосных усилителей промежуточной частоты приемника. Частота приемника перестраивается, осуществляя поиск линий. Поиск линий даже с известной из лабораторных опытов частотой необходим, потому что космические объекты движутся с большими скоростями и наблюдающиеся частоты линий могут значительно отличаться от измеренных в лаборатории за счет эффекта Доплера. Определение наблюдающихся частот линий дает ценную информацию о движениях космических объектов, и недаром в таблицах микроволновых линий для радиоастрономических целей указываются частоты покоя линий молекул.

Развитие радиоастрономии предъявляет и новые требования к точности лабораторных измерений частот линий. Совсем недавно требования повысились с типичных 30 кГц до 1 кГц (и менее). При пересчете на скорости межзвездных облаков это соответствует точностям порядка 1 м/с.

Чтобы дать читателю представление о радиоастрономическом инструменте, с помощью которого исследуются межзвездные микроволновые линии молекул, приведем некоторые характеристики радиотелескопа из применявшихся ранее (и все еще работающих) единичных инструментов.

Диаметр полноповоротного (т. е. могущего быть направленным в любую точку неба) параболического зеркала может достигать 100 м. Площадь приемной антенны при этом больше площади футбольного поля. Точность наведения этой машины на объекты в космосе — несколько угловых секунд. Рабочий диапазон длин волн охватывает большую часть сантиметрового диапазона и длинноволновую часть миллиметрового. Типичная угловая направленность антенны — доли угловой минуты. Управление телескопом и обработка принимаемых сигналов ведутся с помощью компьютера. Для охлаждения приемных устройств с целью уменьшения их тепловых шумов используется жидкий гелий. Вес всей системы достигает нескольких тысяч тонн.

Сейчас строятся уже целые наборы радиотелескопов, предназначенные для совместной работы в качестве радиоинтерферометров с еще более увеличенным разрешением. Проект ALMA в пустыне Атакама стоимостью под миллиард долларов предусматривает постройку 66 полноповоротных антенн, 12 м в диаметре каждая. Обсерватория располагается на высоте 5000 метров — почти в космосе, чтобы уменьшить поглощение в атмосфере, и в очень сухом месте, тоже по этой причине. Интересной деталью проекта, также имеющей отношение к предмету этой книжки, является служба слежения за влажностью атмосферы — отдельный радиотелескоп на линию воды 183 ГГц — для введения поправок в фазы принимаемых сигналов, так как присутствие паров воды изменяет скорость распространения микроволн в атмосфере.

Но самое главное изменение в радиоастрономии произошло (и происходит) с развитием спектроскопии со спутников как «вверх», так и «вниз», вплоть до частот порядка нескольких тера-

герц. «Вверх» — это астрофизика, «вниз» — атмосфера. Это целый новый мир. Уже сейчас «космическая» радиоастрономия одерживает верх над наземной — действительно сверхдлинная база интерферометров, не ограниченная более диаметром Земли, и широчайший диапазон частот без помех от атмосферы. Некоторое представление может дать приводимый ниже список молекул, обнаруженных в космосе.

Так меняются представления об исследовательских инструментах в XXI веке.

Вспомним, как изменил наши представления о Вселенной простой фотоаппарат, посланный к космическим телам, ближайшим к Земле! Радиотелескоп дает информацию о таких дальних Вселенных, в которые, наверное, никогда не проникнет созданный человеком материальный объект. Именно радиоастрономия наблюдением знаменитой линии атомарного водорода 21 см представила доказательства спиральной структуры нашей Галактики. А сейчас принимается излучение уже других галактик.

МОЛЕКУЛА И АТОМ ГЛАЗАМИ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Молекула

В большинстве случаев микроволновая спектроскопия исследует вращательные спектры молекул, соответствующие квантованному вращению молекул как целого. Поэтому молекулы с точки зрения микроволновой спектроскопии — прежде всего волчки. Простейшая двухатомная молекула выглядит как гантель: масса ее сконцентрирована в двух ядрах, а ядра удерживаются на определенном расстоянии друг от друга силами химической связи. Многоатомная молекула — это уже пространственная конструкция, вращение которой относительно разных осей различно. Вращение классических волчков с разными соотношениями моментов инерции рассматривалось еще в прошлом веке, квантовая механика привнесла в эти расчеты квантование получающихся энергий вращения.

Энергетические уровни вращения молекул хоть и через громоздкие выражения, но принципиально просто рассчитываются сейчас на компьютерах, правила отбора возможных переходов между этими уровнями, определяющие наблюдающиеся спектры, также просты, основа для первичной интерпретации наблюдающихся микроволновых спектров молекул существует и не содержит в своих основных чертах ничего неожиданного.

Для того чтобы иметь представление об общем виде вращательных спектров молекул, рассмотрим простейшие вращательные спектры линейных молекул, а далее укажем, какие основные черты сохраняются в спектрах более сложных молекул. В ходе этого рассмотрения можно будет разобраться и в том, какую информацию о молекулах дает микроволновая спектроскопия.

Итак, оценки «на пальцах», полуклассические. Момент M количества движения массы m , вращающейся с угловой частотой ω на расстоянии r от оси, равен $M = m\omega r^2$. Обычно вводят еще момент инерции $I = mr^2$, и тогда это выражение записывается еще проще: $M = I\omega$.

Момент количества движения квантуется, т. е. может принимать лишь значения, кратные \hbar — постоянной Планка h , деленной на 2π . Целочисленный коэффициент пропорциональности называется вращательным квантовым числом и обозначается обычно J . Итак, условие квантования записывается как

$$I\omega = J\hbar,$$

где $J = 0, 1, 2\dots$ При этом оказывается квантованной и энергия вращательного движения

$$W = I\omega^2/2,$$

которая может быть записана как

$$W(J) = hBJ(J + 1), \quad (4)$$

где $B = h/8\pi^2 I$ — так называемая вращательная постоянная молекулы, обратно пропорциональная моменту инерции и выражаящаяся в единицах частоты — герцах. В микроволновой спектроскопии обычно пользуются не энергией, а пропорциональной ей величиной $W/h = BJ(J + 1)$. Это удобно, так как из схемы энергетических уровней, построенной в единицах частоты, значения частот спектральных линий того или иного перехода получаются просто как разности соответствующих уровней.

Полученное «на пальцах» выражение (4), тем не менее, оказывается точным: такой же ответ дает и квантово-механическое решение задачи. Значит, разрешенные уровни энергии вращения молекулы, получающиеся подстановкой в (4) значений $J = 0, 1, 2, 3$ и т. д., образуют лесенку с высотой ступенек, возрастающей по закону параболы (рис. 11).

Оценим еще порядок величины B , т. е. порядок высоты ступенек лестницы: нижняя ступенька равна просто $v(J=1 \leftarrow 0) = 2B$ (в единицах частоты). Для численной оценки вспомним, что расстояние между атомами в малых молекулах по порядку величины равняется $r \approx 10^{-8}$ см, а единица атомной массы 1 а. е. м. $\approx 1,66 \cdot 10^{-24}$ г, откуда момент инерции I массы $m = 1$ а. е. м. равен $I \approx 10^{-40}$ ед. СГС, и ее вращательная постоянная $B \approx 10^{12}$ Гц, а для массы $m = 100$ а. е. м. (между этими границами лежит большинство масс исследуемых молекул) $I \approx 10^{-38}$ ед. СГС и $B \approx 10^{10}$ Гц. Видно, что ступеньки имеют высоту, характерную как раз для микроволнового диапазона.

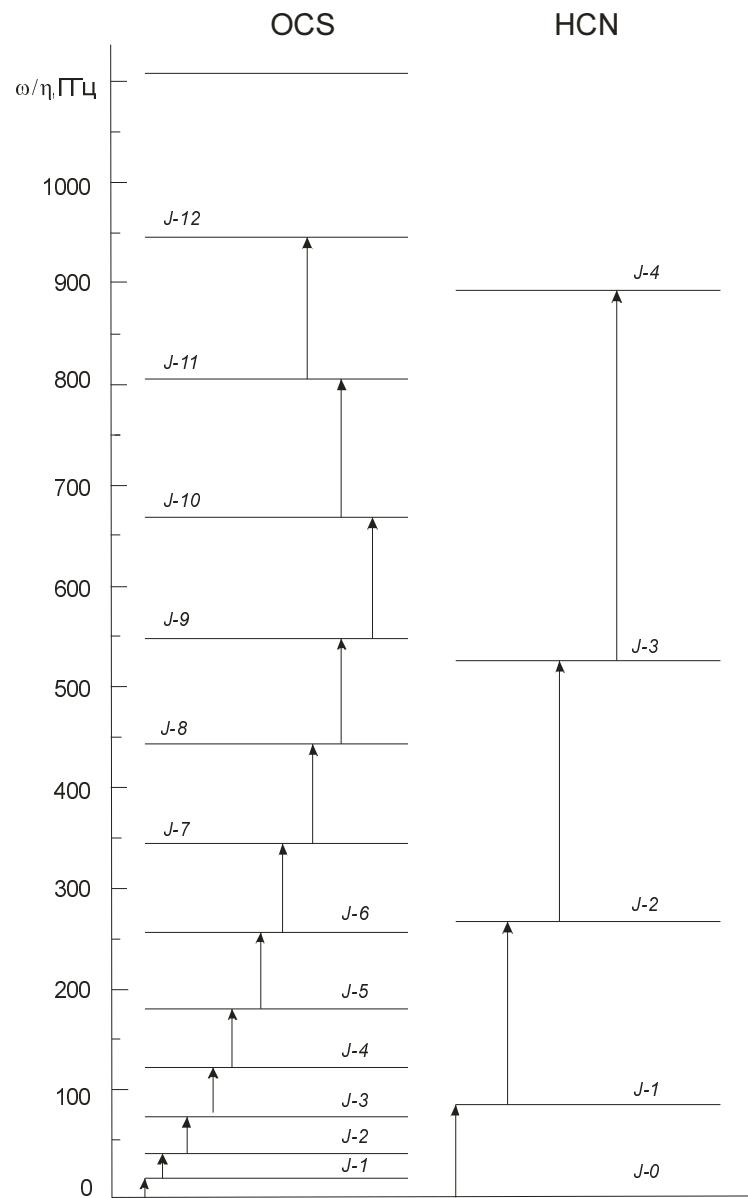


Рис. 11. Схема нижних энергетических уровней и возможных переходов (указаны стрелками) вращательного спектра молекулы OCS ($B = 6,081 \text{ ГГц}$) и HCN ($B = 44,316 \text{ ГГц}$)

Чтобы знать вид спектра, нужно знать еще правила отбора уровней, между которыми разрешены переходы, и интенсивность самих переходов. Молекула, содержащая разные ядра, как правило, имеет дипольный момент, т. е. несимметричное распределение заряда. В приведенном выше примере можно представить себе, что один грузик гантели заряжен положительно, а другой — отрицательно. Заряды эти будут взаимодействовать с электрическим полем излучения. Легко видеть, что переменное поле подходящей частоты может либо раскрутить, либо затормозить вращение такой полярной молекулы.

Правила отбора, определяющие, какие переходы могут происходить при взаимодействии поля с молекулой, слагаются из двух требований: чтобы поле могло раскрутить молекулу, действуя на ее дипольный момент, и чтобы были выполнены законы сохранения, в частности сохранялся бы момент импульса системы молекула — фотон. В рассматриваемом нами простейшем случае и правила отбора просты — вращательное квантовое число может при переходе изменяться лишь на единицу. В сочетании с параболическим законом (4) для уровней энергии это правило приводит к эквидистантному вращательному спектру, линии в котором расположены на равном расстоянии друг от друга:

$$v(J) = 2B(J + 1). \quad (5)$$

Для простых молекул вид вращательного спектра замечательно прост, и сразу ясно, какая информация о молекуле может быть из нее получена: можно рассчитать момент инерции молекулы, а так как массы ядер, входящих в выражение для момента инерции, можно определить отдельно, скажем, с помощью масс-спектрометра, то столь же просто — и с высокой точностью — можно определить расстояния между ядрами, т. е. длины химической связи.

В более сложных молекулах сходным образом определяются углы и длины связей — вся структура молекулы. Благодаря высокой точности измерений при этом можно с полной достоверностью указать, например, положение в молекуле изотопозамещенного атома среди ему подобных, порядок следования атомов, различие в конформации молекул одинакового химического состава.

Структурные параметры молекул, такие как длины и углы связей, являются основными источниками информации, позволяющей лучше понять природу сил, связывающих атомы в молекулы. Истол-

кование наблюдающихся тенденций изменений структурных параметров семейств родственных молекул в терминах, характеризующих химическую связь, является делом химиков, мы же ограничимся некоторым уточнением способов получения структурной информации из спектров молекул.

Разумеется, для определения длин и углов связей через моменты инерции нужно сначала идентифицировать вращательный спектр, т. е. установить связь между частотами линий, вращательными постоянными и квантовыми вращательными числами. Если наблюдаются две или более линии, частоты которых подчиняются зависимости (5), то приписать этим линиям правильные числа и определить постоянную B можно без труда. В более сложных случаях помогает эффект Штарка, о котором мы скажем ниже, и старый друг — метод проб и ошибок. По найденной величине B из вышеприведенных уравнений определяется момент инерции молекулы.

В случае многоатомных молекул для определения уже нескольких структурных параметров одного уравнения недостаточно, и для получения нужного числа уравнений исследуются спектры той же молекулы, но с изотопически замещенными ядрами, имеющими другую массу. На рис. 12 приведена запись одной из микроволновых линий молекулы H_2Te для всех восьми стабильных изотопов теллура. Длины связей при этом с хорошей точностью можно считать одинаковыми, не зависящими от масс ядер. Определение из спектра новых вращательных постоянных, т. е. моментов инерции изотопозамещенных молекул, дает достаточное число уравнений для определения всех структурных параметров. Высокая разрешающая способность обеспечивает раздельное наблюдение спектров каждой разновидности порой из весьма сложной в изотопическом отношении смеси.

Казалось бы, высокая точность измерения частот линий должна была позволить с такой же точностью определять структурные параметры. Однако это не совсем так. На точность определения размеров молекул влияют колебания ядер вблизи положения равновесия, существующие даже в наименьшем, основном колебательном состоянии молекулы, так называемые нулевые колебания. Учет их влияния на момент инерции в многоатомных молекулах весьма сложен. Он проводится также путем исследования изотопозамещенных разновидностей молекулы, и в конце концов длины и углы связей обычно

определяются в микроволновой спектроскопии с точностью до четырех-пяти значащих цифр.

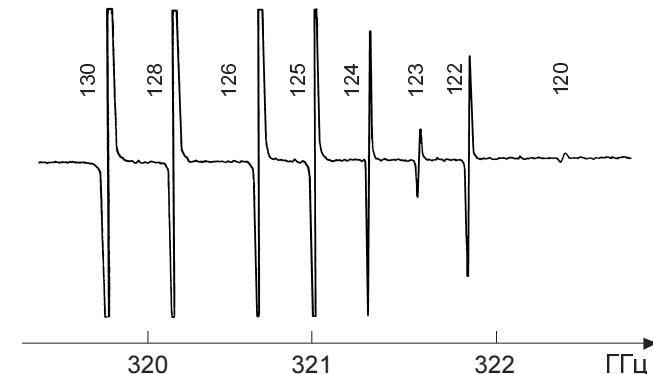


Рис. 12. Запись участка вращательного спектра (в сущности, одной и той же вращательной линии молекулы, содержащей различные изотопы теллура) молекулы гидрида теллура H_2Te с естественным содержанием изотопов ^{120}Te (0,089 %), ^{122}Te (2,46 %), ^{123}Te (0,87 %), ^{124}Te (4,62 %), ^{125}Te (6,99 %), ^{126}Te (18,71 %), ^{128}Te (31,7 %), ^{130}Te (34,48 %). Амплитуда сильных линий на записи ограничена самописцем. Массовые числа Te поставлены около соответствующих линий

Реальный вид спектра даже для простейших молекул несколько отличается от эквидистантного, получаемого в предположении, что момент инерции молекулы не зависит от вращательной энергии, т. е. что атомы в молекуле жестко связаны между собой. На самом деле это не совсем так. При быстром вращении молекулы атомы, находящиеся в потенциальных ямах, начинают перемещаться в них за счет центробежных сил, расстояния между ними (и момент инерции) увеличиваются, вращательная постоянная B уменьшается, и линии с высокими квантовыми числами J оказываются смещенными в низкочастотную область. Это смещение невелико по бытовым меркам — меньше частоты в 10^5 раз, но при высокой точности измерения частот в микроволновой спектроскопии эффект центробежного искажения молекулы наблюдается очень хорошо. Измерения центробежного искажения дают сведения о жесткости связи атомов в молекулах, т. е. о силовом поле молекул.

Центробежное искажение приводит даже к появлению в спектре молекулы новых линий. Эти линии не могли бы появиться, если бы

молекула была совершенно жесткой и симметричной. Они и называются запрещенными. Однако при быстром вращении, скажем, по перек оси симметрии молекула может несколько деформироваться, и строгие запреты, связанные с симметрией, ослабнут.

Возможность существования запрещенных спектров была сначала теоретически предсказана в 70-е годы группой ученых — М. Р. Алиевым (СССР), Дж. Ватсоном (Англия) и К. Фоксом (США), а затем эти линии были обнаружены в спектрах молекул. Любопытно, что эти новые спектры явились следствием давно известного и, казалось бы, не таящего ничего нового эффекта центробежного искажения. С годами у исследователей пришло практическое понимание, что, вообще-то, запрещенных переходов нет, есть недостаточная чувствительность спектрометров...

Для полного представления о вращательном спектре простейших молекул нам надо еще рассмотреть вопрос об интенсивности вращательных линий. В связи с этим прежде всего напомним, что энергия теплового движения молекул равна в среднем kT , где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. При комнатной температуре $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, что соответствует энергии довольно высоких вращательных уровней, и интуитивное представление, введенное еще М. В. Ломоносовым, о том, что молекулы, сталкиваясь при тепловом движении, изменяют не только направление и скорость движения, но и свое вращательное состояние («коловоротное движение!»), оказывается верным.

Благодаря тепловому движению вращательные уровни заселены до энергии порядка kT . Энергия микроволнового кванта $\hbar\nu$, соответствующая вращательным переходам, в сотни и тысячи раз меньше kT . Поэтому вращательные переходы молекул в газе происходят между заселенными уровнями, и в этом их отличие, скажем, от колебательных или электронных, где верхний из участвующих в переходе уровней практически пуст. Конечно, в холодных пучках действительно холодно, и верхний уровень пуст. «Ссыпание» молекул на нижние уровни уменьшает число линий, усиливая оставшиеся, и помогает исследовать большие молекулы.

Поглощение во вращательном спектре определяется только разностью населенностей уровней, участвующих в переходе. Для низких вращательных уровней доля молекул, участвующих в поглощении, растет пропорционально частоте перехода v . Так же зависят

от частоты энергия кванта и еще одна характеристика — так называемое ориентационное вырождение уровня. В детали этих зависимостей мы пока вдаваться не будем, нам важен главный вывод: с увеличением частоты перехода v интенсивность вращательных линий растет, и весьма круто — от квадрата до куба v . Рост этот не беспределен, уровни с $W >> kT$ практически пусты, и поглощать там нечему.

Суммарное действие всех этих причин приводит к виду вращательного спектра, напоминающему колокол с вершиной, соответствующей максимальной интенсивности вращательных линий, расположенной примерно на частотах $\nu_{\text{опт}} \approx 4 \cdot 10^5 (BT)^{1/2}$, где B — в герцах, T — в кельвинах. Для молекул наиболее сильные вращательные линии наблюдаются в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, что и обуславливает повышенный интерес спектрископистов к этим диапазонам.

Рассмотрим кратко, что изменится при переходе от простейшей двухатомной молекулы типа гантели к более сложным. В молекулах, содержащих большее число атомов, они могут быть расположены цепочкой (линейные молекулы), могут иметь осевую симметрию третьего порядка и выше (симметричные волчки) и, наконец, быть расположены несимметрично (асимметричные волчки).

Линейные молекулы, как и двухатомные, можно охарактеризовать лишь одним моментом инерции, симметричные — уже двумя, асимметричные — тремя моментами инерции, соответствующими трем возможным осям вращения. Принципы квантования энергетических уровней не меняются, однако вид наблюдающегося спектра и расчет его усложняются, поскольку необходимо учитывать различные возможные комбинации энергетических уровней и значительно более сложные эффекты нежесткости многоатомных молекул. Тем не менее нет худа без добра: при этом увеличивается и количество информации о свойствах молекул.

Микроволновые спектры молекулярных ионов — это тоже вращательные спектры, но только молекул измененных, иногда с большим электронным спином, значительно усложняющим структуру спектра.

Некоторые молекулярные ионы весьма примечательны. Так, ион гидроксония H_3O^+ , самый распространенный ион в системах, содержащих воду, имеет то же количество электронов, что и молекула

аммиака NH_3 . По расчетам он также образует пирамидку, только более приплюснутую, чем аммиак, и должен обладать инверсионным спектром, несколько более высокочастотным, чем аммиак (у более плоской пирамидки потенциальный барьер меньше). Этот спектр сейчас обнаружен и экспериментально.

Для получения молекулярных ионов в газовой поглощающей ячейке создают тлеющий разряд с умеренными параметрами (ток разряда от единиц до десятков миллиампер, давление — от десятых до сотых долей торр), стенки ячейки охлаждают жидким азотом, исходные вещества, например воду и водород для получения H_3O^+ , прокачивают через зону разряда. Таким способом в микроволновой спектроскопии уже наблюдались спектры ионов: ArD^+ , KrD^+ , XeD^+ , CF^+ , NO^+ , PO^+ , SiF^+ , SiBr^+ , GeF^+ , SO^+ , CO^+ , ArF^+ , SH^+ , HCO^+ , HOSi^+ , HCS^+ , HCN^+ , N_2H^+ , HBF^+ , HCCCNH^+ , HNCCN^+ , FN_2^+ , FCO^+ , HOCO^+ , HONN^+ , HOCS^+ , ArHCO^+ , H_2D^+ , H_3O^+ , H_3S^+ , H_2Cl^+ , C_2H_3^+ , H_2COH^+ , ArH_3^+ и еще многие другие.

Отрицательных ионов обнаружено значительно меньше. Подумайте почему...

В прикладных целях слежение за линиями ионов может дать ценную информацию о процессах в пламени, плазме и прочих условиях, экстремальных для молекул. Многие ионы обнаружены в космосе, о чем речь пойдет ниже.

Молекулярные комплексы состоят из двух обычных молекул, связанных чаще всего водородной связью. Примерами могут служить комплексы HF...HF , $\text{HF...H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O...HCN}$. Самый важный из них — и, конечно, как всегда, самый трудный для изучения — димер воды, $\text{H}_2\text{O...H}_2\text{O}$. Длина слабой водородной связи — расстояние между составляющими комплексом молекулами — велика по атомным масштабам и составляет несколько десятитысячных долей микрометра. Вращательный спектр комплекса можно поэтому грубо представить себе как спектр большой двухатомной молекулы-гантеля, осложненный, разумеется, наличием многих низкочастотных колебательных спутников, иногда — движениями типа инверсии и т. д. Вращательные и низкочастотные колебательные спектры комплексов содержат весьма тонкую и точную информацию о потенциальному рельефе этих сложных образований, о деталях водородной связи, играющей столь большую роль в живой и неживой природе.

Водородная связь слаба, и, как правило, концентрация исследуемых комплексов при комнатной температуре мала. Поэтому спектры комплексов наблюдаются либо в охлажденных газах, либо в сверхзвуковых молекулярных пучках, охлаждающихся при расширении.

Вандерваальсовы молекулы связаны, как это яствует из названия, еще более слабыми вандерваальсовыми силами. Эти молекулы получаются в сверхзвуковых пучках, охлажденных до единиц градусов Кельвина и имеют еще более странный вид (например, Ar...OCS^+). Изучение их спектров позволяет также очень точно исследовать силы Ван-дер-Ваальса, проявляющиеся в обычных условиях при столкновениях молекул и атомов через форму спектральных линий.

В последнее время придумана техника, позволяющая получать буквально любые комплексы и исследовать их. Это HENDI-спектроскопия (HElium NanoDroplet Isolation spectroscopy). В нанокапельках гелия «слипаются» любые молекулы и атомы. Ну а дальше надо успеть исследовать их за время пролета капелькой установки. Мы упоминаем об этой ветви спектроскопии потому, что в капельках гелия молекулы благодаря сверхтекучести могут даже вращаться — совершенно нетипичное свойство для конденсированной среды. В сущности, это вариант так называемой матричной спектроскопии, только с необычной матрицей. Мы дадим ссылку на работы профессора В. Егера [20, 21] и на обзор профессора Г. Влодарчака [19].

Важным применением микроволновой спектроскопии является также получение сведений о конформациях молекул-изомеров, о потенциальном рельефе, высоте потенциальных барьеров в молекулах. Такие спектры молекул, отличающихся, скажем, углом поворота группы атомов относительно остова молекулы, наблюдаются как спектры различных молекул, и зачастую спектр вещества, все молекулы которого имеют одну и ту же химическую формулу, состоит, скажем, из пяти вложенных друг в друга спектров различных, как их называют, конформеров молекулы.

Разность энергий некоторых конформаций велика, и соответствующие изомеры могут быть физически разделены. Энергии других конформеров близки, и они постоянно находятся в термодинамическом равновесии — одна форма переходит в другую под влиянием теплового движения. По относительной интенсивности их линий можно судить о разности энергий этих конформаций. Наконец, по-

тенциальные барьеры в молекуле могут быть совсем малы, тогда, скажем, одна часть молекулы почти свободно вращается вокруг другой. Это случай молекул с внутренним вращением, традиционно наилучшим образом изучающийся именно микроволновой спектроскопией.

При исследовании с большой разрешающей силой (например, в молекулярных пучках) многие из вращательных линий оказались сложными, расщепленными на ряд составляющих. Эта так называемая сверхтонкая структура молекулярных линий оказалась связанной с квадрупольными и магнитными взаимодействиями внутри молекул. Некоторые ядра (например, D, Cl, ^{14}N , As...) несферичны и обладают электроквадрупольным моментом. При включении в состав молекул такие ядра попадают во внутримолекулярное электрическое поле, и энергия молекулы начинает зависеть также и от ориентации несферического ядра относительно градиента электрического поля в молекуле. Каждый вращательный уровень расщепляется при этом на несколько подуровней; достаточно высокое разрешение позволяет увидеть расщепление вращательных линий на ряд компонент, суммарная интенсивность которых равна интенсивности исходной линии. Типичные величины расщепления линий колеблются от мегагерц до гигагерц в зависимости от вида ядра, входящего в состав молекулы.

Здесь, кстати, проявляется различие в свойствах изотопных ядер: ядра одного и того же элемента могут содержать различное число нейтронов, иметь или не иметь квадрупольный момент. Одно из простых правил гласит, что спин четно-четного ядра (с четным числом протонов и нейтронов) равен нулю. Другое — что ядро со спином менее единицы не может иметь квадрупольного момента и т. д.

Квадрупольная сверхтонкая структура наблюдалась впервые в спектре обычного аммиака $^{14}\text{NH}_3$. Когда линии аммиака в 1950-е годы пытались применять для создания квантовых стандартов частоты в мазерах и аммиачных часах, для лучшей стабильности в них приходилось специально синтезировать изотопный аммиак $^{15}\text{NH}_3$, именно потому, что ядро ^{15}N не имеет квадрупольного момента. Линии $^{15}\text{NH}_3$ не имели квадрупольной структуры, и частоты их могли быть определены с большей точностью.

В настоящее время квадрупольные моменты большинства ядер уже известны, и квадрупольное расщепление исследуется в основ-

ном ради информации о локальных градиентах полей в молекулах, т. е. о распределении электронов в молекулах.

Магнитная сверхтонкая структура много слабее квадрупольной. Она в основном создается взаимодействием малых, порядка ядерного магнетона, магнитных моментов многих ядер и всей молекулы, приобретающей магнитный момент благодаря вращению. Для появления магнитного момента при вращении молекулы «классически» достаточно несовпадения центров масс и зарядов. Другой источник возникновения сверхтонкой структуры — взаимодействие магнитных моментов ядер между собой. Типичная величина энергии сверхтонкой структуры — от сотен герц до десятков килогерц. Она исследуется в основном с помощью пучковых спектрометров, а также пучковых мазеров.

Микроволновой спектроскопии доступны также измерения диамагнитной восприимчивости и молекулярных (не ядерных!) квадрупольных моментов. Эти данные отражают также свойства распределения электронной плотности в молекуле.

Высокая разрешающая способность и точные частотные измерения спектральных линий в микроволновой спектроскопии используются для определения дипольных моментов молекул. Дипольный момент — важная характеристика молекулы, он отражает распределение зарядов по всей молекуле, характеризует химические связи и взаимодействия атомов, составляющих молекулу. Суммарный заряд нейтральной молекулы, конечно, равен нулю, но распределение его по молекуле может быть весьма неравномерным, и эта неравномерность может быть выражена в терминах дипольного момента, квадрупольного момента и т. п.

В самом простом виде дипольный момент μ можно представить себе как характеристику системы, состоящей из двух точечных зарядов $+q$ и $-q$, равных по величине и противоположных по знаку, разделенных расстоянием r . Тогда дипольный момент $\mu = qr$, причем r и μ считаются направленными от отрицательного заряда к положительному.

В реальной молекуле дипольный момент характеризует наличие или отсутствие определенной симметрии. По порядку величины дипольный момент может быть примерно равен произведению заряда электрона на характерный размер молекулы и зависит от типа химической связи в ней.

Дипольный момент определяется по изменениям в спектре, которые происходят при наложении на молекулярный газ электрического поля. Это изменение называется эффектом Штарка и состоит в том, что к энергии вращательных уровней молекулы, описанных нами ранее, добавляется (или из нее вычитается) еще энергия электростатического взаимодействия дипольного момента с электрическим полем. При этом может измениться частота вращательной линии в спектре, либо спектральная линия, одиночная в отсутствие поля, может расщепиться на несколько линий и т. д. Коэффициенты пересчета от смещения линии к дипольному моменту зависят от типа молекулы, квантовых чисел и вращательных постоянных молекулы и могут быть вычислены в каждом конкретном случае с большой точностью.

С помощью эффекта Штарка, как и по интенсивности линий, определяется только модуль дипольного момента молекулы. Знак, т. е. направление момента в молекуле, приписывается ему зачастую из химических соображений. Есть и хитрые экспериментальные способы определения знака.

Мы рассмотрели основные молекулярные параметры, определяемые из микроволновых молекулярных спектров. Но есть еще большая область микроволновых исследований, изучающая уже не параметры изолированных молекул, а проявления межмолекулярных взаимодействий, возникающих при столкновении молекул в газе. Молекулы в газе сталкиваются друг с другом, именно эти столкновения придают газу его свойства. Средняя энергия теплового движения молекул газа равняется kT , для микроволновых переходов $\hbar\nu \ll kT$, и столкновения с энергией порядка kT практически всегда изменяют вращательное состояние молекулы. Но на молекулу влияют и более слабые соударения, происходящие при более дальнем пролете возмущающей молекулы, «эффективная площадь мишени» увеличивается, и сечение соударений, определенное из микроволновых данных, оказывается примерно на порядок больше, чем «обычное», определенное из термодинамических данных. Если ширина микроволновой спектральной линии равна $\Delta\nu$, то время между соударениями τ будет $\tau \sim 1/\Delta\nu$.

Время между соударениями с ростом давления газа P укорачивается как $\tau_p \sim 1/P$, и обычно ширину линий записывают как

$$\Delta\nu = \gamma P,$$

где γ — так называемый параметр уширения, обычно выражаемый в мегагерцах на торр.

Параметр уширения уже не зависит от давления, он зависит от того, какой переход какой молекулы мы наблюдали, с какой молекулой эта молекула сталкивалась, — он характеризует межмолекулярное взаимодействие. Расшифровка этого взаимодействия в терминах строения сталкивающихся молекул и т. д. — большой раздел исследований, которого мы здесь не можем касаться с достаточной полнотой. Тем более что тут многое еще впереди, так как интерпретации наблюдающейся ширины линии бывают неоднозначны (зависимость сечения от скорости сталкивающихся молекул, «сужение Дикки» и т. д.).

Еще более слабые взаимодействия молекул, происходящие на больших расстояниях и не вызывающие изменения вращательного состояния молекулы, дают еще более тонкую информацию о деталях взаимодействия молекул: они могут сдвигать частоту наблюдающейся спектральной линии полем налетающей молекулы. И этот сдвиг как источник информации бывает иногда более ценен, чем уширение линий, — он в отличие от уширения имеет еще и знак, линия может сдвигаться и вверх, и вниз по частоте, например, в зависимости от того, с каким газом взаимодействовала молекула. Могут быть случаи, когда уширение одно и то же, а сдвиг разный. Это дает в руки еще более тонкий инструмент изучения межмолекулярных взаимодействий. Поскольку сдвиг происходит на определенную величину при каждом соударении молекул, он так же пропорционален давлению, как и уширение, и обычно записывается как

$$\nu - \nu_0 = \delta P,$$

где δ — так называемый параметр сдвига.

Есть еще один важный тип соударений молекул, приводящий к так называемой связи спектральных линий. Если предыдущие взаимодействия рассматривались нами как нерезонансные, которые могли быть произведены даже жесткими шарами, снабженными диполями и т. п., то этот тип взаимодействия лучше сравнить со столкновениями похожих камертона, при которых звучащий камертон может передать звучание другому. И хотя этот камертон-молекула изменит свое состояние, но «совместное звучание» будет продолжаться дольше, чем среднее время между соударениями: суммарная спектральная линия в этом случае будет уже и выше, чем в случае

простых неупругих соударений. Именно этот тип соударений привел к изменению формы полосы кислорода у частоты 60 ГГц, о котором говорилось ранее. В этом месте имелось сгущение спектральных линий тонкой структуры кислорода с близкими частотами, переходы между которыми были разрешены. В результате форма полосы кислорода не была просто суммой отдельных линий, она стала уже и выше — в согласии с механизмом связи между линиями.

Сдвиг линий из-за столкновительной связи меняется уже как квадрат давления, потому что он зависит как от числа соударений (которое пропорционально давлению), так и от перекрытия контуров спектральных линий, от их уширения, которое опять-таки пропорционально давлению. Знак смещения частоты наблюдаемого максимума разных линий из-за столкновительной связи тоже может быть как положительным, так и отрицательным, но простое правило говорит, что линии «тянутся друг к другу».

Даже без расшифровки знание величин параметров уширения и сдвига определенных молекулярных линий очень нужно для решения важной современной задачи — интерпретации наблюдений атмосферных спектральных линий, для восстановления профилей параметров атмосферы. Самые известные базы спектроскопических данных (HITRAN, GEISA) созданы именно для решения атмосферных задач.

Мы даем ссылку на HITRAN³⁾, а также на работу по сбору столкновительных параметров линий для конкретной программы MASTER [23].

Таков краткий перечень информации о молекулах, получаемой средствами микроволновой спектроскопии.

Обратимся теперь к атомам.

Атом

Спектры атомов, попадающие в диапазон, перекрываемый микроволновой спектроскопией, намного проще молекулярных. Обычно для невозбужденных атомов это одна или несколько близко расположенных линий в сантиметровом или дециметровом диапазонах длин волн. Эти спектральные линии соответствуют так называемым переходам сверхтонкой структуры атомных спектров. Рассмотрим происхождение микроволновой спектральной линии на примере простейшего из атомов — атома водорода.

Атом водорода, как известно, состоит из протона и электрона, разделенных расстоянием для невозбужденного атома в среднем порядка $0,5 \cdot 10^{-8}$ см (радиус Бора). И протон и электрон обладают внутренним вращательным моментом — спином, равным $\frac{1}{2} \hbar$, и эти вращательные моменты могут быть направлены либо в одну, либо в противоположные стороны. С каждым из вращательных моментов связан и магнитный. Магнитный момент электрона (магнетон Бора) примерно в 1000 раз больше магнитного момента протона (ядерного магнетона). Энергия системы, состоящей из двух близко расположенных магнитных стрелок, будет различна для разных их взаимных ориентаций благодаря их магнитному взаимодействию. Разность энергий состояний, когда стрелки направлены в одну сторону, и когда в разные, энергия кванта дециметрового диапазона, будет порядка $\Delta W \approx \mu_B^2/r^3$. Величина $\Delta W/h$ соответствует частоте около 1420 МГц, это и есть широко известная линия водорода 21 см.

Магнитные моменты частиц значительно меньше электрических моментов молекул, рассмотренных ранее (тоже примерно в 1000 раз для магнетона Бора), и магнитные спектры, как правило, менее интенсивны. Спектры сверхтонкой структуры других атомов получаются сходным образом. Если величины их спинов больше 1/2, то будут разрешены и другие ориентации магнитных моментов, и число линий станет больше.

У экзотического атома позитрония, состоящего из позитрона и электрона (атом водорода, где протон заменен позитроном), обе частицы имеют большой магнитный момент, и частота перехода сверхтонкой структуры позитрония находится уже в коротком миллиметровом диапазоне длин волн.

Измерение и расчет переходов сверхтонкой структуры водорода и позитрония, как простейших квантовых систем, имеет фундаментальное значение для установления границ применимости современных теорий, и они измерены сейчас с огромной точностью. Исследования эти сложны, особенно для атомов позитрония. Получают их мало, и живут они очень короткое время (электрон и позитрон аннигилируют, превращаясь в кванты γ -излучения), так что зарегистрировать поглощение ими излучения описанными выше способами — дело безнадежное.

Однако спектроскописты и тут нашли способ наблюдения линии сверхтонкой структуры позитрония. Дело в том, что при распаде должны выполняться законы сохранения энергии, импульса, момента. Атому позитрония с суммарным спином электрона и позитрона, равным нулю (парапозитроний, спины частиц направлены в разные стороны), ничто не мешает распасться на два кванта, разлетающиеся в разные стороны и имеющие противоположно направленные спины, для фотонов равные единице каждый. В этом случае суммарный спин был и остается нулем.

Если же спины направлены в одну сторону (ортопозитроний), то закон сохранения при двухквантовом распаде никак не выполняется: был спин единица, а стал нуль либо двойка! Значит, в этом случае возможен лишь трехквантовый распад, а этот процесс менее вероятный, и ортопозитроний живет в тысячу раз дольше, чем парапозитроний.

Если микроволновым излучением на частоте линии сверхтонкой структуры перевернуть ориентацию спина, превратить ортопозитроний в парапозитроний, то он тут же распадается. Таким образом, перестраивая частоту микроволнового излучения и следя за интенсивностью распадов с помощью счетчиков γ -квантов, можно найти такую частоту, при которой интенсивность аннигиляции позитрония будет максимальной. Это и будет частота линии его сверхтонкой структуры.

Энергия получающихся γ -квантов огромна по сравнению с энергией микроволнового кванта, приведшего к распаду, и остроумная система регистрации срабатывает от ничтожного числа распавшихся атомов позитрония.

Линия сверхтонкой структуры атома водорода, кроме научной, имеет еще рабочую «профессию» — на этой линии работает водородный мазер, один из лучших хранителей эталонного значения частоты.

В последнее время расширился и круг атомных спектров, изучаемых микроволновой спектроскопией. С помощью возбуждения атомов лазерным излучением удалось получить их так называемые ридберговские спектры. В своей основе спектры эти весьма просты, но сами ридберговские атомы обладают многими необычными свойствами. Для водорода и водородоподобных атомов энергетические электронные уровни описываются соотношением

$$W = -R \cdot \frac{1}{n^2},$$

где n — главное квантовое число, R — постоянная Ридберга. Частоты переходов между уровнями с n_1 и n_2 выражаются как

$$\nu(n_1, n_2) = \frac{R}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Малым значениям n соответствуют известные оптические серии, для водорода это серии Лаймана, Бальмера, Пашена и др. А большие n , скажем $n \approx 30$, приводят к переходам, попадающим уже в микроволновую область спектра. Для переходов между соседними уровнями $n, n + 1$ частота перехода $\nu \approx 2R/hn^3$, т. е. с ростом n частоты очень быстро убывают.

Атомы в таких высоковозбужденных состояниях получают, возбуждая их переход на нужный уровень излучением лазера соответствующей частоты. Получающиеся атомы обладают многими необычными свойствами. Они квазиклассичны, это почти классические объекты, как и должно быть согласно принципу соответствия для больших квантовых чисел. Электрон в них, как далекая планета вокруг Солнца, неспешно движется вокруг ядра на большом расстоянии от него. Расстояния действительно велики — радиус орбиты возрастает как n^2 , и ридберговские атомы имеют гигантские по атомным масштабам размеры. Велики и дипольные моменты перехода. Они растут от характерной величины 1 дебай (порядка 1 заряда электрона на расстоянии 1 Å) так же, как размеры атомов, — как n^2 . Для $n = 30$ размеры ридберговского атома в 1000 раз больше размеров обычных атомов, и дипольный момент достигает 1000 Д.

Благодаря большому дипольному моменту, который в выражение для взаимодействия с полем входит еще в квадрате, атом в таком состоянии весьма сильно связан с электромагнитным полем. Эти атомы могут, в частности, служить хорошими приемниками излучения, на их основе легко строить мазеры и т. д. Для них придуман и остроумный метод индикации — по ионизации атомов в приложенном электростатическом поле, «наклоняя» потенциальную яму атома приложенным электрическим полем до тех пор, пока из нее не «выплеснется» электрон. По величине приложенного поля можно определить, в каком состоянии находился атом.

Нарисованная нами картина, конечно, упрощена: на частоты линий ридберговских атомов оказывает влияние еще ряд не учтенных здесь факторов, и прецизионные измерения частот переходов рас-

ширяют понимание свойств атомов и способствуют улучшению методов их расчета. К счастью, времена жизни ридберговских атомов велики, хоть атом и возбужден, и микроволновые линии достаточно узки для точных измерений.

Ридберговские атомы были использованы для демонстрации «управления неуправляемым» — управления спонтанным излучением — именно благодаря их гигантским дипольным моментам. Об этом мы расскажем ниже.

Кроме получения описанной выше информации об атомах и молекулах, во многом относящейся к фундаментальным исследованиям, микроволновая спектроскопия может быть использована и в прикладных целях — для химического молекулярного анализа. Универсальность, высокая избирательность и в ряде случаев высокая чувствительность делают ее полезной для химиков-аналитиков. В 70-е годы прошлого века микроволновая спектроскопия была успешно применена советскими исследователями к анализу веществ особой чистоты.

НЕСКОЛЬКО ВАЖНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ

С микроволновой спектроскопией связано появление и развитие ряда новых направлений в науке и технике. О некоторых из них мы кратко расскажем в этом разделе.

Мегагерц, килогерц, герц, миллигерц... Лучше всего свободный неподвижный атом

Повышение разрешающей способности, получение все более узких спектральных линий имеет большое значение как для собственно спектроскопии высокого разрешения, так и для тесно связанных с ней квантовых стандартов частоты и времени.

Ширина микроволновых спектральных линий в первые послевоенные годы измерялась мегагерцами или их долями. В относительных единицах эта ширина составляла примерно 10^{-5} — 10^{-6} от доли частоты линии. Именно получение таких весьма узких для тогдашней спектроскопии линий вывело микроволновую спектроскопию на передний край всей спектроскопии высокого разрешения.

В 1980-е годы микроволновая спектроскопия уменьшила ширину наблюдающихся линий еще в миллион раз, доведя ее в некоторых опытах до десятков миллигерц, а в относительных единицах — до 10^{-12} . Квантовые стандарты частоты, начав в аммиачных часах с почтенной в 1950-е годы стабильности $5 \cdot 10^{-9}$, достигли в настоящее время стабильности 10^{-15} , уже создана база для следующего поколения стандартов, стабильность которых может достичь величины 10^{-16} . И это, по-видимому, не предел!

Читатель может представить, какие возможности открываются сейчас для экспериментов с помощью инструмента, реагирующего на такие изменения измеряемой величины, которые соответствуют изменению длины в 1000 км на поперечник одного атома! Часы, идущие с такой точностью, со времени образования нашей планеты (4,7 млрд. лет) ошиблись бы не более чем на несколько секунд.

Потребность в узких линиях весьма велика как в области «чистой» науки, планирующей все более тонкие эксперименты по про-

верке фундаментальных теорий строения мира (например, изменяются ли фундаментальные константы во времени?), так и в области таких практически важных приложений, как, например, глобальные навигационные системы, базирующиеся сейчас на квантовых стандартах частоты.

Что же мешает получать тонкие линии? В реальной жизни это в первую очередь возмущение изучаемой системы различными взаимодействиями, которые смещают их энергетические уровни. Поэтому в твердом теле и в жидкостях очень узкие линии получить невозможно — мешает влияние соседних молекул и атомов, своими полями «размазывающих» линии. В газах этой помехи нет — молекулы и атомы сближаются с соседями только при редких соударениях и большую часть времени находятся в изолированном состоянии, сохраняя свою индивидуальность. Здесь возникают уже другие причины уширения наблюдающихся спектральных линий.

Наиболее фундаментальная из них — конечность времени пребывания квантовой системы в определенное квантовом состоянии, иначе говоря, конечность времени жизни частицы на уровне τ . Ширина линии Δv , обусловленная этим процессом, равна

$$\Delta v \approx 1/\tau. \quad (6)$$

Здесь τ имеет смысл времени жизни между соударениями молекул или атомов.

Соударения, естественно, будут реже в более разреженном газе, и обусловленная ими ширина линии уменьшается линейно с давлением. Для микроволновых линий коэффициент поглощения в пике не зависит от давления, и при откачивании газа из ячейки до определенных пределов линия только обостряется, интенсивность ее не уменьшается. Так происходит только до давлений, измеряемых десятками — сотнями долями миллиметра ртутного столба. При дальнейшей откачке сужение линии останавливается и интенсивность ее начинает уменьшаться. Это вступает в действие другой, тоже достаточно фундаментальный механизм уширения линий — эффект Доплера. Пока речь идет об эффекте Доплера первого порядка.

Как известно, этот эффект состоит в изменении частоты (или длины волны), наблюданной при движении источника света, радиоволн или звука относительно приемника или наблюдателя. Эффект Доплера первого порядка для нашего случая, когда молекула дви-

жется со скоростью v , а излучение — со скоростью c , описывается соотношением

$$v = v_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \beta \right), \quad (7)$$

где v — наблюдаемая частота, v_0 — частота покоящегося источника, β — угол между скоростью движения и направлением на наблюдателя.

Каждая молекула в газе, движущаяся со своей скоростью v , воспринимает излучение источника на своей частоте v , и суммарная спектральная линия ансамбля молекул оказывается составленной из массы отдельных узких линий с вершинами, смещенными относительно центральной частоты. Ширина доплеровской линии по порядку величины равна

$$\Delta v_D \approx v_0 \frac{v}{c}, \quad (8)$$

а численное значение множителя v/c легко определяется, если вспомнить, что скорость молекул есть практически скорость звука: для обычных условий $v/c \approx 10^{-6}$. Вот предел уменьшения относительной ширины линии в этих условиях.

Исследователям пришлось долго бороться с доплеровским уширением, эта борьба не окончена и сейчас, и вся современная спектроскопия сверхвысокого разрешения именуется субдоплеровской.

Простейший и старейший способ борьбы с доплеровским уширением линий есть использование не газа, в котором молекулы движутся по всем направлениям, а молекулярного пучка, в котором молекулы летят поперек направления распространения излучения. При этом $\beta = \pi/2$ и в выражении (7) $\cos \beta = 0$.

С помощью спектрометров, использующих этот эффект, можно наблюдать линии раз в 10—20 уже доплеровских. Дальнейшему сужению линий препятствует в конечном счете неточная перпендикулярность движения молекул и распространения излучения. Всегда часть молекул и часть излучения на краях пучка движутся под различными углами друг к другу. Немного расходится излучение, немного — пучок, и спектральная линия не сужается далее.

Чтобы обойти эту трудность, длинный плоский фронт волны создают из отдельных фрагментов, ставят на пути излучения два ко-

ротких резонатора, разделенных большим промежутком (метод Рамзая), и, проигрывая в интенсивности, вырезают все более тонкий молекулярный пучок. При разумной длине пучка порядка метра уширение за счет времени пролета равняется нескольким сотням герц, а относительная ширина линии в микроволновой области — уже 10^{-8} .

Пучковые устройства позволили создать цезиевый стандарт частоты, пучковые мазеры, провести ряд спектроскопических исследований, наблюдать не только саму сверхтонкую структуру линии, но, скажем, и расщепление, обусловленное различием в одну тысячную постоянных сверхтонкой структуры верхнего и нижнего уровней в инверсионном спектре аммиака.

Двигаться дальше по пути увеличения длины пучка было затруднительно по целому ряду причин, и было видно, что много на этом пути выиграть нельзя — не делать же установки длиной в 100 метров!

Очевидным в принципе путем сужения линии в газовых и пучковых спектрометрах был бы путь замедления движения атомов и молекул — в идеале до их полной остановки в пространстве. Однако еще недавно такое предложение из уст спектроскописта могло вызвать лишь улыбку его коллег. Ведь это означало ни более? ни менее как предложение избавиться от неустранимого в обычных условиях теплового движения частиц газа, придающего ему его свойства. И все-таки именно на этом «безумном» пути и не одним, а несколькими способами было достигнуто наибольшее продвижение к сверхузким спектральным линиям.

Один из путей борьбы с доплеровским уширением линий возник из догадки профессора Р. Дикки о том, что движение частицы достаточно ограничивать лишь с точностью до долей длины волны рабочего перехода, а не размера частицы, — ведь это огромная разница! Для иллюстрации он привел воображаемый опыт с генератором, летающим от стенки к стенке. Спектр такого генератора для наблюдателя со стороны — это спектр частотно-модулированного колебания. И при малых индексах модуляции этот спектр имеет составляющую на несмещенной частоте генератора, и «боковики», положение которых зависит от скорости. При переходе к «ряду генераторов, летающих с разными скоростями» — к газу — получим, что «боковики» усредняются, а центральные составляющие спектра сложатся! Были обнаружены такие переходы, которые слабо возмущаются при взаимодействии с определенным классом объектов. Переходы эти —

рассмотренные нами магнитные переходы сверхтонкой структуры атомов H, Cs, Rb и др., а партнеры по соударению — либо большие молекулы типа парафинов, фторопластов и т. п., либо атомы инертных газов — Ar, Kr, Xe, некоторые молекулы и т. д. Например, атом H при столкновении со стенкой из фторопласта изменяет фазу лишь на $4 \cdot 10^{-7}$ рад, и до полной потери когерентности может испытать миллион таких соударений.

Р. Дикки предложил заключать исследуемые атомы в колбу размерами меньше длины волны ($\sim \lambda/4$), покрытую изнутри веществом, не изменяющим состояние атома при соударении. Тогда спектральные линии этих атомов должны будут оставаться почти такими же узкими, как и линии неподвижных. Например, для атома H, длина волны перехода которого примерно 21 см, размеры такой колбы составляют около 5 см. Атомы водорода, летая от стенки к стенке в колбе, покрытой изнутри фторопластом, не меняют состояния, а потому живут около 1 с, что дает возможность получить линию шириной примерно в 1 Гц. На таких узких линиях работают водородный мазерный стандарт частоты и пассивный водородный стандарт.

Эти линии уже, чем у пучкового цезиевого стандарта. Почему же в качестве хранителя секунды был выбран цезий? Потому что накапливающиеся эффекты соударений со стенкой приводят в конце концов к некоторому смещению частоты наблюдающейся линии. Этот сдвиг частоты зависит от плохо контролируемых параметров, характеризующих состояние поверхности покрытия, сама эта поверхность стареет, и упомянутые эффекты, хоть и весьма малые, делают значение получающейся частоты линии менее контролируемым. В конструкции цезиевого стандарта такие взаимодействия со стенками отсутствуют, поэтому именно он был выбран первичным эталоном частоты.

В стандартах частоты на парах рубидия для сужения линии используются ограничения движения атомов Rb так называемыми буферными газами, столкновения с частицами которых не изменяют квантовых состояний атомов Rb. Выбор таких газов весьма обширен. Соударения с частицами буферных газов все-таки приводят к сдвигам частоты линии, поэтому рубидиевый стандарт относится к классу вторичных, частота которых должна калиброваться по первично му эталону. К счастью, соударения с разными газами смещают линию Rb в разные стороны, и создатели рубидиевых стандартов гото-

вят смеси буферных газов для получения несмешенной линии, уменьшения температурных зависимостей и т. д.

Рубидиевый стандарт частоты — самый компактный и легкий среди квантовых стандартов. Сейчас есть варианты рубидиевого стандарта размером с рисовое зерно и мечты об установке их в сотовые телефоны, но это, пожалуй, трудно исполнимо. А вот стандарты размером побольше живут.

Другим путем сужения спектральных линий стал путь действительного замедления движения атомов давлением света. Этот эффект впервые экспериментально наблюдал П. Н. Лебедев в своих тончайших опытах, завоевавших ему мировое признание. А сейчас его практически используют в стандартах частоты и спектрометрах высокой разрешающей силы.

Каждый фотон переносит импульс, равный $h\nu/c$, и при поглощении фотона атом получает от него толчок, изменяющий скорость атома согласно закону сохранения импульса системы атом — фотон. Например, при поглощении атомом натрия фотона, соответствующего желтой линии спектра, скорость атома изменяется на 3 см/с. Возбужденный после поглощения фотона атом через малое время спонтанно излучает фотон, причем направление этого спонтанного излучения случайно, никак не связано с направлением движения поглощенного фотона. Излучая фотон, атом испытывает отдачу, его скорость опять изменяется на 3 см/с, но уже в другом направлении.

Если многократно повторять этот процесс, направив на атом луч света, поглощать фотоны атом будет все время с одного направления, а излучать — во все стороны равновероятно. Действие толчков отдачи в разных направлениях усреднится почти до нуля, и результатирующим эффектом будет давление света на атом.

Но остается еще задача селективного воздействия излучения — надо замедлять быстрые атомы, не трогая медленных. Простым решением явилось использование самого эффекта Доплера.

Частота лазера устанавливается немного ниже резонансной частоты атомов. Тогда быстро летящие навстречу лазерному пучку атомы окажутся в резонансе с лазерным излучением, будут поглощать фотоны и замедляться. Когда же атомы замедлятся, они выйдут из резонанса и не будут взаимодействовать со светом.

Более перспективным оказалось замедление атомов не в пучке, а в ловушке. Применение шести лазеров по трем осям и «туда и об-

ратно» создает «оптическую патоку» (optical molasses), в которой вязнут атомы.

Существует теоретический предел доплеровского замедления, связанный с флуктуациями «отдачи» при хаотическом переизлучении поглощенных фотонов. Этот предел оказался, например, для натрия 240 мкК, для цезия — около 125 мкК. Дальнейшему продвижению помог случай, который приходит чаще на помощь работающим. Была получена температура в несколько раз ниже теоретического предела (40 мкК) и не при тех условиях, которые считались оптимальными. Пришлось разбираться, и в результате был обнаружен целый ряд процессов, ведущих к «сверхохлаждению». Один такой процесс был назван сизифовым, потому что в нем замедляемый атом, потративший часть своей кинетической энергии на взирание на потенциальную гору, вдруг оказывается опять у ее подножия и, как Сизиф, опять должен «катить камень вверх». В результате порог был отодвинут до 2,5 мкК...

Здесь мы не можем далее рассматривать этот весьма увлекательный процесс и отсылаем интересующихся к Нобелевской лекции профессора К. Коэн-Таннуди. Сейчас возможно охлаждение до нанокельвинов.

В последнее время значительно продвинулась вперед и техника ограничения движения частиц в областях, сравнимых с длиной волны. Дело в том, что время жизни частиц на определенных энергетических уровнях в колбах, покрытых фторопластом, а также в атмосфере буферных газов даже для наиболее невосприимчивых к внешним воздействиям атомов ограничивается величинами порядка секунды. В конечном счете соударения атомов и молекул с поверхностями или частицами буферных газов все же слишком жестки. Исследователи стремятся ослабить эти взаимодействия, продлить время жизни частиц и получить еще более узкие спектральные линии.

Значительный прогресс в этом направлении связан с предложением использовать не нейтральные атомы или молекулы, а заряженные частицы — ионы. Ионы не должны соударяться со стенкой или буферным газом, иначе они рекомбинируют, перестают оставаться ионами, поэтому для ограничения их движения можно использовать только электрические или магнитные макроскопические поля. Заряженная частица сильнее взаимодействует с полями, для удержания ее можно использовать намного более слабые поля, чем для ней-

тральной частицы. При этом ослабится и воздействие внешних полей на энергетические уровни атомов.

Но заряд невозможно закрепить в пространстве электростатическими силами — в любой конфигурации электростатических полей всегда найдется путь утечки заряженных частиц.

Выход был найден в переходе к динамике, к так называемым радиочастотным квадрупольным ловушкам для ионов, использующим градиентную силу высокочастотного электрического поля, выталкивающую заряженные частицы в область слабого поля. Запертые комбинациями постоянных и переменных полей в вакууме ионы живут в ловушках сутками! Из этого запаса, соответствующего возможной ширине линии всего 10^{-5} — 10^{-6} Гц, в настоящее время научились использовать лишь малую часть — сотую или тысячную. Но и эта малая доля соответствует неслыханно узким линиям, ширина которых уже сейчас измеряется тысячными долями герца.

Микроволновая спектроскопия атомных ионов в ловушках позволила сразу же получить точнейшие данные о величине сверхтонкого расщепления в целом ряде ионов. Частота перехода сверхтонкой структуры иона $^{171}\text{Yb}^+$, например, измеренная на ранних установках, была равна 12 642 812 124,2 Гц, статистическая ошибка — 0,005 Гц, суммарная погрешность около 1 Гц.

Мы не случайно привели две оценки точности значения частоты v ; они иллюстрируют разрыв в точностях непосредственного измерения частоты наблюдающейся линии и определения затем значения частоты несмещенной линии — собственно сверхтонкого расщепления линии.

Что же смещает линию столь значительно, что одна только неточность в экстраполяции в 150 раз превышает ошибку эксперимента? Смещает линию фундаментальная причина — квадратичный эффект Доплера — или релятивистское замедление времени для ионов, движущихся в ловушке. Релятивистское замедление времени для частиц, движущихся со скоростью v , приводит к уменьшению наблюдающейся частоты линии

$$v = v_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Это замедление по житейским меркам ничтожно, ведь, как помнит читатель, для атомов и молекул $v/c = 10^{-6}$, и, следовательно, $v^2/c^2 = 10^{-12}$ (хотя для ионов в ловушках скорости могут быть намно-

го больше!). Однако точность существующих стандартов частоты, и тем более точность перспективных стандартов, такова, что релятивистское замедление времени для частиц, движущихся вовсе не с релятивистскими скоростями, становится определяющим фактором в оценке точности.

Эффект Доплера второго порядка принципиально неустраним для движущихся частиц. Этим он неудобнее доплер-эффекта первого порядка: смещение частоты за счет этого эффекта может быть как положительным, так и отрицательным, и для его компенсации созданы специальные схемы. Квадратичный же эффект Доплера в настоящее время лишь учитывается расчетным путем по скорости частиц, определенной, скажем, из уширения линий в виде поправки к измеренному значению частоты. А устранять надо не только смещение, но и уширение линий квадратичным эффектом Доплера из-за разброса скоростей частиц! Единственный путь ослабления доплер-эффекта второго порядка — замедление движения, охлаждение частиц.

В последнее время и в этом направлении достигнуты существенные успехи. Ионы в ловушках охлаждаются также излучением лазера. Оказалось возможным использовать одиночные ионы в ловушках, компенсируя уменьшение сигнала из-за уменьшения числа ионов увеличением интенсивности обмена ионов фотонами. Результаты сравнения, например, частот «оптических часов» на ионах $^{27}\text{Al}^+$ и $^{199}\text{Hg}^+$ в Национальном институте стандартов и технологий США (НИСТ) в 2008 году с использованием «оптических гребенок» позволили определить их отношение как $v\text{Al}^+/v\text{Hg}^+ = 1,052\,871\,833\,148\,990\,438(55)$, т. е. с точностью $5 \cdot 10^{-17}$. При этом поправка на доплер-эффект, разумеется, больше у иона алюминия — он легче. Там много и других поправок. Мы не будем далее вдаваться в эти подробности, так как наш предмет в основном не оптические, а микроволновые стандарты. Сейчас в роли «атомных часов» состязаются несколько микроволновых и оптических стандартов частоты на атомах или ионах стронция, алюминия, ртути, кальция, иттербия... У каждого есть свои преимущества и недостатки. Следите за сайтом Отделения времени и частоты НИСТ²⁾ в Боулдере, где, по удачному выражению одного из исследователей, создалась критическая масса как точнейшего оборудования, так и опыта исследователей.

И все же понятный каждому «идеал» для создания первичного эталона частоты — это свободный неподвижный атом в пространстве. Как это возможно?

Путь к этому был проложен «фонтанным» стандартом частоты на нейтральных атомах все того же цезия. Идея (мечта!) о фонтане зародилась еще в 1950-е годы в предложении Дж. Захариаса, приведенном в книге Ч. Таунса [1]. Но практическое воплощение она получила недавно, и не в том виде, как думалось Дж. Захариасу. В стандарте частоты НИСТ F-1, являющемся первичным в настоящее время, используется, по существу, тот же пучковый метод спектроскопии в конфигурации Рамзеля. Только тепловые скорости пучка заменены здесь на скорости, которых хватает только на подбрасывание облачка атомов цезия на высоту в один метр. Облачко почти неподвижных атомов цезия создается замедлением их движения с помощью лазеров. Когда облачко сформировано, эти лазеры выключаются, и еще один лазер дает снизу деликатный толчок атомам цезия, которые на пути вверх пролетают через резонатор с СВЧ-полем нужной частоты. Потом они поднимаются на метр, останавливаются в поле тяжести и падают вниз, опять проходя через тот же резонатор. Совершили ли они квантовый переход под действием полей в резонаторе, определяет еще один лазер и фотоприемник. Частота СВЧ- поля подстраивается для достижения резонанса. Это и есть частота стандарта. Ширина «часового» перехода в таком стандарте определяется полным временем полета атомов и составляет около одного герца по сравнению со 100 Гц пучкового стандарта. Абсолютная стабильность такого стандарта сейчас превосходит 10^{-15} .

Естественным путем преодоления предела, связанного с конечностью времени пролета атомов, является вынос стандарта в невесомость. Такой опыт запланирован на Международной космической станции (МКС), и исследователи рассчитывают на абсолютную стабильность не хуже чем 10^{-16} .

Связь между радиочастотными и оптическими стандартами частоты еще совсем недавно осуществлялась цепочкой умножения частоты с подстраиваемыми системами фазовой стабилизации частоты промежуточными генераторами — «маховиками». Использовавшаяся в Физико-техническом институте в Германии (РТВ) в 1996 году для первого фазово-когерентного измерения частоты излучения в оптическом диапазоне цепочка умножения частоты занимала три

большие лаборатории в двух зданиях. Сейчас лазеры, генерирующие последовательность фемтосекундных импульсов, создают «гребенку» сфазированных частот, простирающуюся от микроволнового до оптического диапазона. Появилась точнейшая измерительная линейка. С использованием оптической гребенки частот основная аппаратура сравнения умещается на одном лабораторном столе и имеет на много порядков более высокую точность. Мир бежит вперед! Но в то же время порой и останавливается. Профессор Т. В. Хенш задает вопрос: почему на почти очевидную идею частотных гребенок, основанных на генерации гармоник, ушло несколько десятилетий? «По-видимому, основная причина заключается в том, что никто все-рьез не верил, что частотные гребенки могут работать», — отвечает он [7]. Старая история о новом платье короля и маленьком мальчике веcна! Я очень порекомендовал бы почитать нобелевские лекции профессоров Т. В. Хенша и Дж. Л. Холла, которые сейчас есть и на русском языке в УФН [7, 8]. Для нас же здесь важно отметить факт «слияния» микроволновых и оптических измерений в настоящее время.

Мазеры

Мазеры — микроволновые усилители, использующие индуцированное испускание излучения, — кровное детище микроволновой спектроскопии. В их основе лежат три принципа: принцип инверсии населенности энергетических уровней, т. е. получения атомов и молекул в одном, верхнем по энергии, квантовом состоянии, принцип индуцированного другим излучением испускания кванта атомом или молекулой, находящимися в верхнем энергетическом состоянии, и принцип обратной связи, замыкающий круг самовоспроизведения когерентного излучения в мазере. Принципы эти сейчас в применении к атомным и молекулярным системам привычны и естественны. Но так было не всегда.

Основа для получения атомов и молекул в одном, причем любом — верхнем или нижнем по энергии — квантовом состоянии была заложена в опытах с атомными и молекулярными пучками. В пучках, получающихся истечением газов и паров в вакуум, атомы и молекулы, не сталкиваясь друг с другом, движутся прямолинейно.

В 20-е годы О. Штерн и В. Герлах, пытавшиеся отклонить направленный пучок атомов серебра неоднородным магнитным полем,

получили прекрасный и неожиданный результат: пучок не размазался беспорядочно, чего можно было ожидать при хаотичности ориентации в пространстве магнитных моментов атомов серебра, а расщепился на два четких пучка, двигавшихся уже под несколько различными углами и образовавших на мишени два пятна осадка в виде четких полосок.

Так, на вещественном, макроскопическом уровне обрело реальность существование определенных квантовых состояний микроскопических систем, которые стало возможным разделить физически, подействовать на них по отдельности. Например, можно было преградить путь одному из пучков экраном, и тогда в остальной части установки продолжали бы лететь частицы только в одном из двух квантовых состояний.

Предложение индуцировать квантовые переходы в пучковых радиочастотных спектрометрах было выдвинуто и реализовано в конце 30-х годов, намного позже известной статьи А. Эйнштейна о спонтанном и индуцированном излучении, появившейся в начале века.

Причина этого запаздывания в том, что развитие спектроскопии шло от оптической области спектра, где в то время не существовало источников излучения, достаточно мощного и когерентного, чтобы заметно изменить скорость излучения атомов и молекул. Спонтанное же излучение было сильным, так как его интенсивность пропорциональна кубу частоты, и оно преобладало. Спектроскописты привыкли к тому, что переходы с излучением происходили сами собой, и только констатировали, у какого перехода больше вероятность.

Лишь когда физикам пришлось начать разбираться в поведении атомов и молекул в пучках, пролетающих через области статического во времени, но переменного в пространстве электрического или магнитного полей, стало понятно, что в этих условиях могут происходить изменения квантовых состояний частиц, квантовые переходы. Эти переходы вызываются действием резонансных спектральных компонент импульса поля на молекулу, пролетающую область поля. Только тогда и было высказано предложение о целенаправленной стимуляции переходов действием на молекулу резонансных полей, создаваемых генераторами радиоизлучения.

Так появился резонансный метод Раби, в котором монохроматическое радиоизлучение, попадая в резонанс с атомными или молекулярными квантовыми переходами, вызывало изменение квантового состояния атомов или молекул, которые, уже по-другому отклоняясь

магнитными или электрическими полями, попадали или не попадали на детектор частиц, как это было описано ранее.

Спектроскописты начали вызывать квантовые переходы с помощью излучения, и эти переходы могли совершаться как сверху вниз, так и снизу вверх относительно энергии уровней. Первый случай соответствовал индуцированному излучению, которое, однако, в то время не наблюдалось. Более того, не ощущалась в достаточной мере сама неотличимость индуцированного кванта от кванта индуцирующего, о чем свидетельствует, например, прекрасная в других отношениях статья профессора Р. Дикки о явлении когерентного спонтанного излучения, появившаяся непосредственно перед созданием мазера.

Принцип же обратной связи был обычен для радиофизики, он использовался во всех генераторах, бывших под рукой у каждого экспериментатора для получения когерентного излучения. Однако надо было перенести этот принцип на объекты совсем другого класса!

Так что, по-видимому, совсем не случайно к идеи мазера пришли одновременно трое спектроскопистов. В их руках был практический конструктор квантовой механики. Материал был под рукой, как знаменитое яблоко у Ньютона.

Параметры первых мазеров и как стандартов частоты, и как источников когерентного излучения, и как малошумящих усилителей сейчас далеко превзойдены другими мазерами и лазерами. Но у пучковых молекулярных мазеров осталась неизменной одна их роль — спектроскопическая — роль одного из лучших средств исследования сверхтонкой структуры молекулярных спектральных линий. Принципиально неизменной осталась и их схема, усовершенствовались лишь спектроскопические параметры.

Мазеры с длиной пучка, измеряющейся метрами, и с разрешением в сотни герц позволили провести целый ряд исследований и получить надежные данные о сверхтонкой структуре молекулярных уровней.

Как известно, потомками мазера стали лазеры, и их прогресс огромен. Но микроволновые спектроскописты ждут появления перестраиваемого лазера на терагерцовую область частот, да еще и с приличной мощностью. Ожидание затянулось на десятилетия. По-видимому, эта область частот, издавна известная как «спектроскопический провал», действительно сильно его напоминает. Сейчас в

развитие этой области вкладываются заметные деньги, и, наверное, в конце концов решение будет найдено.

Полезным дополнением к разделу «Мазеры» может стать рассказ о том, как после управления индуцированным излучением, использующимся в мазерах, исследователи научились управлять и спонтанным излучением частиц, которое вроде бы по определению неуправляемо, спонтанно. Кстати, идея — а потом и ее осуществление с группой сотрудников — принадлежит тому же Д. Клеппнеру, который создал водородный мазер.

Введенное А. Эйнштейном вместе с понятием индуцированного излучения понятие спонтанного излучения расшифровывалось как тоже индуцированное излучение, но индуцированное нулевыми колебаниями вакуума на частоте перехода — полкванта в каждой моде, а мод в пространстве очень много. Ну, раз нулевые колебания вакуума — это и воспринималось как что-то свыше, даже немного не всерьез. До тех пор пока кто-то не принял это всерьез. Если бы взять частицу на таком уровне, с которого возможен только один переход, и поместить ее в металлический объем, где мода электромагнитных колебаний на частоте этого перехода существовать не может (типа запредельного волновода), — что получится? Разумеется, мы предполагаем при этом, что стенки объема идеально отражающие. Тогда не сможет частица спонтанно излучить квант, и индуцирующего поля нет, и излучить его некуда. Время жизни частицы на этом уровне увеличится (не до бесконечности; есть, скажем, переходы, запрещенные в дипольном приближении, но разрешенные в квадрупольном, и т. д. — путь изменить состояние всегда найдется, но он будет более долгим). Вот такая идея, позволяющая воочию увидеть незримые нулевые колебания пространства. Теперь начинается «а как это сделать?».

Время жизни частицы, обусловленное спонтанным переходом на другой уровень, для обычных молекул с дипольным моментом порядка 1 Д (10^{-18} ед. СГСЕ) и частотой перехода порядка 10^{11} Гц ($\lambda \sim 3$ мм) будет порядка 10 000 с, трех часов. Это время неудобно для постановки лабораторного опыта. Но время жизни убывает как квадрат дипольного момента перехода. Д. Клеппнер и придумал взять ридберговский атом с огромным дипольным моментом, соответствующим времени жизни в свободном пространстве порядка 0,5 мс. Это время уже соизмеримо с временем пролета атомным пучком

лабораторной установки. Теперь надо придумать частицу только с одним путем распада. В качестве такой частицы он взял ридберговский атом в так называемом круговом (circular) состоянии, когда три квантовых числа, характеризующие его состояние: n — главное квантовое число, l — орбитальное квантовое число, момент вращения электрона, и m — проекция момента на ось вращения, — находились в соотношении $(n, l, m) = (n, n - 1, n - 1)$. Тогда единственный путь распада — это переход $(n, l, m) = (n, n - 1, n - 1) \rightarrow (n - 1, n - 2, n - 2)$. Такой переход соответствует классическому дипольному излучению электрона на круговой орбите. Теперь можно подумать о схеме экспериментальной установки. Пучок атомов цезия проходил сначала через область, в которой атомы цезия возбуждались с помощью лазеров в «круговое» состояние ($n = 22, l = m = 21$). На другом конце установки располагался детектор, основанный на избирательной ионизации атомов, позволяющий различить их квантовое состояние. А посередине располагался резонатор на нужную моду колебания, который сближением его зеркал можно было сделать запредельным для указанного выше перехода. Время жизни атомов было выбрано меньше времени пролета ими установки, и, пока резонатор был не запредельным, до детектора возбужденные атомы не долетали, сигнал был равен нулю. Но как только стенки сближались до величины, делающей резонатор запредельным, атомы достигали детектора, появлялся сигнал. Обработка данных эксперимента показала, что время спонтанного распада возбужденных атомов увеличивалось в 20 раз. Так что и спонтанным излучением можно управлять. Мы опустили много технических подробностей, таких, например, как необходимость охлаждать стенки, имеющие конечную проводимость, чтобы не мешало тепловое излучение, и т. д., и пытались показать только изящество эксперимента, продемонстрировавшего, что нулевые колебания вакуума — вещь вполне реальная. Упомянем еще об одной области исследований — разновидности матричной спектроскопии с необычной матрицей — нанокапелькой жидкого гелия. Например, в опытах профессора В. Егера изучалось образование в холодном пучке комплексов $N_2O - (He)_n$ при n от 1 и до десятков. Легко понять, что момент инерции комплекса увеличивался при увеличении n . Но так продолжалось только до $n = 6$. Начиная с этого числа присоединенных атомов Не вращение комплекса «отсоединялось» от остального гелия, момент инерции более не увеличивался: наступала «микроскопическая сверхтекущесть» гелия-4. Этот изящ-

ный опыт показал, что для наступления явления сверхтекучести достаточно совсем немного атомов гелия, окружающих «микроскопический маятник», или, правильнее, волчок.

Атмосферная спектроскопия

В настоящее время глобальный мониторинг атмосферы Земли, получение данных для прогнозирования погоды и предсказания изменений климата осуществляются в конечном счете с помощью микроволновых радиометрических измерений с искусственных спутников Земли. Распределение по высоте температуры определяется обычно по линиям кислорода, который есть везде в атмосфере. Распределение по высоте влажности определяется, естественно, по линиям паров воды. Наблюдающиеся атмосферные линии образуются как сумма вкладов в профиль линии на каждой высоте. На каждой высоте свои давление и температура, т. е. своя ширина линии. Вы чувствуете неопределенность — ведь ширина линии зависит и от давления, и от температуры газа. Далее из наблюдающегося профиля нужно извлечь распределение по высоте. Как всякая обратная задача, это задача трудная, она требует, с одной стороны, знания модели, а с другой — знания параметров использующихся спектральных линий.

Для интерпретации наблюдающихся со спутника сложных профилей атмосферных линий необходимы лабораторные измерения констант столкновительного взаимодействия соответствующих молекулярных переходов: уширения, сдвига и столкновительной связи (интерференции) спектральных линий, от точности знания которых непосредственно зависит точность извлекаемой информации, да еще и их температурных зависимостей. Вот получение параметров линий и есть задача лабораторной микроволновой спектроскопии.

До самого последнего времени не удавалось достичь нужной точности лабораторных измерений этих параметров, особенно в миллиметровом и субмиллиметровом участках спектра. Для важнейшей диагностической линии молекулы воды в области частот 183 ГГц разброс значений констант уширения, измеренных в различных лабораториях, достигал 30 %, а константа сдвига вообще не была измерена в лаборатории. Ошибки в определении констант уширения линий молекулы кислорода доходили до 25 %. В то же время анализ ошибок восстановления профилей температуры и

влажности показал, что ошибка в значении константы уширения, превышающая 5 %, становится основной в суммарной ошибке определения параметров атмосферы. Повышение точности лабораторных исследований необходимых констант атмосферных линий являлось актуальной задачей экспериментальной физики, имеющей и важнейшее прикладное значение. В самое последнее время эта задача успешно решена в нашей стране. Для линий, приведенных на рис. 8, и для ряда других точность измерений параметров доведена до 1 %, а надежность значений достигается измерением линий двумя спектрометрами с различным принципом действия, работающими при давлениях, отличающихся в сотни раз. Это как раз спектрометры, описанные выше — РАД и резонаторный.

Область спутниковых исследований непрерывно расширяется как по числу наблюдаемых молекул, так и по спектральному диапазону, который для планирующихся аппаратов (например, HIFI/Herschel (Heterodyne Instrument for Far Infrared, Herschel satellite) Европейского космического агентства, JEM/SMILES (Japan Experimental Module / Sub-Millimeter Limb Emission Sounder — Международная космическая станция) Космического агентства Японии и др.) перекрывает субмиллиметровую и терагерцовую области спектра. Наблюдение спектральных линий малых составляющих атмосферы при лимбовом зондировании (лимбовое зондирование — это когда со спутника смотрят «вдоль» атмосферы, на линию горизонта, чтобы на луче оказывалась максимальная толщина атмосферы) дает возможности экологического мониторинга атмосферы, изучения процессов разрушения озонового слоя и т. п. И, как всегда, возможность получения глобальных распределений параметров атмосферы, примесных газов и т. п. сразу меняет и возможности, например, прогнозов погоды — появляется «пища для суперкомпьютеров», можно строить и проверять модели всей атмосферы и развития движений в ней и т. д.

Межзвездные молекулы

Открытие в космосе многоатомных молекул аммиака NH_3 (1968 г.) и воды H_2O (1969 г.) по их микроволновым спектральным линиям было большим сюрпризом для ученых, так как до этих пор всеми предполагалось, что поскольку межзвездное вещество сильно разрежено, то максимум, на что можно рассчитывать, — это на встречу в

космосе двух атомов, которая может привести к образованию двух-атомной молекулы. Такая молекула и была обнаружена — OH.

Однако вслед за аммиаком и водой в космосе были обнаружены спектральные линии все большего числа других молекул, перечисленных ниже, даже таких, которые трудно получить в лаборатории, например HCCCCCCCCCN! Далее мы приводим список молекул, обнаруженных в космическом пространстве на февраль 2009 г. Немногие молекулы, обнаруженные не по микроволновым спектральным линиям, указаны в скобках.

Двухатомные:

(H₂), CO, CSi, CP, CS, NO, NS, SO, HCl, NaCl, KCl, AlCl, AlF, PN, SiN, SiO, SiS, (NH), OH, (C₂), CN, HF, FeO, LiH, CH, CH⁺, CO⁺, SO⁺, (SH), O₂, N₂, CF⁺, PO.

Трехатомные:

NaCN, N₂O, NH₂, OCS, CH₂, HCO, C₃, C₂H, C₂O, C₂S, AlNC, HNO, SiCN, N₂H⁺, SiNC, c-SiC₂, HCO⁺, HCS⁺, H₃⁺, HCP, CCP.

Четырехатомные:

NH₃, H₂CS, (C₂H₂), HNCO, HNCS, H₃O⁺, SiC₃, C₃S, H₂CN, c-C₃H, I-C₃H, HCCN, (CH₃), C₂CN, C₃O, HCNH⁺, HOCO⁺, C₃N⁻.

Пятиатомные:

CH₄, SiH₄, CH₂NH, NH₂CN, CH₂CO, HCCCN, HCCNC, c-C₃H₂, I-C₃H₂, CH₂CN, H₂COH⁺.

Шестиатомные:

CH₃OH, CH₃SH, (C₂H₄), (H(CC)₂H), CH₃CN, CH₃NC, HC(O)NH₂, HCCC(O)H, HC₃NH⁺, HC₄N, C₅N, C₅H, H₂CCCC, H₂CCNH, c-H₂CO₃.

Семиатомные:

CH₂CHOH, c-C₂H₄O, HC(O)CH₃, H₃CCCH, CH₃NH₂, CH₂CHCN, HCCCCN, C₆H.

Восьмиатомные:

CH₃COOH, HC(O)OCH₃, HOCH₂C(O)H, H₃CCCCN, H₂C₆, (H(CC)₃H), H₂C=CH-C(O)H, CH₂CCHCN, C₇H, H₂NCH₂CN.

Девятиатомные:

(CH₃)₂O, CH₃CH₂CN, CH₃CH₂OH, CH₃C₄H, HCCCCCCN, C₈H, CH₃C(O)NH₂, C₈H⁻, CH₃CHCH₂.

Десятиатомные:

(CH₃)₂CO, HOCH₂CH₂OH, H₃C—CH₂—C(O)H, CH₃(CC)₂CN.

Одннадцатиатомные:

HCCCCCCCN, CH₃C₆H.

Двенадцатиатомные:
(C₆H₆).

Тринадцатиатомные:
HCCCCCCCCCN.

Вы думаете, это все? Нет, у каждой молекулы есть еще изотопические разновидности (см., например, рис. 12), многие из которых также наблюдаются в космическом пространстве. Как говорилось выше, для микроволновой спектроскопии с ее высоким разрешением спектры изотопических разновидностей наблюдаются как спектры разных молекул. А если вспомнить, что каждой молекуле принадлежит не одна линия, а целый спектр, то «пустой» космос оказывается весьма плотно заселен.

Космическая микроволновая спектроскопия принесла сведения не только о составе Вселенной, но и о «межзвездной химии». Одной из ее особенностей является наличие в космосе большого количества органических соединений; среди молекул, обнаруженных в космосе, большая часть является органическими! Этот факт послужил толчком к более широкому осмыслиению проблемы возникновения жизни во Вселенной.

Много в космосе и радикалов, и молекулярных ионов. Обнаруженные в космосе спектральные линии благодаря высокой точности измерения частот в микроволновой спектроскопии обычно очень надежно отождествляются с определенным переходом определенной молекулы, частота которого измерена в лабораторных условиях и занесена в базу данных. Наблюдение двух и более спектральных линий устраняет всякие сомнения относительно их принадлежности определенной молекуле.

С открытием в космосе молекулярных спектральных линий начались и неожиданности. Появились «неопознанные» линии. Первой в 1970 году была обнаружена неопознанная линия в области частоты 89,190 ГГц. Линия уверенно наблюдалась в большом количестве межзвездных облаков, обнаружение ее не было ни случайностью, ни ошибкой, и тем не менее в течение нескольких лет она оставалась загадочной, пока, наконец, профессор В. Клемперер не расшифровал ее на основе расчетов молекул, исходя из уравнения Шредингера. Загадочная линия принадлежала иону HCO⁺, а не находили ее в каталогах потому, что ее там не было — в лабораторных условиях спектр HCO⁺ в то время еще не наблюдался.

Сейчас неизвестных спектральных линий межзвездных молекул очень много, но отношение к ним утратило привкус сенсации. Существование же большого количества молекулярных ионов в космосе некоторые исследователи рассматривают как свидетельство того, что в космосе преобладают ионно-молекулярные реакции. Эти реакции не требуют энергии активации и поэтому происходят значительно вероятнее, чем реакции просто молекулярные, что облегчает объяснение образования сложных молекул. Многие реакции протекают и на поверхности пылинок, присутствующих в космосе.

Кроме информации о типах молекул, присутствующих в межзвездном пространстве, микроволновые спектральные линии дают еще весьма важные сведения об истории Вселенной и о ее настоящем: об изотопном составе различных частей Вселенной, о температуре межзвездного газа, положении и движениях молекулярных облаков.

Изотопный состав характеризует условия образования тех или иных космических объектов. Распространенность изотопов в космосе может отличаться от земной. Информация о температурных условиях также весьма важна. Здесь исследователей ждали сюрпризы даже с известными линиями известных молекул. Например, та же самая линия воды на 1,35 см, которая ослепляла радар Массачусетского технологического института, обнаружила в космических условиях такую интенсивность, которая соответствует излучению черного тела при невероятно высоких температурах.

На самом деле таких температур в космосе и не было, а был, как выяснилось, огромный космический мазер на парах воды, мощное излучение которого и принимали радиоастрономы. В космосе был обнаружен и «антимазер»: температура, определенная по линии формальдегида H_2CO 6 см, оказалась ниже 3 К — ниже температуры вседущего реликтового излучения, заполняющего Вселенную! Мазеров потом было найдено много.

Вынос микроволновых спектроскопических аппаратов в космос — это прорыв огромной величины! Космическая микроволновая спектроскопия — большая и увлекательная область физики, и многие интересные исследования здесь еще впереди.

СПЕКТРОСКОПИИ НЕТ КОНЦА...

Как уже говорилось, спектроскопия в широком смысле слова — это наука, изучающая взаимодействие излучения с веществом. Спектроскопия родилась при изучении видимой области спектра, и лишь позднее, с осознанием единства электромагнитной природы излучения от радиоволн до света и γ -лучей, распространилась по мере развития техники и в другие области спектра. Сейчас можно привести примеры спектроскопических исследований, отличающихся по частоте, скажем, на 18 порядков, в 10^{18} раз. И везде в зависимостях поглощения излучения от частоты наблюдаются характерные пики — спектральные линии, соответствующие, разумеется, совершенно различным движениям ядер, частиц, атомов, молекул и их комплексов.

Свойства вещества в этом диапазоне меняются самым разительным образом, но спектральные проявления избирательности, квантованности взаимодействия столь же разительно похожи друг на друга.

Микроволновая спектроскопия занимает лишь небольшой по диапазону частот участок этого спектра. Но общефизическое, «общеспектроскопическое» значение ее весьма велико. Она ввела в спектроскопию когерентные методы. Первыми источниками когерентного излучения, созданными человеком, явились генераторы радиоизлучения, и развитие методов когерентной спектроскопии началось с радиодиапазона. Но использованием новых источников излучения дело не кончилось: в спектроскопию вторглись весьма общие и мощные понятия и методы, разработанные к этому времени радиофизикой.

Это вторжение оказалось исключительно плодотворным и для самой спектроскопии, и для физики в целом. Именно с помощью когерентных методов спектроскопии сейчас во всем спектроскопическом диапазоне получают или надеются получить наивысшую разрешающую способность и чувствительность спектрометров. Развитие когерентных методов спектроскопии привело к возникновению новых областей науки и техники, упоминавшихся ранее.

Предмет микроволновой спектроскопии не исчерпывается направлениями, описанными в нашей книге. За рамками рассмотрения осталось еще много областей, которые читатель мог «почувствовать» из содержания книги.

Роль практического конструктора квантовой механики, которую долгое время исполняла микроволновая спектроскопия, сейчас принадлежит уже всей области когерентной, преимущественно лазерной, спектроскопии.

О роли же микроволновой спектроскопии в развитии ряда областей науки и о трудностях прогнозов сказал профессор Ч. Таунс, разделивший с академиками Н. Г. Басовым и А. М. Прохоровым Нобелевскую премию по физике: «Представим себе теперь положение человека, взявшегося 20 лет назад планировать каждое из этих технических усовершенствований — более чувствительный усилитель, более точные часы, новый метод сверления, новый инструмент для глазной хирургии, более точное измерение расстояний, трехмерную фотографию и т. д. Хватило ли бы у него дальновидности и смелости предложить широкое изучение взаимодействия волн СВЧ-диапазона с молекулами в качестве основы для разрешения любой из этих проблем? Конечно, нет» [24].

Это высказывание применимо, пожалуй, ко многим областям фундаментальных исследований, развитие которых, по-видимому, часто должно определяться трудно формулируемым, но интуитивно понятным критерием уровня исследований.

Мы рассказали о нескольких фрагментах из истории развития одной из областей физической науки. Развитие это совершается и сегодня, и сегодняшние трудные шаги исследователей ведут к завтрашим новым результатам. Как и всей науке, спектроскопии нет конца.

ЛИТЕРАТУРА

Книги:

1. Таунс Ч. Радиоспектроскопия / Таунс Ч., Шавлов А. — М.: ИЛ, 1959.
2. Флайгер У. Строение и динамика молекул. В 2 т. / У. Флайгер.— М. : Мир, 1982.
3. Gordy W. Microwave Molecular Spectra / W. Gordy, R. L. Cook. — N. Y. : Wiley — Interscience, 1984.
4. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл.— М. : Мир, 1985.

Некоторые статьи и обзоры по отдельным проблемам:

5. Таунс Ч. Межзвездные молекулы // УФН. 1979. Т. 127, №3. С. 479—499.
6. Нобелевские лекции Н. Г. Басова (УФН. 1965. Т. 85. С. 585—598), А. М. Прохорова (УФН. 1965. Т. 85. С. 599—604), Ч. Таунса (599—604; 1966. Т. 88. С. 461—483).
7. Хени Т. В. Страсть к точности // УФН. 2006. Т. 176, №12. С. 1368—1380.
8. Холл Дж. Л. Определение и измерение оптических частот: перспективы оптических часов — и не только // УФН. 2006. Т. 176, №12. С. 1353—1367.
9. Schibli T. R., Hartl I., Yost D. C., Martin M. J., Marcinkevicius A., Ferman M. E., Ye J. // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 356—359. [Оптическая гребенка частот с субмиллигерцовой шириной линии и более чем 10 Ватт средней мощностью].
10. Forman P. // Rev. Mod. Phys. 1995 V. 67. P. 397—455. [Мечи на орала].
11. Крупнов А. Ф. Субмиллиметровая спектроскопия газов // Вестник АН СССР. 1978. № 7. С. 18—29.
12. Третьяков, М. Ю. Получение прецизионных констант атмосферных линий ММ и СубММ диапазона / М. Ю. Третьяков, Г. Ю. Голубятников, В. В. Паршин, М. А. Кошелев, А. Ф. Крупнов // Изв. вузов. Радиофизика. 2008. Т. 51, №9. С. 792—798.
13. Крупнов, А. Ф. Разработка систем фазовой автоподстройки частоты микроволновых генераторов до терагерцового диапазона // Изв. вузов. Радиофизика. 1998. Т. 41. С. 1361—1377.
14. Крупнов, А. Ф. // Int. J. of IR and MM Waves. 2001. V. 22 (1). P. 1—18. [Фазовая автоподстройка частоты миллиметровых и субмиллиметровых ЛОВ: разработка, совершенствование и применение].
15. Winnewisser G., Krupnov A.F., Tretyakov M. Yu., Liedtke M., Saleck A. H., Schider R., Skaev A. R., Volokhov S. A. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165. P. 294 — 300. [Прецизионная широкодиапазонная спектроскопия в терагерцовой области].
16. Kleppner, D. // Phys. Rev. Letters. 1981. V. 47. P. 233—236. [Запрещенное

- спонтанное излучение].
17. Hulet, R. G. Hilfer E. S., Kleppner D. // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 55. P. 2137—2140. [Запрещенное спонтанное излучение ридберговского атома].
 18. Крутов А. Ф. Третьяков М. Ю., Паршин В. В., Шанин В. Н., Мясникова С. Е. // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 202. P. 107—115. [Современная миллиметровая резонаторная спектроскопия широких линий].
 19. Petitprez D., Wlodarczak G. // C. R. Physique. 2004. V. 5. P. 231—238. [Микроволновые фурье-спектрометры: мощный инструмент для спектроскопии XXI века].
 20. Xu, Y. Jaeger W., Tang J., McKellar A. R. W. // Phys. Rev. Letters. 2003. V. 91. P. 163401. [Спектроскопические исследования квантовой сольватации в ${}^4\text{He}_\text{N}$ — N_2O кластерах].
 21. McKellar, A. R. W. Xu Y., Jaeger W. // Phys. Rev. Letters. 2006. V. 97. P. 183401. [Спектроскопическое исследование сверхтекучести в атомной шкале в допированных гелиевых нанокластерах].
 22. Payan S., Delanol J., Hakchecorne A., Camy-Peyret C. // C. R. Physique. 2005. V. 6. P. 825—835. [Обзор техники дистанционного зондирования и соответствующих спектроскопических проблем].
 23. Perrin A., Puzzarini C., Colmont J.-M., Verdes C., Wlodarczak G., Cazzoli G., Buehler S., Fland J.-M., Demaison J. // 2005. J. Atmos. Chem., V. 51. P. 161—205. [Параметры молекулярных линий для MASTER (Millimeter wave Acquisitions for Stratosphere/Troposphere Exchange Research) базы данных].
 24. Таунс, Ч. Квантовая электроника и технический прогресс // УФН. 1969. Т. 98, вып. 1. С. 159—169.
 25. Лебедев, П. Н. Опытные исследования в области электромагнитных волн // Лебедев П. Н. Собр. соч. М. : Изд-во АН СССР, 1963. С. 335—338. (Серия «Классики Науки»).
 26. Лебедев, П. Н. Шкала электромагнитных волн в эфире // Лебедев П. Н. Собр. соч. М. : Изд-во АН СССР, 1963. С. 212—234. (Серия «Классики Науки»).

Некоторые полезные сайты:

- ¹⁾ Сайт отдела микроволновой спектроскопии ИПФ РАН:
<http://www.mwl.sci-nnov.ru/>
- ²⁾ Сайт Отделения времени и частоты НИСТ: <http://tf.nist.gov/>
- ³⁾ Сайт базы данных HITRAN: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
- ⁴⁾ Сайт базы данных ИОА СО РАН: <http://spectra.iao.ru/ru/ru/mol/>
- ⁵⁾ Сайт NRAO (Межзвездные молекулы):
<http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>.

Адреса сайтов многих спектроскопических лабораторий приведены в:

<http://info.ifpan.edu.pl/%7Ekisiel/rotlinks.htm>.

Приложение

Автор не считает Нобелевскую премию абсолютным эталоном, но хотел бы отметить, что из упомянутых в книжке работ и авторов получили Нобелевские премии:

1943 год — О. Штерн — за вклад в разработку метода молекулярных пучков и открытие магнитного момента протона;

1944 год — И. И. Раби — за резонансный метод записи магнитных свойств атомных ядер;

1955 год — Б. Е. Лэмб — за открытия, касающиеся тонкой структуры спектра атома водорода;

1964 год — Н. Г. Басов, А. М. Прохоров, Ч. Таунс — за фундаментальные исследования в области экспериментальной физики, приведшие к открытию мазера и лазера;

1971 год — Г. Герцберг — за вклад в знание электронной структуры и геометрии молекул, в частности свободных радикалов;

1989 год — Н. Ф. Рамзей — за изобретение метода раздельных осцилирующих полей и его использование в водородном мазере и других атомных часах;

В. Пол и Г. Демелт — за разработку техники ионных ловушек;

1997 год — С. Чу, К. Коэн-Таннуди, В. Д. Филипс — за разработку метода охлаждения и пленения атомов лазерным светом;

2005 год — Ж. Глаубер, Дж. Л. Холл, Т. В. Хенш — за вклад в разработку основывающейся на лазерах прецизионной спектроскопии, включая технику оптической частотной гребенки.

Обращаю ваше внимание: большинство премий — «за разработку метода». Нобелевские лекции доступны в Интернете. Кроме интересной физики, вы можете иногда увидеть, что великих мучают те же проблемы, что и вас. Это вас пододрит.

Отпечатано в типографии Института прикладной физики РАН.
603950 Н. Новгород, ул. Ульянова, 46

Научное издание

Андрей Федорович Крупнов

МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Редактор *И. А. Кокорина*
Верстка *Н. Н. Кралиной*
Обложка *А. А. Маховой*

Подписано к печати --.05.2009 г.
Формат 60 × 90 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,25. Уч.-изд. л. 4,5.
Темплан 2009 г. (доп.) Тираж 300 экз. Заказ № 61(2009)