

СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЙ СПЕКТР И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

А. В. Буренин, А. Н. Вальдов, Л. И. Герштейн, Е. Н. Карякин,
А. Ф. Крупнов, А. В. Масловский и С. М. Шапин

Исследование спектров поглощения молекул когерентными методами в субмиллиметровой области имеет ряд преимуществ по сравнению с аналогичными исследованиями в более длинноволновом диапазоне и, в частности, позволяет уточнить влияние жесткости молекулы на ее вращательный спектр [1]. Выбор для этой цели вращательного спектра поглощения линейной молекулы $N_2^{14}O^{16}$, находящейся в основном колебательном состоянии, обусловлен простотой построения адекватной теоретической модели, что дает возможность одновременно оценить характеристики использовавшейся субмиллиметровой аппаратуры.

1. Спектральные линии закиси азота $N_2^{14}O^{16}$ наблюдались в диапазоне 304–478 ГГц при давлении порядка 0.5 тор с помощью радиоспектроскопа с акустическим детектором [2], в котором частота источника излучения — субмиллиметровой лампы обратной волны (ЛОВ) [3] — была стабилизирована по гармонике опорного перестраиваемого генератора радиодиапазона (104–108 МГц) системой частотной автоподстройки (ЧАП) [4]. Стабилизация позволила устранить присущий ЛОВ паразитный разрыв частоты порядка нескольких мегагерц. Гармоника опорного генератора в субмиллиметровом диапазоне получалась с помощью цепочки умножения частоты типа [5], в которой применялась фазовая автоподстройка частоты (ФАПЧ) на всех ступенях умножения. Частота опорного генератора, а следовательно, и субмиллиметровой ЛОВ модулировалась с частотой 180 Гц и медленно перестраивалась по диапазону. Девияция частоты субмиллиметровой ЛОВ выбиралась меньше ширины спектральной линии, т. е. сигнал от линии формировался в виде дискриминационной кривой. Окончательно частота опорного генератора выставлялась таким образом, чтобы величина выходного сигнала равнялась нулю (что соответствует настройке ЛОВ на центр линии) и измерялась электронносчетным частотомером. Промежуточная частота системы ЧАП определялась при этом резонансным волномером методом замещения. Среднеквадратичная погрешность измерения частот спектральных линий оценивалась нами не хуже чем 0.1 МГц, что соответствует относительной точности $(2-3) \cdot 10^{-7}$. Внутреннее согласие результатов измерений для каждой линии выше; разброс не превышает ± 0.02 МГц, т. е. $(4-6) \cdot 10^{-8}$. Вследствие применения для стабилизации субмиллиметровой ЛОВ частотной, а не фазовой автоподстройки возникает возможность появления при измерении не зависящего от частоты систематического сдвига. Величина этого сдвига предварительно была оценена в ± 60 кГц путем сравнения результатов измерения частоты перехода $J=11 \rightarrow 12$ в [6] (301 442.700 МГц — наиболее высокочастотный переход) и в настоящей работе (301 442.761 МГц — наиболее низкочастотный переход). Окончательные оценки для среднеквадратичной погрешности измерения частот и для величины систематического сдвига определялись при обработке результатов измерений.

2. Теоретическое выражение для частот электродипольных переходов $J \rightarrow J+1$ линейной молекулы представлялось в виде [1]

$$\nu^2 = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + 2H(J+1)^3[3(J+1)^2 + 1], \quad (1)$$

где J — квантовое число полного момента количества движения молекулы для нижнего энергетического состояния; B , D , H — соответственно вращательная и центробежные постоянные молекулы.

Критерий максимального правдоподобия в случае нормально распределенных независимых экспериментальных данных приводит к требованию на модельные параметры, полностью эквивалентному предписанию метода наименьших квадратов [7],

$$\varphi = \langle a | V | a \rangle - 2 \langle t | a \rangle + d^2 = \min. \quad (2)$$

Здесь $|a\rangle$ — вектор модельных параметров ($B-B_0$, D , H) и систематического сдвига (Δ). B_0 — некоторая исходная оценка вращательной постоянной B

$$V = \sigma^2 \sum_i \frac{|\alpha^{(i)}\rangle \langle \alpha^{(i)}|}{\sigma_i^2},$$

$$|t\rangle = \sigma^2 \sum_i \frac{\nu_i^2 - (\nu_i^2)_0}{\sigma_i^2} |\alpha^{(i)}\rangle,$$

$$d^2 = \sigma^2 \sum_i \left[\frac{\nu_i^2 - (\nu_i^2)_0}{\sigma_i} \right]^2,$$

$|\alpha^{(i)}\rangle$ — градиент $\nu_i^2 - \nu^2$ в пространстве параметров a_k ; σ_i — среднеквадратичная погрешность измерения экспериментальной частоты ν_i^2 ; $\sigma^2 = 1/\sum_i (1/\sigma_i^2)$; $(\nu_i^2)_0 = 2B_0(J+1)$.

Оператор V является симметрическим оператором, действующим в конечномерном пространстве. Для операторов этого класса существуют хорошие итерационные алгоритмы поиска ортонормированной системы собственных векторов $\{|y_n\rangle\}$ и соответствующих им собственных значений $\{\lambda_n\}$.¹ Решение уравнения (2) искалось в виде

$$|a\rangle = c_n |y_n\rangle. \quad (3)$$

Можно показать для коэффициентов разложения c_n следующее: а) $c_n = \langle y_n | t \rangle / \lambda_n$, б) коэффициенты c_n являются нормально распределенными статистически независимыми случайными величинами с дисперсиями σ^2 / λ_n . Поскольку в общем случае направления собственных векторов отнюдь не совпадают с направлениями координатных осей, то между случайными нормально распределенными величинами a_k существует корреляционная связь

$$B = \overline{|a - \bar{a}\rangle \langle a - \bar{a}|} = \sum_n \frac{\sigma^2}{\lambda_n} |y_n\rangle \langle y_n|. \quad (4)$$

Учет влияния корреляционных эффектов на погрешности модельных параметров без указания методики проводился в [6] при обработке вращательного спектра N_2O в более низкочастотной области. Кратко изложенная здесь методика с некоторыми добавлениями применяется нами также для обработки вращательных спектров молекул типа асимметрического нежесткого волчка, где влияние эффектов корреляции значительно более сильное, могущее приводить к качественным особенностям обработки. Отметим, что при решении прямой задачи важную роль играет оценка дисперсии определяемых характеристик спектра, связанной с ошибками в определении модельных параметров (особенно оценка дисперсии частот спектральных линий). Данная величина характеризует степень доверия к расчету. Можно получить, что

$$(\Delta \nu_i^T)^2 = (\nu_i^T - \bar{\nu}_i^T)^2 = \langle \alpha^{(i)} | B | \alpha^{(i)} \rangle, \quad (5)$$

т. е. $(\Delta \nu_i^T)^2$ существенно зависит от недиагональных элементов матрицы корреляции.

3. Для определения молекулярных параметров $N_2^{14}O^{16}$ в основном колебательном состоянии использовались значения частот пяти переходов ($J=4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$, $9 \rightarrow 10$, $11 \rightarrow 12$), приведенные в [6], и значения частот шести переходов ($J=11 \rightarrow 12$, $12 \rightarrow 13$, $15 \rightarrow 16$, $16 \rightarrow 17$, $17 \rightarrow 18$, $18 \rightarrow 19$), полученные в настоящей работе. Предварительно экспериментальные данные корректировались следующим образом. Во-первых, данные по каждой работе обрабатывались отдельно и для них оценивалась реальная величина σ ; во-вторых, с учетом полученных погрешностей проводилась совместная обработка всех результатов для окончательной оценки величины систематического сдвига значений частот переходов в настоящей работе, который оказался равным $\Delta = 50$ кгц. Скорректированные экспериментальные данные приведены в качестве исходных в табл. 1. Отметим, что все указанные в работе пределы погрешностей соответствуют 75%-му доверительному интервалу.

Таблица 1

$J \rightarrow J+1$	ν_J , Мгц $\pm \Delta \nu_J$, кгц	ν_T , Мгц $\pm \Delta \nu_T$, кгц	$\Delta \nu_{JT}^T$, кгц	$\nu_J - \nu_T$, кгц
4 \rightarrow 5	125 613.696 \pm 6.3	125 613.695 \pm 3.4	3.8	+ 1
5 \rightarrow 6	150 735.046 \pm 7.5	150 735.041 \pm 3.9	4.6	+ 5
6 \rightarrow 7	175 855.623 \pm 8.8	175 855.626 \pm 4.3	5.4	- 3
9 \rightarrow 10	251 211.557 \pm 19	251 211.555 \pm 5.1	8.4	+ 2
11 \rightarrow 12	301 442.700 \pm 22	301 442.718 \pm 5.5	11	-18
11 \rightarrow 12	301 442.711 \pm 25	301 442.718 \pm 5.5	11	- 7
12 \rightarrow 13	326 556.071 \pm 25	326 556.082 \pm 5.8	13	-11
15 \rightarrow 16	401 885.803 \pm 25	401 885.788 \pm 8.8	19	+15
16 \rightarrow 17	426 991.794 \pm 25	426 991.805 \pm 11	22	-11
17 \rightarrow 18	452 095.677 \pm 25	452 095.668 \pm 13	25	+ 9
18 \rightarrow 19	477 197.251 \pm 25	477 197.251 \pm 16	28	0

После этого проводилась окончательная обработка всех результатов, причем при данных погрешностях измерений для используемых переходов учет в выражении для частоты членов более высокого порядка по J , чем J^3 , оказался излишним. Поэтому окончательно поиск велся всего по двум параметрам B и D . Полученные значения вращательной и центробежной постоянных, а также коэффициент корреляции между ними приведены в табл. 2. Для сравнения там же приведены аналогичные величины из работы [6]. Улучшение оценок точности параметров коснулось в основном центробежной

¹ При практических применениях данного метода в целях уменьшения величины $\psi_{\max} / \lambda_{\min}$ полезно так нормировать параметры a_k , чтобы диагональные элементы оператора V были одного порядка.

Таблица 2

Настоящая работа	[⁶]
$B = 12\,561.6334 \text{ МГц} \pm 0.4 \text{ кгц}$ $D = 5.2785 \text{ кгц} \pm 0.9 \text{ гц}$	$B = 12\,561.6338 \text{ МГц} \pm 0.6 \text{ кгц}$ $D = 5.282 \text{ кгц} \pm 4 \text{ гц}$
Коэффициент корреляции	
+ 0.80	+ 0.86

константы, что связано с ростом влияния эффектов нежесткости молекулы на ее вращательный спектр при переходе к более коротковолновому диапазону. Разница между параметрами не выходит за пределы погрешностей, указанных в [⁶]. Отметим, что статистическая связь между вращательной и центробежной постоянными достаточно сильная. Следствием этого, в частности, является различие в оценках точности, полученных с учетом ($\Delta\nu^2$) и без учета ($\Delta\nu^2$) корреляционной связи, для теоретических частот, рассчитанных по модельным параметрам из этой работы (табл. 1).

Полученные результаты позволили существенно уточнить молекулярные параметры $N_2^{14}O^{16}$ в основном колебательном состоянии и показали возможность осуществления точных (с относительной ошибкой менее, чем 10^{-7}) измерений в субмиллиметровом диапазоне частот спектральных линий с помощью РАД, чувствительность и широкодиапазонность которого отмечались ранее [²].

Литература

- [1] W. Gozdy, R. L. Cook. Microwave Molecular Spectra, Interscience, Wiley, N. Y., 1970.
- [2] С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, В. П. Казаков, Е. Н. Карякин, А. Ф. Крупнов. Письма в ЖЭТФ, 18, 285, 1973; С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, В. В. Королихин, А. Ф. Крупнов. Опт. и спектр., 35, 295, 1973.
- [3] М. Б. Голант, Р. Л. Виленкин, Е. А. Зюлина, З. Ф. Каплун, А. А. Негирев, В. А. Париллов, Т. Б. Реброва, В. С. Савельев. ПТЭ. № 4, 136, 1965.
- [4] А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн. ПТЭ, № 1, 159, 1970.
- [5] А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн. ПТЭ, № 5, 130, 1970.
- [6] R. Pearson, T. Sullivan, L. Frenkel. J. Mol. Spectr., 34, 440, 1970.
- [7] Ю. В. Линник. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. Физматгиз, М., 1962.

Поступило в Редакцию 15 января 1974 г.

УДК 535.34+621.373 : 535

ОПТИЧЕСКОЕ НАСЫЩЕНИЕ ПРИ МОЩНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко и М. А. Тер-Погосян

Растворы сложных органических соединений широко применяются в качестве нелинейных поглотителей и активных лазерных сред. Несомненный интерес представляет использование для тех же целей сложных органических соединений в газообразном состоянии [^{1, 2}]. В связи с этим представляется важным детальное исследование характеристик нелинейно-оптических взаимодействий паров сложных органических соединений с мощным излучением. Такие характеристики могут, вообще говоря, отличаться от случая конденсированной среды [²]. Кроме того, исследование нелинейных взаимодействий изолированных молекул в принципе должно позволить уточнить механизмы нелинейных явлений, наблюдаемых для молекул в растворах.

В настоящей работе методика, примененная нами ранее для исследования люминесцентных свойств растворов при мощном возбуждении [^{3, 4}], использована для аналогич-