

БЕРЛІН

АКАДЕМИИ
НАУК
СССР

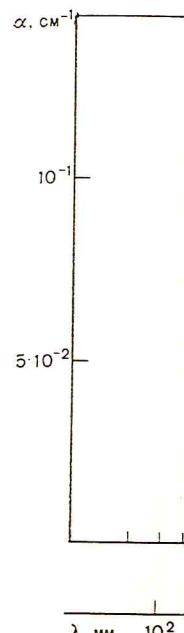
7
1978



Доктор
физико-
математических
наук
А. Ф. КРУПНОВ

СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВ

Научное сообщение



Субмиллиметровая область электромагнитных волн (10^{11} — 10^{12} Гц) расположена между радио- и инфракрасным диапазонами. Это диапазон преимущественно вращательных спектров полярных молекул, линии которых здесь наиболее интенсивны (типичная зависимость интенсивности линий вращательного спектра молекулы OCS от частоты приведена на рис. 1), а также наиболее низкочастотных колебательных спектров молекул. Спектры содержат информацию о химическом и изотопном составе вещества, строении и структурных параметрах молекул, их электрических и магнитных свойствах, а также о внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях.

До недавнего времени субмиллиметровая область, весьма интересная для молекулярной спектроскопии, именовалась «спектроскопическим провалом». Она не поддавалась освоению инфракрасными методами, так как интенсивность теплового излучения здесь при любых температурах мала. Радиогенераторов же, работающих в этом диапазоне, до последнего времени не было, существовали лишь маломощные генераторы гармоник со сложным спектром.

В 60-е годы М. Б. Голант с сотрудниками создали серию отечественных субмиллиметровых генераторов — ламп обратной волны (ЛОВ), которые сразу же стали весьма успешно применяться для спектроскопии твердого тела в Физическом институте АН СССР. Однако для газовой спектроскопии, где линии более слабы и узки, непосредственное применение ЛОВ в старых схемах микроволновых спектрометров, перенесенных из сантиметровой области, оказалось не столь эффективным.

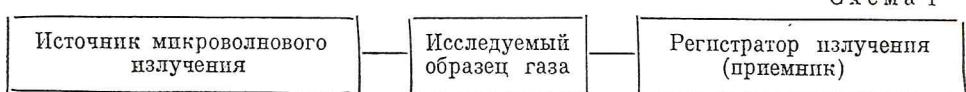
В обычном микроволновом спектрометре (схема 1) спектральная линия поглощения газа регистрируется приемником излучения как провал — уменьшение мощности излучения на определенной частоте. Так как линии поглощения в микроволновой спектроскопии обычно слабы, то ве-

Рис. 1. Зависимость поглощаемой интенсивности сигнала от частоты при рекрытии определенной области, поглощающей излучение

ство поглощающий сигнал через ячейку спектрометра. Появление лодающих систем излучения, огнива. Вредно метровых ми существенно

Трудности волновой спектрического метода. Это взаимодействие параметров из изменению (схема 2). В

Схема 1



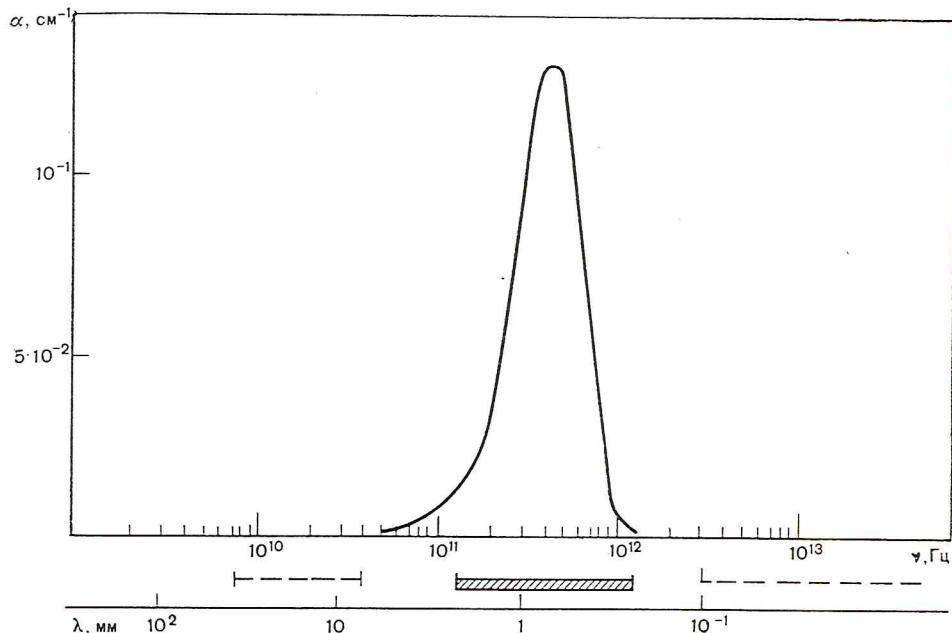


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий вращательного спектра молекулы OCS от частоты при температуре 300 К. Заштрихованный участок обозначает диапазон, перекрываемый описываемыми методами спектроскопии, пунктиром показаны соседние области, перекрываемые когерентными сканирующими методами спектроскопии

электромагнитных волн с асным диапазонами. ров полярных моле- пичная зависимость улы OCS от частоты тных колебательных имическом и изотоп- азетрах молекул, их утромолекулярных и

, весьма интересная спектроскопическим про- и методами, так как температурах мала. до последнего време- раторы гармоник со

серию отечественных ины (ЛОВ), которые спектроскопии твердого газовой спектроско- в применение ЛОВ в сенных из сантимет-

спектральная линия чения как провал — частоте. Так как ли- гично слабы, то веще-

Схема 1

гистратор излучения (приемник)

ство поглощает лишь ничтожную часть проходящего излучения, и полезный сигнал наблюдается на большом фоне излучения, которое проходит через ячейку с газом и вызывает ряд явлений, ухудшающих параметры спектрометра. Основные из этих явлений: увеличение шумов приемника, появление ложных сигналов из-за интерференции, возникающей в передающих системах, перенос на приемник всей мощности шумов генератора излучения, ограничение используемой мощности из-за перегрузки приемника. Вредное влияние большинства этих факторов, известных и в сантиметровых микроволновых спектрометрах, в субмиллиметровом диапазоне существенно возрастает.

Трудности удалось разрешить благодаря переходу к новой для микроволновой спектроскопии схеме спектрометра. Ведь сущность спектроскопического метода — изучение взаимодействия между излучением и веществом. Это взаимодействие можно регистрировать не только по изменению параметров излучения, прошедшего через исследуемое вещество, но и по изменению параметров исследуемого вещества под действием излучения (схема 2). В этом случае будет регистрироваться только мощность, погло-

Схема 2



щенная в газе,— полезный сигнал спектрометра, а ложные сигналы должны отсутствовать. «Нулевой» по излучению характер приема и определяет особенность этого метода: повышение интенсивности излучения вызывает усиление сигнала без увеличения шумов приемника. Шумы генератора также не попадают в приемник, а объемный характер приема должен усреднять интерференцию. При этом легко осуществляется и сканирование диапазона, так как приемник — газ не требует подстроек.

Субмиллиметровый спектрометр с ЛОВ и акустическим детектором (РАД)

Многие проблемы субмиллиметровой спектроскопии газов удалось разрешить с помощью сочетания старой техники акустического детектирования, в которой используется открытое и исследованное Беллом, Тиндалем и Рентгеном явление «звучания» газа при поглощении им модулированного излучения в сочетании с новым, когерентным источником субмиллиметрового излучения — лампой обратной волнами (ЛОВ). Техника акустического приема эпизодически применялась в спектроскопии (преимущественно в инфракрасных газоанализаторах), однако возможности использования акустического приема для спектроскопии с когерентным сканирующим источником излучения были осознаны лишь в 70-е годы. В 1970 г. была опубликована статья сотрудников Института прикладной физики АН СССР¹ о применении субмиллиметрового спектрометра с акустическим детектором, в которой теоретически и экспериментально показаны основные преимущества новой методики и рассчитаны пределы чувствительности. Аналогичная американская статья о спектроскопии с акустическим приемом и инфракрасным лазером появилась в 1971 г.²

Блок-схема спектрометра с субмиллиметровыми ЛОВ и радиоакустическим детектором (РАД) приведена на рис. 2. Субмиллиметровая ЛОВ генерирует когерентное излучение, которое модулируется звуковой частотой и медленно сканируется по частотному диапазону. Это излучение пронизывает ячейку с газом, в которую помещен чувствительный микрофон. При приближении частоты излучения ЛОВ к частоте линии поглощения газа он начинает поглощать излучение, то есть нагреваться, и в ячейке с частотой модуляции создаются колебания давления газа, которые регистрируются микрофоном. Вне линий поглощения система на проходящее излучение не реагирует. После усиления и синхронного детектирования выходной сигнал микрофона записывается на самописце, и простое сканирование частоты ЛОВ позволяет получить запись спектра поглощения газа в этой области.

С помощью такого спектрометра впервые в микроволновой спектроскопии было проведено непрерывное сканирование широких субмиллиметровых спектров поглощения газов. Суммарная частота сканируемого диапазона, перекрываемого несколькими сменными ЛОВ, составляет около 1 ТГц. Рабочий диапазон в настоящее время простирается от 150 до 1100 ТГц и при достигнутом разрешении 10^{-5} может вмещать около миллиона неперекрывающихся спектральных линий. Типичная запись спектра в диапазоне одной ЛОВ занимает десятки метров ленты самописца и мо-

¹ См.: А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн, В. Г. Шустов и др.—«Известия вузов. Радиотехника», 13, 1403, 1970.

² См.: W. B. Kegler.—«J. Appl. Phys.», 42, 2934, 1971.



Рис. 2. Блок-схема спектрометра с акустическим детектором газовую ячейку, соответствующей схемой (справа)

ные сигналы должны приема и определять излучения вызываются. Шумы генератора приема должны быть и сканирование.

ратором (РАД)

етровой спектроскопии тарой техники акустическое и исследование газа при поглощением, когерентным и обратной волны применялась в спектролизаторах), однако для спектроскопии сели осознаны лишь в трудников Института субмиллиметрового спектроскопии и экспериментики и рассчитаны эта статья о спектротезером появилась в

ЛОВ и радиоакустической субмиллиметровой ЛОВ звуковой частоты. Это излучение проходит через звуковой микрофон. В линии поглощения звуковая частота температура газа, которые регулируются на проходящем сигнале детектирования, и простое сканирование спектра поглощения

волновой спектроскопии субмиллиметрового спектрометра сканируемого диапазона, составляет около 150 Гц, а простирается от 150 до 1500 Гц. Время записи спектра может быть около миллиона записей спектра и может быть осуществлена самописца и монитором.

устов и др.—«Изве-

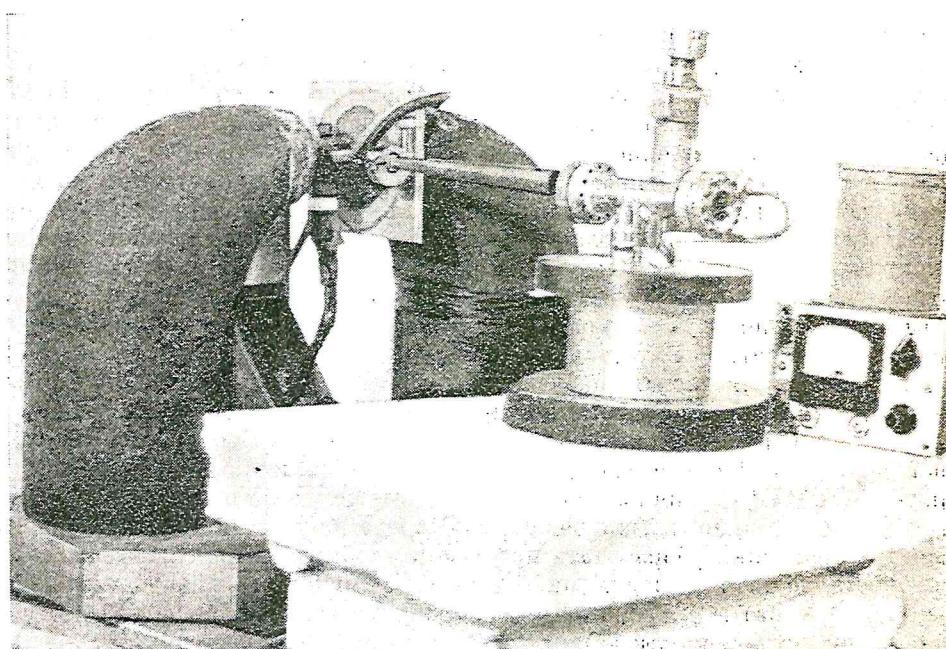
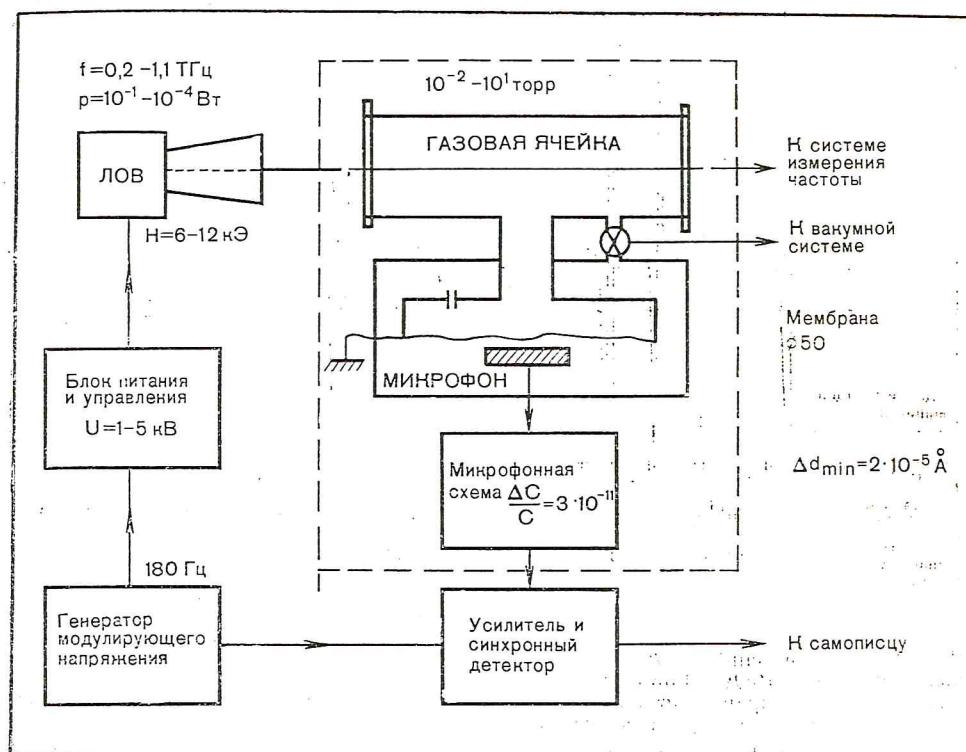


Рис. 2. Блок-схема субмиллиметрового микроволнового спектрометра с ЛОВ и акустическим детектором (РАД) и общий вид ЛОВ в магните (слева), облучающей газовую ячейку с микрофоном (в центре), сигнал которого принимается микрофонной схемой (справа)

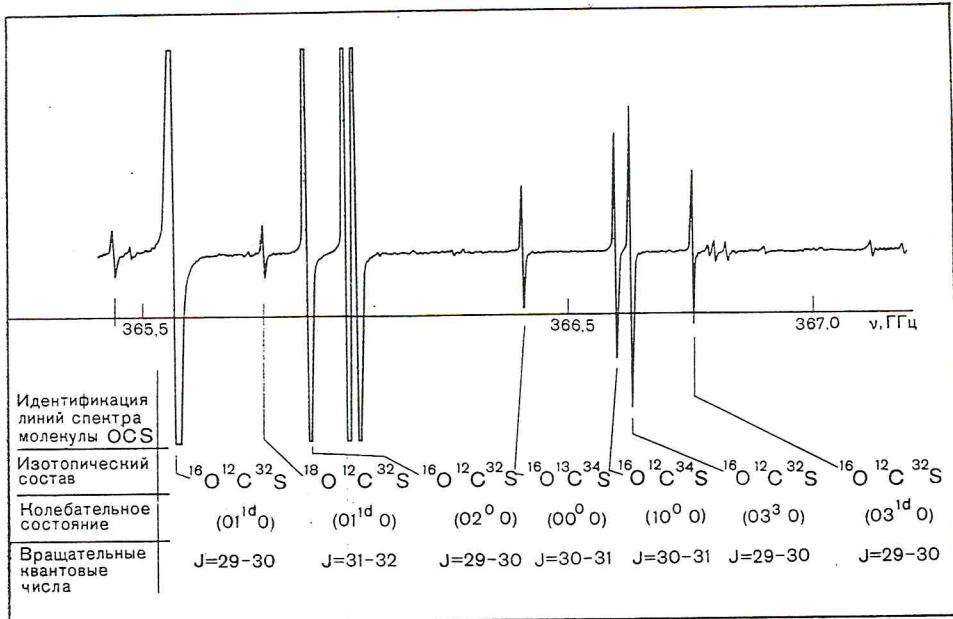


Рис. 3. Участок записи субмиллиметрового вращательного спектра OCS, полученный с помощью РАД. Линии записаны при частотной модуляции излучения в виде производных. Выбран участок, включающий лишь сравнительно слабые линии изотопозамещенных молекул в естественных концентрациях и высших колебательных состояний молекулы, слабо заселенных при комнатной температуре. Приведена идентификация линий

жет содержать тысячи спектральных линий (часть записи приведена на рис. 3). Спектр обусловлен вращательными линиями молекулы OCS в различных изотопических комбинациях и колебательных состояниях. На записи были идентифицированы линии 61 разновидности, в частности линия дважды изотопозамещенной молекулы $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ в естественной концентрации $4 \cdot 10^{-4}$. Чувствительность спектрометра по коэффициенту поглощения составляет сейчас 10^{-8} см^{-1} . Это наивысшая чувствительность спектрометров в субмиллиметровой области. Отметим, что коэффициент поглощения спектральной линии $1_{01} - 1_{10}$ H_2O в этой области равен 1 см^{-1} , и запас по отношению сигнала к шуму позволяет обнаружить около 10 ppb воды в газах. Как видно из рис. 3, линии спектра записываются от нулевого уровня, а ложные сигналы отсутствуют.

Максимальная частота наблюдения спектров в РАД зависит только от используемого источника излучения. На рис. 4 приведен образец записи спектров NH_3 и SO_2 в наиболее высокочастотной микроволновой области — около $1,1 \text{ ТГц}$. Рис. 4 иллюстрирует также возможность одновременно записывать в РАД различные спектры при помещении на пути луча нескольких ячеек с газами и микрофонами. Это позволило с помощью опорного спектра сравнения разработать простую и удобную метрику, которая обеспечивает достаточную для многих задач химического анализа точность измерения частоты — около $3 \cdot 10^{-5}$, а также измерение абсолютной и относительной интенсивности линий.

Весьма интересной представляется возможность применения в РАД источников излучения большой мощности. Чем больше мощность излучения, пронизывающего газ, тем больше и поглощенная мощность, то есть сигнал от линий. Пределом является лишь мощность насыщения линий.

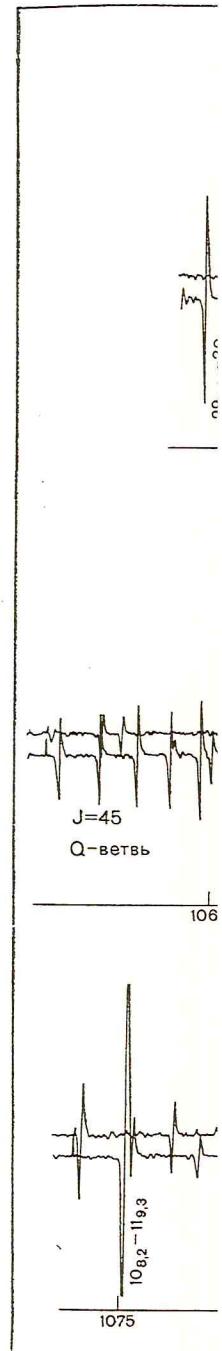
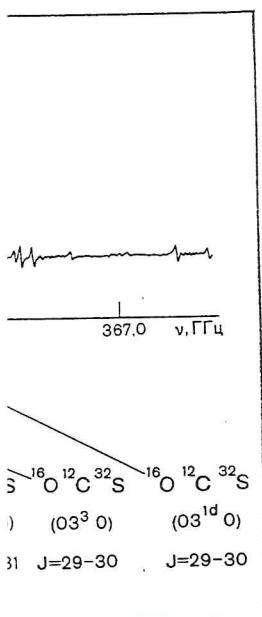


Рис. 4. Одновременный, верхняя кривая высокочастотная запись линий. Спектральное состояние $J=3, K=3, \Delta K=3$



спектра OCS, полученный излучения в виде слабые линии изо- высших колебательных температур. Приведена

запись приведена на молекулы OCS в раз- с состояниях. На записи, в частности линия изо- концентрации поглощения интенсивность спектромет- фициент поглощения $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$, и запас по зоне около 10 ppb воды в зоне от нулевого уров-

Да запись только от каждого образец записи волновой области — одновременно за- га пути луча несколь- с помощью опорного метрику, которая обес- со анализа точность в абсолютной и отно-

применения в РАД- ше мощность излуче- я мощность, то есть га насыщения линий.

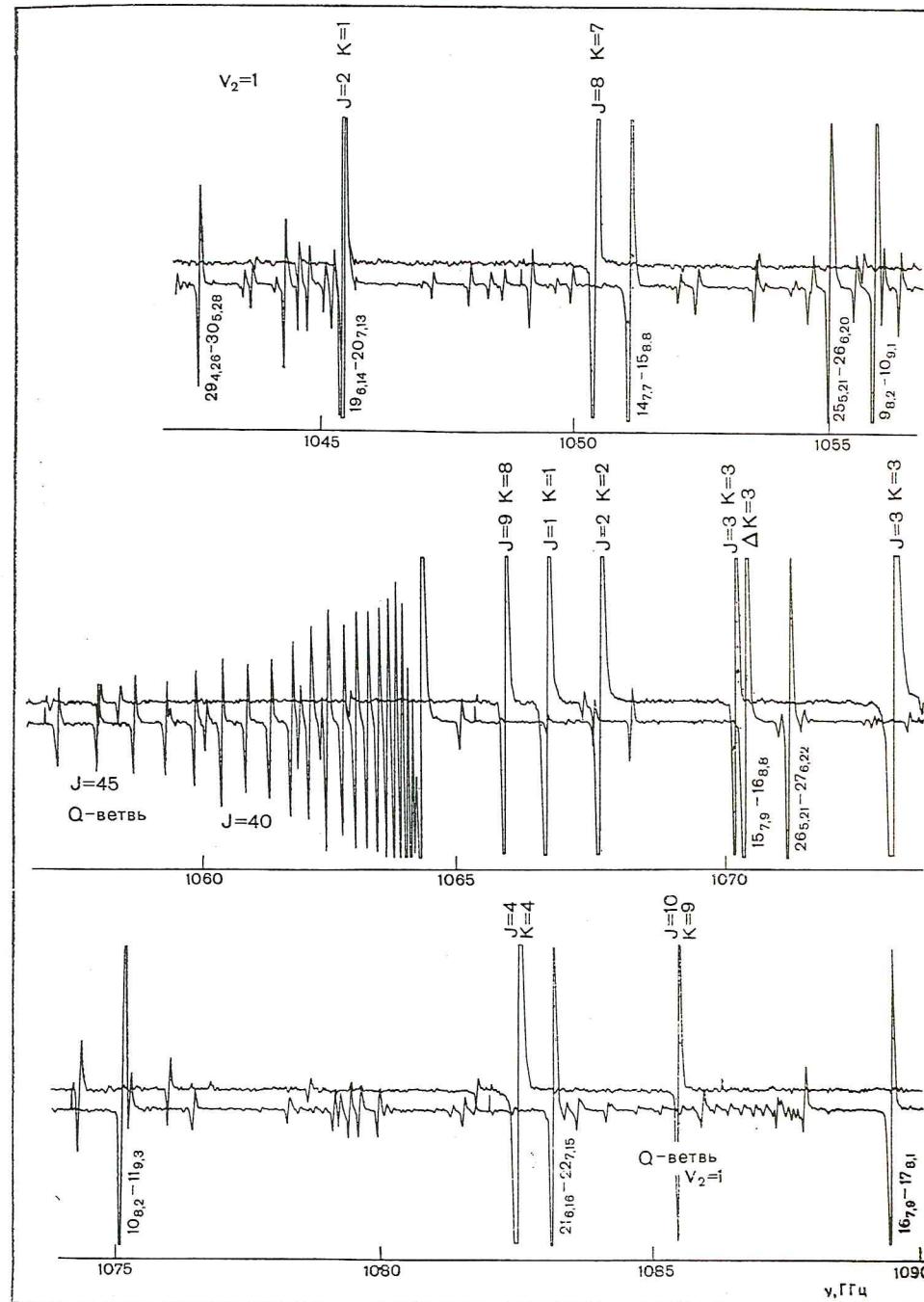


Рис. 4. Одновременная запись субмиллиметровых спектров аммиака NH_3 (исследуемый, верхняя кривая) и сернистого газа SO_2 (опорный, нижняя кривая) в наиболее высокочастотной микроволновой области (выше 1 THz). Приведена идентификация линий. Спектр аммиака принадлежит к инверсионным переходам в возбужденном состоянии $v_2=1$. У частоты 1070 ГГц видна линия запрещенного перехода $J=3, K=3, \Delta K=3$.

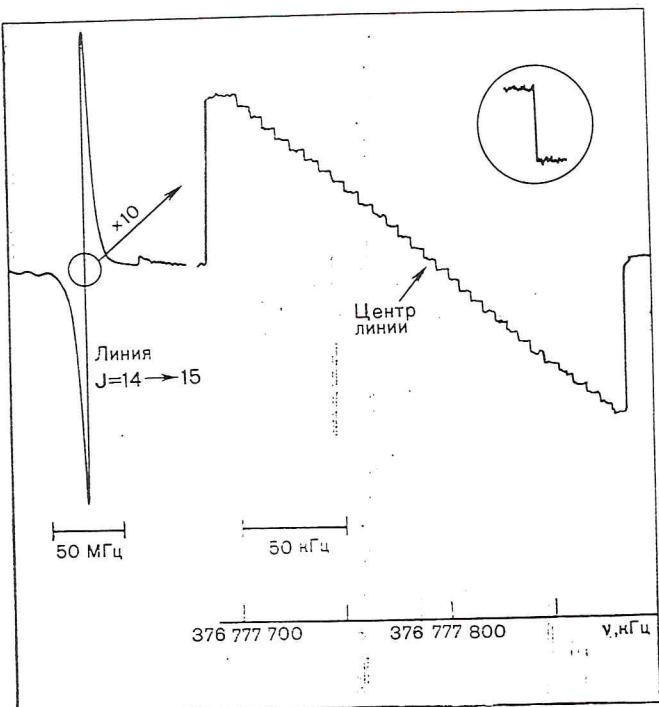


Рис. 5. Запись линии $J=14 \rightarrow 15$ N_2O при цифровом прецизионном управлении частотой излучения ЛОВ субмиллиметровым синтезатором частоты. Слева — запись линии при быстром цифровом сканировании частоты ЛОВ, справа — запись центральной части линии при медленном сканировании частоты и увеличении, увеличенном в 10 раз. Частотный масштаб приведен на рисунке, шаг сканирования равен 5672 Гц на частоте около 377 ГГц , т. е. около $1,5 \times 10^{-8}$. Отдельно показана в увеличении одна из ступенек сканирования

Нами были проведены опыты с мазером на циклотронном резонансе (МЦР), созданном академиком А. В. Гапоновым-Греховым с сотрудниками, и РАД, в которых мощность излучения увеличивалась до 1 кВт . Сигнал возрастал в соответствии с мощностью, и, несмотря на паразитные сигналы, связанные с амплитудной модуляцией МЦР, была получена чувствительность 10^{-11} см^{-1} .

Важно отметить, что благодаря описанному развитию субмиллиметровой спектроскопии в настоящее время возможна автоматическая запись спектров в области, где еще недавно наблюдение отдельных линий на фоне шума было доступно лишь нескольким лабораториям в мире.

Субмиллиметровый синтезатор частоты

Измерение частот субмиллиметровых спектральных линий с точностью, обычной для сантиметровой микроволновой спектроскопии, $-10^{-7}-10^{-8}$ представляет собой нетривиальную задачу. Нестабильность частоты ЛОВ может составить 10^{-3} в секунду, а использование в субмиллиметровом диапазоне обычных для сантиметровой области систем прецизионного управления частотой — с помощью фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) по спорному сигналу — вызвало ряд трудностей. Необходимо было обеспечить большие коэффициенты умножения частоты обычных радиочастотных стандартов (10^4-10^5), а также стабилизировать систему автоматики при большой крутизне частотных характеристик элементов в субмиллиметровом диапазоне. Однако возможности, связанные с реализацией прецизионных микроволновых частотных методов, представлялись весьма привлекательными. С 1970 г. мы разрабатывали прецизионные системы ФАПЧ субмиллиметровых ЛОВ. В 1976 г. эта работа

завершилась со в мире систем метровых ЛОВ не $150-600 \text{ ГГц}$ частоты с наименее спектрал центра линии о пенька рисунка затор дает возз 10^{-9} . Это сейчас лимитровой обл

метровой спек рис. 1 показана молекулы OCS пазон РАД, по тенсивности в РАД область мется для больш жение пика ин молекулы. Выи тиметровой ми таким образом, класс спектров них размеров (кочастотные мо которые с больш

Приведено наилучше С точностью 10^{-7} различных раз вращательно-ко 10^{-8} измерены, рые составляют молекуллярных мощью компле

Спектр непо Инфракрасные расшифровке, кной ангармонич классу так нази не могли полу как вследствие вал, а в област обычных микр описанной мето щательные пере

ис. 5. Запись линии $\nu = 14 \rightarrow 15$ N₂O при цифровом прецизионном управлении частотой излучения ЛОВ субмиллиметровым синтезатором частоты. Слева — запись линии при быстрым цифровом сканировании частоты ЛОВ, справа — запись центральной части линии при медленном сканировании частоты и усилении, увеличенном в 10 раз. Частотный масштаб приведен на рисунке, шаг сканирования равен 5672 Гц на частоте около 377 ГГц, т. е. около 1.5×10^{-8} . Отдельно показана в увеличении одна из ступенек сканирования

в отрывном резонансе ховым с сотрудниками достиглась до 1 кВт. Сигналом, отраженным от паразитных линий, была получена чув-

ствительность субмиллиметрового спектрометра, запись линий на фоне в широком диапазоне.

миллиметровых спектральных линий микроволновой спектральной задачи. Нестандартную, а использование субмиллиметровой области синтезатора фазовой автоподстройки умножения частота также стабилизировала ряд трудностей. В 1976 г. эта работа

завершилась созданием субмиллиметрового синтезатора частоты — первой в мире системы прецизионного цифрового управления частотой субмиллиметровых ЛОВ с точностью около 10^{-9} в непрерывном частотном диапазоне 150—600 ГГц. Система допускает программное цифровое сканирование частоты с наименьшим шагом также 10^{-9} . На рис. 5 приведен образец записи спектральной линии N₂O, полученной при цифровом сканировании частоты ЛОВ в спектрометре с акустическим детектором. На рисунке центр линии определяется как точка нулевого сигнала РАД. Каждая ступенька рисунка соответствует изменению частоты ЛОВ на $1.5 \cdot 10^{-8}$. Синтезатор дает возможность определять частоты линий с точностью не менее 10^{-9} . Это сейчас наивысшая точность для сканирующих методов в субмиллиметровой области.

Объекты исследования и приложения субмиллиметровой микроволновой спектроскопии

Рассмотрим возможности аппаратуры субмиллиметровой спектроскопии применительно к объектам исследований. На рис. 1 показана зависимость интенсивности линий вращательного спектра молекулы OCS от частоты при комнатной температуре и представлен диапазон РАД, почти полностью совпадающий с областью максимальной интенсивности вращательных линий. Возможность исследовать с помощью РАД область максимальной интенсивности вращательных линий сохраняется для большинства спектров малых и средних молекул, так как положение пика интенсивности пропорционально $I^{-1/2}$, где I — момент инерции молекулы. Выигрыш в интенсивности линий по сравнению с обычной сантиметровой микроволновой областью составляет три—пять порядков, и, таким образом, субмиллиметровая спектроскопия имеет свой выделенный класс спектров — вращательные спектры полярных молекул малых и средних размеров (до 15 атомов). В этот диапазон попадают также самые низкочастотные молекулярные колебания типа изгибных, крутильных и т. д., которые с большим трудом исследуются инфракрасными методами.

Приведем несколько примеров. С помощью описанной методики проведено наиболее полное исследование вращательного спектра молекулы N₂O. С точностью 10^{-8} измерены частоты более 160 линий 22 спектроскопически различных разновидностей молекулы, позволившие рассчитать более 40 вращательно-колебательных постоянных. В настоящее время с точностью 10^{-8} измерены частоты 500 линий 61 разновидности молекулы OCS, которые составляют основу атласа спектра OCS и позволяют получить набор молекулярных констант. Обработка спектров производится на ЭВМ с помощью комплекса программ, использующих оригинальные алгоритмы.

Спектр неполярной молекулы C₃O₂ относится к более «экзотическим». Инфракрасные и оптические спектры этой молекулы долго не поддавались расшифровке, как выяснилось, из-за аномально низкой частоты и аномальной ангармоничности изгибного колебания. Это заставило отнести C₃O₂ к классу так называемых квазилинейных молекул. Спектр этой молекулы не могли получить и наиболее точными микроволновыми методами, так как вследствие неполярности чисто вращательный спектр у нее отсутствовал, а в области колебательно-вращательных спектров чувствительность обычных микроволновых спектрометров была недостаточна. С помощью описанной методики удалось зарегистрировать нижние колебательно-вращательные переходы молекулы C₃O₂.

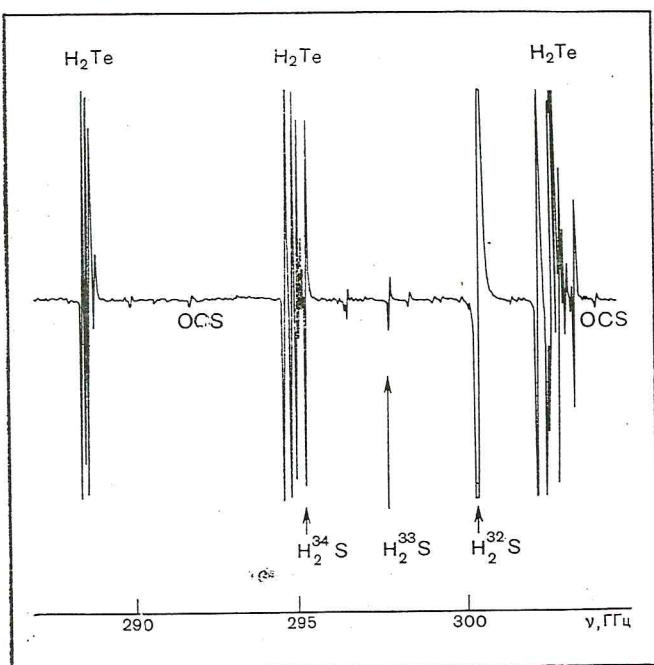


Рис. 6. Запись участка спектра молекулы H_2Te . Набор линий в каждой из групп относится к изотопическим разновидностям теллура. Образец содержит примеси H_2S и OCS , линии которых указаны на рисунке

Другой пример объектов исследований — широко известный инверсионный спектр молекулы аммиака. В основном состоянии молекулы NH_3 инверсионные переходы попадают в область длин волн около 1,25 см (первый микроволновой спектр, наблюдавшийся С. Клитоном и Н. Вильямсом в 1934 г., первый аммиачный мазер и т. д.). В возбужденном состоянии частота инверсионного (туннельного) перехода намного выше — длина волны составляет 0,28 мм. Сейчас с помощью микроволновых методов удалось впервые наблюдать этот переход (см. рис. 4). Кроме регулярных разрешенных линий инверсионного спектра NH_3 на записи наблюдаются и так называемые запрещенные линии, притом большой интенсивности. Исследование запрещенных врачательных молекулярных линий, не подчиняющихся нормальным электродипольным правилам отбора, представляет собой новое важное направление молекулярной спектроскопии (первый обзор появился в 1976 г.). В настоящее время такие исследования ведутся ИПФ АН СССР совместно с Институтом физической химии и электрохимии Я. Гейровского Чехословацкой Академии наук.

В последние годы для целей астрофизики развиваются спектроскопические молекулярные исследования, связанные с обнаружением большого числа межзвездных молекул по их микроволновым линиям. Эта область также сильно тяготеет к миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам. В диапазоне длин волн от 1 до 4 мм в космосе наблюдалось вдвое больше молекулярных линий, чем во всей более длинноволновой области. В связи с этим мы изучаем спектр молекулы H_2Te — последней не исследованной микроволновыми методами молекулы гидридов вида H_2X , два представителя которых были обнаружены в космосе.

Прикладная область исследований с помощью описанных методов — молекулярный химический и изотопный анализ. Уже сейчас существует область анализа вещества особой чистоты, получение и очистка которых ведется через газовую (паровую) фазу, то есть дистилляцией. В Институте химии АН СССР анализируются соединения типа GeH_4 , $SiCl_4$ и т. д., необходимые для получения полупроводников и оптических волокон. На

рис. 6 приведен спектр ощущительно примерно 10^{-5} описанных ме учесть высокую чувствительность необъ

Значительные исследования, например, подобных атом замещенных на D , ^{17}O , ^{18}O и т. с помощью «м

Таким образом, направления, указанные спектры для обычной исследований,

и акустическая лизу теории мультиплитности путем предложения ческих ограничений принципиальных. Но акустические миллиметровые

Следующий обзор числа степеней уменьшением всем N молекулами естественно уменьшить число излучения в этом появляется излучения в миллиметровом.

На рис. 7 газа возбуждаются городке, отсеки. В этом же спектровских линий молекул, которые в тодов субдоплеровской линеен, что де

По-прежнему мощных источников чувствительности

рис. 6 приведен впервые наблюдавшийся в ИХ АН СССР субмиллиметровый спектр образца H_2Te с примесями H_2S и OCS . Практические пороги чувствительности для H_2O сейчас составляют 10^{-5} — $10^{-6}\%$, для HCN — примерно 10^{-5} — $10^{-6}\%$, для PH_3 — $10^{-3}\%$ и т. д. Исследования с помощью описанных методов имеют большое практическое значение, особенно если учесть высокую избирательность, неразрушающий характер анализа и отсутствие необходимости предварительного разделения смеси.

Значительный интерес, по-видимому, могут представить микроволновые исследования изотопного состава молекул, с помощью которых можно, например, указать точное положение изотопозамещенного атома среди подобных атомов в молекуле. Мы наблюдаем сейчас целый ряд изотопозамещенных молекул, которые содержат естественные концентрации ^{15}N , D , ^{17}O , ^{18}O и т. д. и могут применяться для анализа различных процессов с помощью «метки» стабильным изотопом.

Таким образом, в настоящее время уже определились некоторые важные направления исследований в субмиллиметровой области. Почти все указанные спектры наблюдались нами впервые и дали новую информацию для обычной и квантовой химии, квантовой радиофизики, атмосферных исследований, астрофизики и т. д.

Некоторые перспективы микроволновой спектроскопии

Создание субмиллиметрового спектрометра с ЛОВ и акустическим детектором послужило толчком к более тщательному анализу теории микроволновых спектрометров. Переоценка пределов чувствительности путем применения спектрометров второго класса началась с предложения использовать в РАД большие мощности (перейти от технических ограничений мощности излучения за-за перегрузки приемника к принципиальным ограничениям мощности вследствие насыщения линий). Но акустический прием — лишь одна из возможностей при разработке субмиллиметровых спектрометров.

Следующий крупный шаг, возможно, будет связан с резким уменьшением числа степеней свободы системы, воспринимающей сигнал, то есть с уменьшением шумов приемной системы. В РАД сигнал «размешан» по всем N молекулам в ячейке, и в формулу мощности шумов приемной системы естественно входит выражение типа $kTN^{\frac{1}{2}}$. В принципе можно уменьшить число степеней свободы до 1, использовав когерентное спонтанное излучение в одну моду молекул, возбужденных полем излучения. При этом появляется трудность, связанная с неэффективностью спонтанного излучения в микроволновом диапазоне. Тем не менее анализ этого направления субмиллиметровой спектроскопии представляется весьма интересным.

На рис. 7 показан возможный вариант спектрометра, где молекулы газа возбуждаются полем излучения, пролетают через отверстия в перегородке, отсекающей возбуждающее излучение, и излучают на приемник. В этом же спектрометре реализуется и новый метод получения субдоплеровских линий. Перегородки пропускают лишь те из возбужденных молекул, которые не имеют допплеровского сдвига. В отличие от обычных методов субдоплеровской газовой спектроскопии предложенный нами метод линеен, что делает его полезным дополнением к уже существующим.

По-прежнему представляет интерес спектроскопия с помощью РАД и мощных источников излучения. Это не только «силовой метод» повышения чувствительности, но и возможность нелинейных исследований, например,

Рис. 6. Запись участка спектра молекулы H_2Te . Набор линий в каждой из групп относится к изотопическим разновидностям теллура. Образец содержит примеси H_2S и OCS , линии которых указаны на рисунке

известный инверсионии молекулы NH_3 и около $1,25 \text{ см}^{-1}$ (первоном и Н. Вильямсом в возбужденном состоянии много выше — длина микроволновых методов!). Кроме регулярных записей наблюдаются линии интенсивности ярких линий, не поддающиеся отбору, представляя спектроскопии (первый исследования ведутся химии и электрохимией).

ются спектроскопически-наружением большого количества линиям. Эта область спектрометровому диапазону наблюдалось вдвое шире микроволновой области. — последней не исследованы идиодов вида H_2X , два

описанных методов — же сейчас существует не очистка которых киппингом. В Институте GeH_4 , SiCl_4 и т. д., китических волокон. На

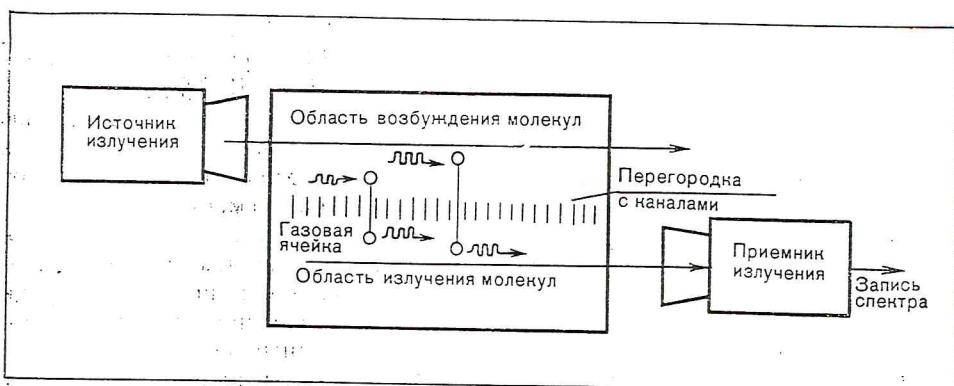


Рис. 7. Возможная схема спектрометра, использующего когерентное спонтанное излучение. Молекулы возбуждаются излучением источника, пролетают через каналы в перегородке, отсекающие излучение источника и формирующие субдоплеровскую линию, и излучают на приемник

наблюдение вращательного спектра неполярных молекул, поляризованных полем.

Весьма перспективным может оказаться совместное использование РАД и мини-ЭВМ. Отсутствие ложных сигналов и простота управления частотой ЛОВ в РАД позволяют полностью автоматизировать спектроскопические исследования газов в субмиллиметровом диапазоне. При одновременном сканировании исследуемого и опорного спектров ЭВМ может опознавать опорный спектр и определять частоты линий исследуемого спектра путем интерполяции. Созданный на основе наших измерений атлас опорного спектра OCS содержит более 6000 линий в интервале 10—1200 ГГц. Более сложное цифровое управление частотой ЛОВ также хорошо укладывается в схему автоматизации, позволяя, в частности, накапливать сигнал путем многократного сканирования спектра.

Наконец, в настоящее время на основе работ ИПФ АН СССР создаются первые промышленные образцы субмиллиметровых микроволновых сканирующих спектрометров РАД. Первый промышленный макет РАД вот уже более двух лет используется в ИХ АН СССР для анализа веществ особой чистоты. Планируется также внедрение субмиллиметрового синтезатора частоты. Промышленная аппаратура вместе с атласом опорного спектра, комплексом программ ЭВМ, методиками химического анализа и т. д. создает основу для широкого спектроскопического освоения субмиллиметровой области.

Создание описанных выше микроволновых сканирующих спектрометров субмиллиметрового диапазона привело, в сущности, к появлению новой области спектроскопии (в основном вращательных спектров молекул), которая отличается от сантиметровой микроволновой спектроскопии значительно более широким диапазоном, а от инфракрасной спектроскопии с когерентными сканирующими источниками — известными преимуществами прецизионных микроволновых методов контроля и измерения частоты источников излучения. Это начало давно ожидавшегося процесса освоения субмиллиметрового диапазона для молекулярной спектрометрии. Уже достигнутые результаты (область с миллионами линий, наиболее интенсивные из которых имеют отношение сигнала к шуму порядка 10^6) показывают, что спектроскопическое применение может стать одним из основных в субмиллиметровом диапазоне электромагнитных волн.

После выступления.

Академик метода. Используя непрерывной зерновки структуру скую модель. Евдить изотопы дует отметить, и простота обслеют прозодити

Высоко оце член-корреспондент более дет можности повыша источники излучения мож ставляется пять радиоспектроско работываемые

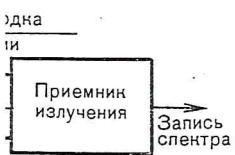
В выступлении отмечено, что ре ть когерентной и видимой ципы устройств

Выступлены мышленной рас тельная часть и сказал он. Одна

Выступавший пользовании су анализа летучих ределить с высокими ганических вещ зренния дальней отметил С. И. Жщей мощности, субмиллиметров зонных измерений рассматривал

В. В. Мерин о применении в институте радиотехники здесь удалось сократить в исходе около 10^{-4} .

Итоги обсуждения высоко оценены и подчеркнул профессор выразил мышленного вни



ентное спонтанное изолетают через каналы субдоплеровскую

ул, поляризованных

тное использование простота управления проверять спектроскопию в апазоне. При однодетекторах ЭВМ может линий исследуемого аших измеренийatty в интервале 10—ной ЛОВ также хов в частности, накаплителя.

АН СССР создаютых микроволновых сленный макет РАД для анализа веществ субмиллиметрового синтеза с опорного ического анализа и освоения субмилли-

рующих спектрометрии, к появленнию новых спектров молекул), спектроскопии знанной спектроскопии с большими преимуществами измерения частоты я процесса освоения спектрометрии. Уже до наполовине интенсивность (ядка 10^6) показывавшим из основных



После выступления А. Ф. Крупнова состоялось обсуждение сделанного им сообщения.

Академик А. В. Гапонов-Грехов отметил важность применения рассмотренного метода. Использование его в чисто спектроскопических целях открывает возможность непрерывной записи широкого молекулярного спектра, необходимого для расшифровки структур молекул, так как молекула представляет собой многопараметрическую модель. Кроме того, развитие субмиллиметровой спектроскопии позволяет проводить изотопный анализ, а также химический анализ особо чистых веществ. Следует отметить, сказал А. В. Гапонов-Грехов, что точность управления частотой и простота обслуживания, достигнутые в субмиллиметровых спектрометрах, позволяют проводить автоматизацию измерений.

Высоко оценив работы, проводимые в Институте прикладной физики АН СССР, член-корреспондент АН СССР В. В. Мигулин высказал мнение о необходимости привести более детальное исследование ширины спектральных линий излучателя и возможности повышения разрешающей способности рассмотренных приборов, так как источники излучения не строго монохроматичны и ширина исходной линии спектра излучения может ограничить дальнейшее спектральное разрешение приборов. Представляется интересной, отметил В. В. Мигулин, возможность использовать в газовой радиоспектроскопии и другие селективные приемники излучения, в частности, разрабатываемые в Академии наук СССР и в МГУ.

В выступлении С. Л. Мандельштама (Институт спектроскопии АН СССР) было отмечено, что рассмотренный метод, включающий, в частности, сканирование частоты когерентного излучения, в настоящее время применяется в близкой инфракрасной и видимой областях спектра и определил, по-видимому, совершенно новые принципы устройства спектральных приборов.

Выступление академика И. Г. Басова в основном было посвящено вопросу промышленной разработки приборов для спектроскопических исследований. Значительная часть новых спектроскопических методов разработана в Советском Союзе, сказал он. Однако производство новых приборов до сих пор не налажено.

Выступавший затем С. И. Ларин (Институт химии АН СССР) рассказал об использовании субмиллиметрового радиоспектрометра с акустическим детектором для анализа летучих веществ особой чистоты. Применение этого прибора позволило определить с высокой точностью содержание воды в аммиаке и других летучих неорганических веществах, а также количество содержащихся в них примесей. С точки зрения дальнейшего аналитического применения субмиллиметровых спектрометров, отметил С. И. Ларин, вызывают интерес использование источника излучения большей мощности, проведение исследований для создания возможно полного каталога субмиллиметровых вращательных спектров, разработка и внедрение системы прецизионных измерений частоты на основе субмиллиметрового синтезатора частот, который рассматривался в сообщении.

В. В. Мериакри (Институт радиотехники и электроники АН СССР) рассказал о применении метода радиоспектроскопии с акустическим детектированием в Институте радиотехники и электроники АН СССР. Для определения воды в жидкостях здесь удалось создать компактную установку, позволяющую определять влагосодержание в исходных продуктах производства синтетического каучука с точностью около 10^{-4} .

Итоги обсуждения подвел вице-президент АН СССР академик П. Н. Федосеев. Он высоко оценил исследования, рассмотренные в сообщении А. Ф. Крупнова, и подчеркнул перспективность развития субмиллиметровой спектроскопии. П. Н. Федосеев выразил мнение о необходимости подготовить предложения по вопросу промышленного внедрения прибора, созданного в ИПФ АН СССР.