

*Известия
Академии наук СССР*

ISSN 0367-6755



**серия
физическая**

Том 48

1984

4

УДК 135.338.41

А. Ф. КРУПНОВ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МИЛЛИМЕТРОВОЙ И СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Основным общим итогом развития миллиметровой и субмиллиметровой микроволновой спектроскопии за последнее время является превращение ее из «экзотической» области отдельных спектроскопических работ в практически обычную область микроволновых исследований спектров молекул. Анализ микроволновых работ, представленных в 1983 г. на крупнейшей в США конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения в Колумбусе, показывает, что средней рабочей частотой микроволновых исследований в настоящее время является частота вблизи 100 ГГц (длина волны около 3 мм), а ряд работ выполняется на частотах до 400–1000 ГГц (длины волн 0,75–0,33 мм). Такое продвижение в субмиллиметровую область позволяет исследовать все большую часть вращательных спектров молекул, и освоение субмиллиметрового диапазона современными средствами указывалось как важнейшее [1] или второе по важности [2] направление развития современной микроволновой спектроскопии в недавних обзорах В. Горди и Б. Вилсона.

Новым аспектам микроволновой спектроскопии посвящена книга под ред. Дж. Чантри [3], собственно миллиметровая и субмиллиметровая спектроскопия является предметом недавнего обзора М. Винневиссера [4] (см. также [5]); можно указать также обзор Дж. Шеридана [6], более детально рассматривающего европейские работы по микроволновой спектроскопии, а также обзор по экспериментальной технике Д. Джонсона и Р. Пирсона [7]. Современная теория колебательно-вращательных спектров нежестких молекул изложена в книге Д. Папоушека, М. Р. Алиева [8].

1. Новые аспекты исследований традиционных объектов

Традиционными объектами исследований миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии являлись сильные вращательные спектры малых и средних (в основном стабильных) молекул [9]. Эта тенденция в последние годы приобрела ряд новых аспектов. Наблюдение немногих спектральных линий и получение немногих значений молекулярных констант (как правило, вращательных и центробежных низших порядков) сменилось комплексным изучением больших участков микроволновых и инфракрасных спектров и получением весьма полных наборов спектральных констант, одновременно удовлетворяющих ряду вращательных и колебательных переходов в молекуле (как правило, с привлечением высших порядков колебательно-вращательных взаимодействий).

Примером таких исследований может служить исследование молекулы аммиака [10]. Наблюдение недостававшего ранее вращательно-инверсионного спектра NH_3 в возбужденном ν_2 -состоянии в диапазоне 1 ТГц индуцировало обширный пересмотр ИК-спектра этой молекулы современными средствами спектроскопии (диодно-лазерными, ИК-МВ-двухфотонными, Фурье, гетеродинными методами) силами пяти лабораторий разных стран. Одновременная обработка этого массива прецизионных данных в разработанной Д. Папоушеком (см. [8]) модели гамильтониана этой нежесткой молекулы позволила получить обширный набор молекулярных констант и перейти к определению полной ангармоничной потенциальной

функции для молекул ведутся аналогичные.

Новым и важным вестных молекул «явственных» спектров, стискажениям молекул. сом и М. Р. Алиевым исследователей возмо констант, связанных, которые не определял молекул. Запрещенные в возбужденном упоминавшемся ране

Повышение работ спектрометров позвол и некоторые колебат могли дать другие м нии аномально-низко неполярной молекуль более двухсот частот ним колебательным и точных спектроскопе при обработке инфрации этой так называе

Наконец, к новым лых молекул можно ственно в поглощаюи ными методами высобы затруднительным, [1, 4]).

В самое последне вой и субмиллиметро ся. Кроме «обычных» калов исследованиям комплексы и ван-дер калы. Неожиданной еще недавно «экзотич «чистых», так и «при

Исследования мол 100 ГГц К. Вудсом, в HCO^+ , HCS^+ , HOC^+ , миллиметровом диапа H_2O^+ , HN_2^+ , N_2^+ , а в дение иона CH_5^+ . Сл (НБС США) после группы молекулярны По-видимому, какой- данным.

В описанных экс жительном столбе (И тельном свечении (Ф ким азотом стекляне умеренными (единиц использовались естес дород для получения ния линий ионов на ская модуляция (рае и синхронное детекти рядоченные скорости

функции для молекулы аммиака. В настоящее время этими лабораториями ведутся аналогичные исследования других молекул.

Новым и важным аспектом в исследованиях, казалось бы, давно известных молекул явилось наблюдение их слабых так называемых «запрещенных» спектров, становящихся разрешенными благодаря центробежным искажениям молекул. Теоретически предсказанные Дж. Ватсоном, К. Фоксом и М. Р. Алиевым (см. книгу [8] и обзор Оки [11]), они дали в руки исследователей возможности определения нового ряда молекулярных констант, связанных, например, с осью симметрии симметричных волчков, которые не определялись ранее из обычных «разрешенных» спектров этих молекул. Запрещенные спектры в субмиллиметровом диапазоне наблюдались в возбужденном состоянии молекулы аммиака (в исследовании, упоминавшемся ранее), а также в спектрах фосфина PH_3 и арсина AsH_3 .

Повышение рабочей частоты и чувствительности субмиллиметровых спектрометров позволило с помощью микроволновых методов наблюдать и некоторые колебательные спектры молекул. Информация, которую не могли дать другие методы спектроскопии, была получена при исследовании аномально-низкочастотных и ангармоничных колебательных спектров неполярной молекулы C_3O_2 ([12] и обзор [4]). Микроволновые измерения более двухсот частот спектральных линий, принадлежащих четырем нижним колебательным переходам ν_7 (см. рис. 1), позволили получить набор точных спектроскопических констант, который был использован далее при обработке инфракрасного спектра и определении потенциальной функции этой так называемой квазилинейной молекулы.

Наконец, к новым аспектам исследований вращательных спектров малых молекул можно отнести наблюдение при реакции в потоке непосредственно в поглощающей ячейке ряда молекул, получение которых обычными методами высокотемпературной микроволновой спектроскопии было бы затруднительным, как, например, BaO , BaS , NaD и пр. (см. обзоры [1, 4]).

2. Исследования новых объектов

В самое последнее время круг объектов, исследующихся миллиметровой и субмиллиметровой микроволновой спектроскопией, резко расширился. Кроме «обычных» стабильных молекул и нескольких простых радикалов исследованиям стали доступны молекулярные ионы, молекулярные комплексы и ван-дер-ваальсовы молекулы, а также более сложные радикалы. Неожданной оказалась сравнительная легкость получения этих еще недавно «экзотических» объектов, давно привлекавших внимание как «чистых», так и «прикладных» спектроскопистов.

Исследования молекулярных ионов были начаты в диапазоне около 100 ГГц К. Вудсом, наблюдавшим в тлеющем разряде спектры ионов CO^+ , HCO^+ , HCS^+ , HOC^+ , HN_2^+ . Де Лючия наблюдал ионы NO^+ и ArD^+ в субмиллиметровом диапазоне. В 1983 г. в ИК-области наблюдались спектры H_3O^+ , HN_2^+ , N_2^+ , а несколько ранее — H_3^+ . Можно ожидать далее наблюдение иона CH_5^+ . Следует заметить, однако, что по оценке Дж. Хоугена (НБС США) после сравнительно быстрого получения спектров первой группы молекулярных ионов процесс получения новых ионов замедлился. По-видимому, какой-то экспериментальный «секрет» остался еще неразгаданным.

В описанных экспериментах молекулярные ионы получались в положительном столбе (К. Вудс) или растянутом магнитным полем отрицательном свечении (Ф. Де Лючия) тлеющего разряда в охлаждаемой жидким азотом стеклянной поглощающей ячейке; режимы разряда были умеренными (единицы — десятки миллиампер, сотые — десятые доли тора), использовались естественные исходные вещества (например, вода и водород для получения H_3O^+ и т. д.). В инфракрасной области для выделения линий ионов на фоне нейтралей успешно использовалась доплеровская модуляция (разряд на переменном токе частотой до десятков ГГц и синхронное детектирование сигналов поглощения). Ввиду того что упорядоченные скорости ионов оказываются порядка тепловой, способ наибо-

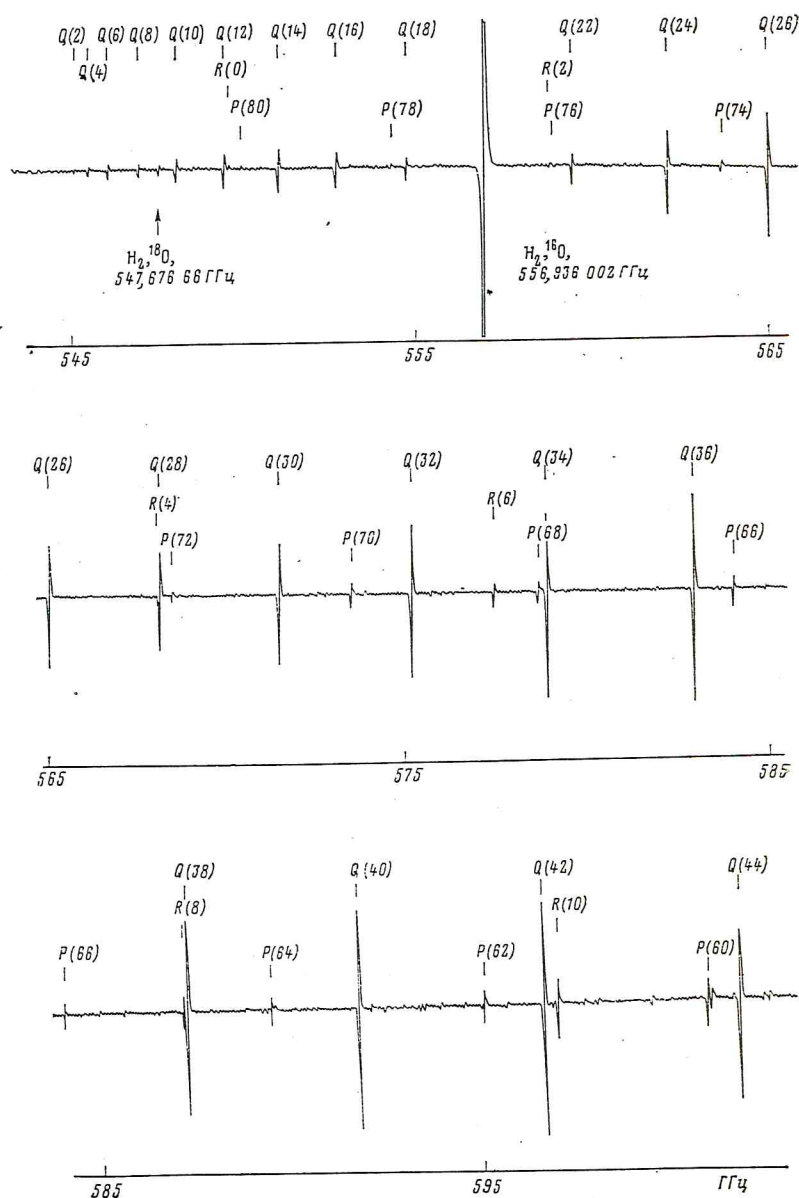


Рис. 1. Участок записи субмиллиметрового колебательно-вращательного спектра неполярной молекулы C_3O_2 . Видна голова перехода $\nu_7=1 \leftarrow 0$ колебания ν_7 (у 545 ГГц, Q- и R-ветви) и P-ветвь следующего перехода $\nu_7=2 \leftarrow 1$. Нечетные значения J запрещены. Линии от Q(16) до Q(24) ослаблены атмосферным поглощением в СВЧ-рулоне в очень сильной линии воды $1_{10}-1_{01}$ около 557 ГГц (на записи видны линии примеси воды в ячейке)

более эффективен лишь в случае доплеровских, а не столкновительно-уширенных линий.

Концентрация ионов в экспериментах оценивалась как порядка 10^{-4} . Нет нужды подробно объяснять, какой большой интерес представляют спектры молекулярных ионов, таких, как H_3^+ (в «микроволновом варианте» — H_2D^+ , HD_2^+ , «полярных» из-за несовпадения центров масс и центров зарядов), H_3O^+ и т. д. Достаточно сказать, например, что с точки зрения фундаментальных исследований ион H_3^+ продолжает серию таких «классических» объектов, как H, H_2 ; через ион H_3^+ также, по-видимому, идут реакции в космическом пространстве, приводящие к образованию большинства обнаруженных в космосе молекул. Ион гидроксония H_3O^+ , как известно, является основным в системах, содержащих воду; в то же время H_3O^+ может стать второй (после аммиака) молекулой с наблюдае-

мым инверсионным расщеплением уровней, частота которого для основного состояния по оценкам лежит в субмиллиметровой области. В прикладных целях слежение за линиями молекулярных ионов может дать важную информацию о явлениях в пламенах, плазме и прочих процессах, связанных с экстремальными для молекул условиями.

Свободные радикалы в последнее время наиболее широко исследовались Е. Хиротой, наблюдавшим двухатомные CF , SF , CCl , SiF и $SiCl$ и трехатомные DO_2 , FSO , $ClSO$ и HSO ; Ф. Де Лючия наблюдал радикал HSC в диапазоне 174–350 ГГц (см., например, [1]). В видимой области спектра в настоящее время наблюдаются спектры так называемых ридберговских радикалов H_3 , NH_4 и т. д., электронные состояния которых похожи на состояния изоэлектронных атомов (например, NH_4 и Na). Эти спектры в настоящее время представляют собой «вызов» теоретикам — так трудны они для интерпретации; в связи с этим большой интерес представляли бы их микроволновые спектры, но отсутствие стабильного основного состояния у этих радикалов, разумеется, крайне осложняет микроволновый эксперимент.

Микроволновые исследования молекулярных комплексов, связанных водородной связью, начаты Д. Милленом в сантиметровом диапазоне, в настоящее время развиваются в миллиметровом диапазоне группой Национального бюро стандартов США, наблюдавшей вращательные спектры комплекса $HF-H_2CO$ в ряде вращательных и колебательных состояний и вращательно-инверсионные спектры димера $(HF)_2$. Весьма интересной и сложной теоретически является, например, проблема путей туннелирования и в связи с этим динамической структуры димеров $HX \cdots HX$. Экспериментальные данные, например, для $HF \cdots HF$ (по сообщению Дж. Хоугена (НБС США)) в настоящее время, по-видимому, благоприятствуют варианту «транс»-перехода атомов H в плоской конфигурации; однако окончательное решение вопроса затрудняется тем, что отсутствуют теоретические оценки для случая туннелирования с выходом атомов H из плоскости.

Большой интерес представляло бы наблюдение колебательных спектров слабой связи молекулярных комплексов и ван-дер-ваальсовых молекул, которые могли бы дать информацию о силовом поле водородной связи или ван-дер-ваальсовых сил, связывающих эти молекулы. В настоящее время В. Клемперером (Гарвардский университет) подготавливается аппаратура электрического резонанса субмиллиметрового диапазона для наблюдения колебательных спектров ван-дер-ваальсовых молекул; более высокочастотные колебательные спектры комплексов, связанных более прочной водородной связью, планируется наблюдать в НБС США с помощью фурье-спектрометра БОМЕМ начиная с 50 см^{-1} .

3. Новые направления исследований

Исследования уширения линий давлением давно стали одним из «классических» направлений исследований микроволновой спектроскопии. Но лишь в последнее время к ним добавились еще и исследования сдвигов линий давлением газов. Ключом опять-таки оказалась доступность их наблюдения, связанная с большой величиной сдвигов в субмиллиметровой области и надежностью их измерения современными спектроскопическими средствами ([13] и рис. 2).

Вопреки существовавшему мнению были обнаружены сдвиги, сравнимые с уширением линий; был также обнаружен ряд зависимостей сдвигов линий от молекулярных параметров: рост сдвигов с частотой (при прочих равных условиях), зависимость знака сдвига от вида возмущающего газа, зависимость величины сдвига от изотопного состава молекулы-поглопителя и т. д. Сдвиг стал источником новой информации о межмолекулярных взаимодействиях, отнюдь не дублирующей информацию, получаемую из уширения линий.

Явление сдвига линий применено к измерению дипольных моментов больших молекул; указаны пути измерения и высших моментов молекул.

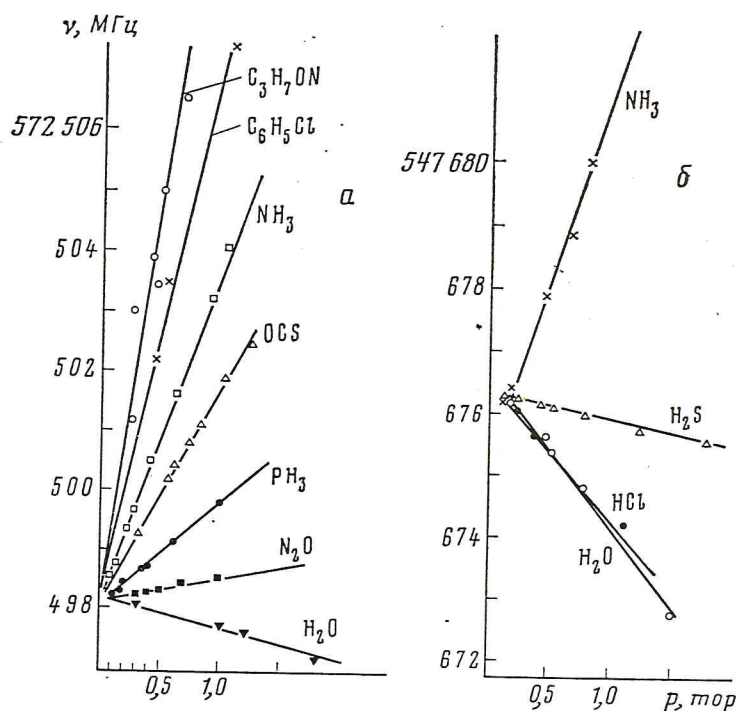


Рис. 2. Зависимости частот центров «пробных» спектральных линий (а) $J=1 \leftarrow 0$, $^{14}\text{NH}_3$ и (б) $1_{10} \leftarrow 1_{01}$, H_2^{18}O от давления различных возмущающих газов. Параметры сдвигов меняются от $+14,3$ (б) до $-2,56$ (7) $\text{МГц} \cdot \text{тор}^{-1}$, превышая иногда половину уширения. Простая интерпретация сдвигов на основе динамического штарк-эффекта приведена в [13]

«Интегральный» характер реакции сдвигов линий на средний дипольный момент молекул газа делает возможным определение относительного содержания изомеров, регистрацию появления комплексов и т. д. Разумеется, исследования сдвигов необходимы и в интересах собственно прецизионной спектроскопии.

Большой новой областью могли бы стать спектроскопические исследования со спектрометром РАД [5] и мощными источниками излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов — гиротронами [14] (в непрерывном перестраиваемом, хотя бы и значительно менее мощном варианте). Непосредственной прикладной целью этих исследований могло бы явиться повышение чувствительности молекулярного спектрального анализа, что является весьма важной проблемой; однако большой интерес и для «чистой» спектроскопии представляло бы наблюдение «экзотических» спектров и нелинейных явлений.

4. Промышленные приборы и приложения

Новый этап в развитии миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии характеризуется появлением первых промышленных спектрометров [15], первым применением ее для практического молекулярного анализа особо чистых веществ с чувствительностью 10^{-3} – $10^{-6}\%$ (см. [16]) и появлением первого промышленного миллиметрового (до 110 ГГц) синтезатора частоты [17].

Появление промышленных приборов и приложений миллиметровой и субмиллиметровой микроволновой спектроскопии явится несомненным стимулом к новой волне и научного спектроскопического развития этой области.

Автор выражает благодарность М. Р. Алиеву за чтение рукописи и ценные замечания.

Институт прикладной физики
Академии наук СССР

Литература

1. Gordy W. J. Mol. Struct., 1983, v. 97, p. 17.
2. Wilson E. B. Ann. Rev. Phys. Chem., 1979, v. 30, p. 1.
3. Modern Aspects of Microwave Spectroscopy / Ed. Chantry C. W. L.: Acad. Press, 1979.
4. Winnewisser M. J. Mol. Struct., 1982, v. 80, p. 505.
5. Крупнов А. Ф. Вестн. АН СССР, 1978, № 7, с. 18.
6. Sheridan J. J. Mol. Struct., 1983, v. 97, p. 33.
7. Johnson D. R., Pearson R. In: Methods of Experimental Physics, v. 13B / Ed. Williams D. N. Y.: Acad. Press, 1976, p. 102.
8. Papoušek D., Aliev M. R. Molecular Vibrational Rotational Spectra. Prague: Academia, 1982.
9. Gordy W. Pure and Appl. Chem., 1965, v. 11, p. 403.
10. Karyakin E. N., Krupnov A. F., Papoušek D., Schchurin Ju. M., Urban S. J. Mol. Spectroscop., 1977, v. 66, p. 174; Urban S., Spirko V., Papoušek D., McDowell R. S., Nereson M. G., Belov S. P., Gershtein L. I., Maslovskij A. V., Krupnov A. F., Cur-tis J., Narahari Rao K. J. Mol. Spectroscop., 1980, v. 79, p. 455; Belov S. P., Gershtein L. I., Krupnov A. F., Maslovskij A. V., Urban S., Spirko V., Papoušek D., Kauppi-nen J., Belov S. P., Gershtein L. I., Krupnov A. F. J. Mol. Spectroscop., 1981, v. 88, p. 274; Papoušek D., Spirko V., Urban S., Kauppinen J., Krupnov A. F., Narahari Rao K. J. Mol. Struct., 1982, v. 80, p. 1.
11. Oka T. In: Molecular Spectroscopy: Modern Research, v. II / Ed. Narahari Rao K. N. Y.: Acad. Press, 1976, p. 229.
12. Karyakin E. N., Krupnov A. F., Shapin S. M. J. Mol. Spectroscop., 1982, v. 94, p. 283; Burenin A. V., Karyakin E. N., Krupnov A. F., Shapin S. M. J. Mol. Spectroscop., 1979, v. 78, p. 181.
13. Belov S. P., Krupnov A. F., Markov V. N., Mel'nikov A. A., Skvortsov V. S., Tretya-kov M. Yu. J. Mol. Spectroscop., 1983, v. 101, p. 258; Belov S. P., Kazakov V. P., Krupnov A. F., Markov V. N., Mel'nikov A. A., Skvortsov V. A., Tretyakov M. Yu. J. Mol. Spectroscop., 1982, v. 94, p. 264.
14. Сб. Гиротрон / Под ред. акад. Гапонова-Грехова А. В. Горький: Ин-т прикладной физики, 1981.
15. Крупнов А. Ф., Герштейн Л. И., Забурдаев А. Н., Зобков С. Н., Пизтелев А. И., Халтурин Б. А. Тез. докл. 6-го Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии, ч. 2. Томск, 1982, с. 234.
16. Девятых Г. Г., Андреев Б. А., Гущина Е. А., Забурдаев А. И., Крупнов А. Ф., Пизтелев А. И., Шапин С. М. ДАН СССР, 1978, т. 239, с. 1132; Андреев Б. А., Казаков В. П., Крупнов А. Ф., Крылов В. А. Тез. докл. 6-го Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии, ч. 2. Томск, 1982, с. 6.
17. Ishikawa K. Y., Hsieh G. T. Microwaves and RF, 1983, v. 22, № 1, p. 103.