

НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ. ТЕХНИКЕ

ПОДПИСНАЯ НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

**ФИЗИКА**

1/1985

Издается ежемесячно с 1967 г.

А. Ф. Крупнов

**МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Издательство «Знание» Москва 1985

## 1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ

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 в виде пиков и провалов записывается самописцем на бумажной ленте с отметками частот излучения радиогенераторов, заменившей шкалу длин волн в традиционной оптической спектроскопии.

Что же в микроволновой спектроскопии общего с той спектроскопией, которая возникла 100 лет назад в опытах Бунзена и 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 брошюра, а пока скажем только, что все мы живем по «атомной» секунде, определяющейся как 9192631770,0 периодов 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 пятидесяти сложных молекул, обнаруженных в космическом пространстве и изменивших наше представление о нем, открыли, как и все последующие, 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. Пятьдесят лет назад, в 1934 г. двое американских ученых, Клитон и Вильяме, готовили необычный 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. Клитон и Вильяме собирались исследовать особое движение в молекуле аммиака

- инверсию.

Молекула аммиака  $\text{NH}_3$ , 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 одна в другую - атом азота туннелирует через потенциальный барьер в плоскости атомов Н, и это движение 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. Это явление так и осталось необычным — с тех пор не было найдено ни одной такой же молекулы. Клитон и Вильяме наблюдали это «медленное» движение, инверсионный спектр аммиака (наполнявшего большой резиновый баллон) на длине волны около 1,25 см и о результатах эксперимента сообщили в статье в журнале «Physical Review». А затем этот результат был забыт на 10 лет - до 1944 г.

1944 г. был годом войны. 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 больше средств, чем на «Манхэттенский проект», - 2,5 млрд. долл. против 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, десяти сантиметров, трех сантиметров...

В 1944 г. 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 и загадочный факт - сигнал пропадал на некоторое время каждое утро, а потом восстанавливался как ни в чем не бывало. Решили дело внимательный техник, заметивший совпадение исчезновений сигнала с ежедневным прохождением по реке между передатчиком и приемником городской баржи с нечистотами, и памятный научный работник, связавший облако несомненного аммиачного запаха, сопутствующего барже, с работой Клитона и Вильямса о поглощении радиоволн этой длины волны парами аммиака.

Эта история, описанная в воспоминаниях одного из основателей микроволновой спектроскопии профессора Горда, явилась «первым звонком», привлечшим 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 вод - постоянной компоненты атмосферы - и ослепляли радар. «Выбор длины этой волны был ошибкой, - сказал профессор Вилсон, - но это была одна из самых плодотворных ошибок». Созданная 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 от атмосферного в десять - сто тысяч раз. И увидели чудо: спектральные линии из расплывчатых и широких холмов превратились в узкие и четкие пики, несколько 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 известных 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 г. 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 г. 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».

В послевоенные годы в Физическом институте АН СССР, названном именем П. Н. Лебедева, двое советских ученых - сейчас известные академики Н. Г. Басов и А. М. Прохоров, - придя из действующей армии, положили начало советским работам по микроволновой спектроскопии и создали параллельно с американским физиком, тоже спектроскопистом, 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 будущем.

## 2. 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  $\nu$  или от длины волны излучения  $\lambda$ , 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  $h\nu$  равняется разности энергий двух энергетических уровней вещества  $W_1$  и  $W_2$ :

$$W_2 - W_1 = h\nu. \quad (1)$$

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 спектральный его 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, 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.

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 линий. 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  $\sim 10^{-6}$ ).

На рис. 1 приведены записи участка микроволновых спектров молекул сернистого газа  $\text{SO}_2$  и аммиака  $\text{NH}_3$ . Спектральные линии  $\text{NH}_3$  соответствуют уже упоминавшемуся инверсионному движению. Однако на этом рисунке приведены не линии основного состояния молекулы аммиака, наблюдавшиеся Клитонем и Вильямсом, а намного более высокочастотные линии возбужденного состояния этой молекулы, ставшие доступными для наблюдения только в 70-е годы. Спектральные же линии  $\text{SO}_2$  соответствуют квантованному вращательному движению этой молекулы.

Видом вращательного спектра молекул мы 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 изменению ориентации магнитных моментов электрона и атомного ядра и называются спектрами сверхтонкой структуры атомов. Сейчас же отметим главное отличие методов микроволновой спектроскопии от спектроскопических методов, применявшихся до ее появления.

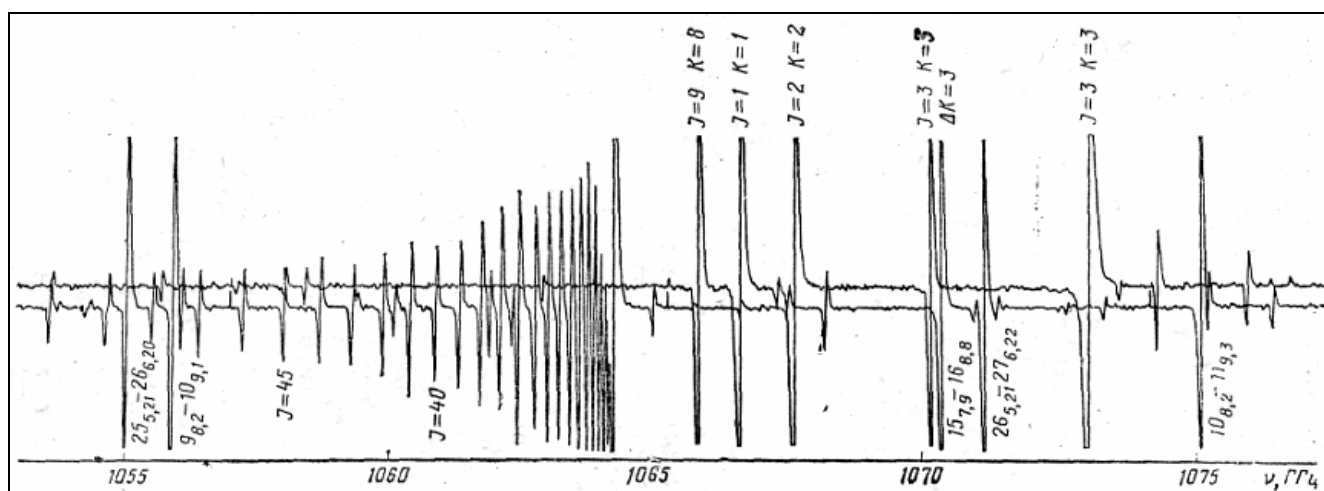


Рис. 1. Практическая запись микроволновых спектров аммиака  $\text{NH}_3$  (верхняя линия) и сернистого газа  $\text{SO}_2$  (нижняя линия). Шкала частот в гигагерцах.

Для наблюдения и исследования спектров молекул и атомов микроволновая спектроскопия использует когерентные радиофизические методы. Вместо применявшихся ранее некогерентных источников излучения с широким сплошным спектром, таких, как пламя, раскаленное тело, электрическая дуга, энергия которых «размазана» по большой области частот, микроволновая спектроскопия использует 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  $10^{-10} \text{ см}^{-1}$ , 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  $l$ ,  $\alpha$  - коэффициент поглощения в единицах обратной длины, например в  $[\text{см}^{-1}]$ . Тогда показатель степени, как и должно быть, величина безразмерная, и это произведение называется оптической толщиной.

Когда  $\alpha l$  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  $\alpha$  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 десятиллиардную 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  $10^{10} \text{ см}$ , т. е. 100000 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 попадают линии и с коэффициентом поглощения  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ .

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 вместо обычной картины спектра чаще приводят таблицы частот линий. Это - тоже особенность микроволновой спектроскопии, и именно благодаря ей частота вообще является наиболее точно измеримой физической величиной.

Точность  $10^{-8}$  - средняя, с такой точностью измеряется положение почти любой спектральной линии в любой точке диапазона. Лучшие сейчас, квантовые стандарты, эталоны частоты представляют собой не что иное, как микроволновые спектрометры всего на одну специально выбранную спектральную линию. Точность измерения и воспроизведения частот этих линий может быть еще на 4-5 порядков выше и достигает в настоящее время  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$ . Трудно представить себе такую точность - для эталона длины она соответствовала бы тому, что длина километровой 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 9192631770,0 периодов колебания, соответствующего переходу сверхтонкой структуры атома цезия-133. Переходя от единицы времени к единице длины, совсем недавно определили метр как расстояние, которое свет проходит в  $1/299\,792\,458$  с.

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.

### 3. 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  $\gamma$ -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 зависимость величины сигнала приемника от частоты излучения будет непостоянной из-за несовершенства аппаратуры: от частоты зависит мощность генератора, характеристики пропускания тракта, чувствительность приемника. Особенно досаждают интерференция - эхо многократных отражений мощности излучения от концов ячейки: на разных частотах эта отраженная мощность то складывается с проходящей, то вычитается из нее в зависимости от фазы этих 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.

Для выделения сигнала от линий поглощения молекул профессор Вилсон в 1947 Г. 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 наблюдающихся спектральных линий.

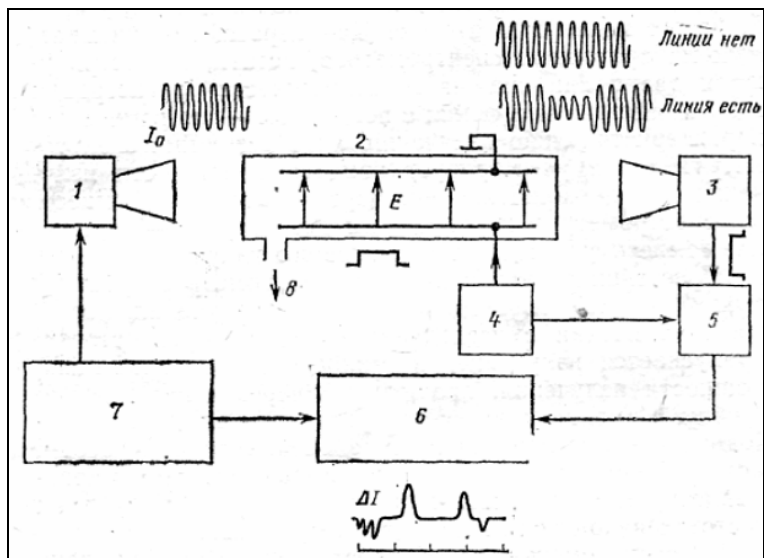


Рис. 2. Блок-схема штарковского микроволнового спектрометра: 1 - источник излучения; 2 - поглощающая газовая ячейка; 3 - приемник излучения; 4 - штарковский модулятор; 5 - усилитель; 6 - самописец, записывающий спектр газа и метки частот; 7 - система управления частотой излучения источника; 8 - к вакуумной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

Идея профессора 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 к исследуемому газу в поглощающей ячейке с помощью электродов прикладывается 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.

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 той примерно тысяче молекул, которая исследована сейчас методами микроволновой спектроскопии.

Для исследования более коротковолновой части спектра, соответствующей миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам длин волн, успешно применяется спектрометр другого типа, регистрирующий 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 г. наблюдал изобретатель телефона Белл, а новые возможности спектрометра с акустическим детектированием поглощения в газе и когерентными перестраиваемыми источниками излучения были продемонстрированы только в 1970 г. в СССР и на год позже - в США. В нашей стране

построен уже его промышленный образец.

Схематически спектрометр с лампами обратной волны и акустическим детектором изображен на рис. 3. Принцип его действия весьма прост. Излучение радиогенератора - лампы обратной волны - 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.

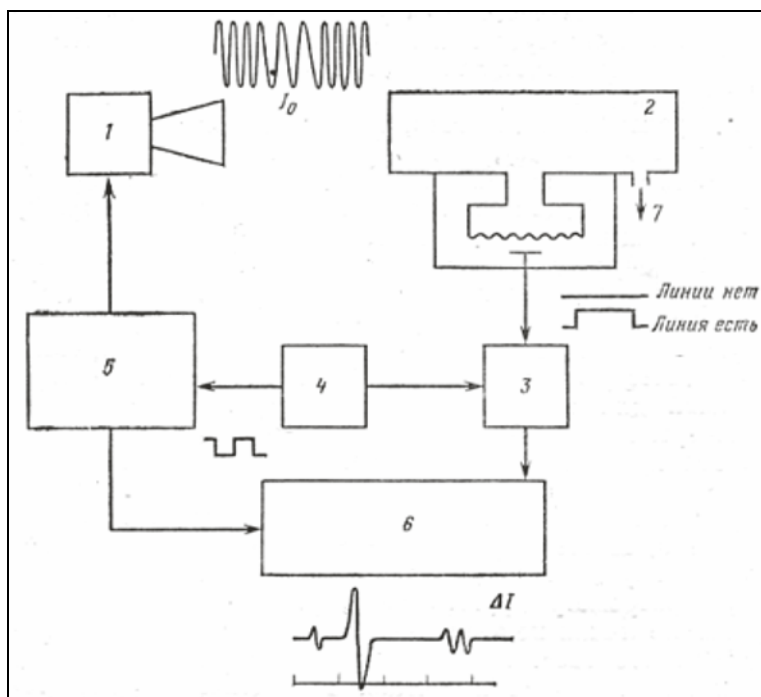


Рис. 3 Блок-схема субмиллиметрового микроволнового спектрометра с лампой обратной волны и акустическим детектором: 1 - источник излучения; 2 - поглощающая газовая ячейка с микрофоном; 3 -- усилитель; 4 - модулятор; 5 - система управления частотой излучения источника; 6 - самописец; 7 - к вакуумной системе напуска и откачки газа.

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 на самописце. Образец участка записи субмиллиметрового спектра приведен на рис. 1. При избранном методе модуляции спектральные линии записываются в виде производной профиля линии поглощения в газе.

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. Это интересная для спектроскопистов область была ранее так трудна для эксперимента, что получила даже название субмиллиметрового спектроскопического провала. Сейчас этот провал перекрыт.

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 колоссальным 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. Тепловое 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 встретятся значительные затруднения, и способ получения еще более коротких волн будет очень крупным шагом вперед в области экспериментальной физики».

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 60-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 применяются в СССР 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. В этом отношении перспективными оказались генераторы типа мазеров на циклотронном резонансе (гиротронов), также разработанные советскими учеными под руководством академика А. В. Гапонова-Грехова и успешно применяющиеся в других областях науки и техники.

Еще один важный тип микроволновых спектрометров - пучковый спектрометр. В нем используется движущийся в вакууме молекулярный пучок. Схема пучкового спектрометра представлена на рис. 4. 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 соудариться 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 траекториям, а квантовым состоянием молекулы экспериментатор управляет с помощью микроволнового излучения. При этом число  $N$  попавших в приемник молекул и, следовательно,

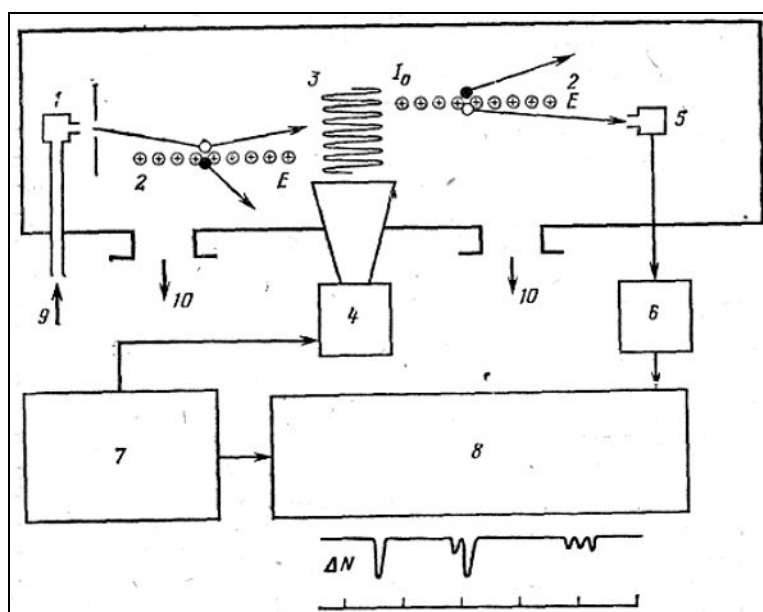


Рис. 4. Блок-схема пучкового микроволнового спектрометра: 1 - источник молекулярного пучка; 2 - области электрического поля; 3 - область взаимодействия молекул с излучением источника; 4 - источник излучения; 5 - приемник частиц; 6 - усилитель; 7 - система управления частотой излучения источника; 8 -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

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.

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 изменятся 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 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 нижней энергетическом уровне втягивается в область с электрическим полем и удаляется из камеры откачки. Молекула же с большей энергией, находящаяся в 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 также, 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

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

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 нащупали молекулярный резонанс, линию. Частоту *же* этой спектральной линии молекулы можно определить по шкале радиогенератора. Так можно пройти весь диапазон, отмечая спектральные линии молекулы.

Функция приемника молекулярного пучка - ионизировать попавшую в него нейтральную молекулу, провести образовавшийся ион через разгоняющее и анализирующее по массе поля 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. Так и есть - 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 получают очень узкие спектральные линии. Именно спектрометр на пучке атомов цезия является сейчас мировым эталоном времени и частоты, а ясно, как узкая линия со строго определенной частотой важна для создания такого эталона.

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 электронвольт 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 твердым телам.

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 сходно с лабораторными опытами, 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 антенны. Тем не менее, 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 Дикки. И в этом случае чувствительность приема повышается за счет модуляции интересующего нас параметра и выделения модулированной части сигнала.

Однако в радиоастрономических исследованиях, в отличие от описанных ранее лабораторных, ни источник излучения, ни исследуемое вещество не контролируются наблюдателем и не могут быть модулированы. Поэтому модуляция осуществляется переключением частоты приемника с частоты линии на частоту соседнего участка спектра, где линии нет. Для этого в использующихся супергетеродинных приемниках - сообщаем это для читателей, более подготовленных в

радиотехнике, - модулируется частота гетеродина.

Практически для повышения чувствительности используется целый набор одновременно работающих приемников, настроенных на соседние области частот - многоканальный радиометр. Частота приемника перестраивается, осуществляя поиск линии. Поиск линии 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.

Чтобы дать читателю представление о современном радиоастрономическом инструменте, с помощью которого исследуются межзвездные микроволновые линии молекул, приведем некоторые его характеристики.

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 махины 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 ЭВМ. Для охлаждения приемных устройств с целью уменьшения их тепловых шумов часто используется жидкий гелий. Вес всей системы достигает нескольких тысяч тонн.

Так меняются представления об исследовательских инструментах в XX веке. Вспомним, как изменил наши представления о Вселенной простой фотоаппарат, посланный к космическим телам, ближайшим к Земле! Радиотелескоп дает информацию о таких далях Вселенной, куда, 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.

#### **4. МОЛЕКУЛА И АТОМ ГЛАЗАМИ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

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 электронных машинах, правила отбора возможных переходов между этими уровнями, определяющие наблюдающиеся спектры, также просты, база 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  $\omega$  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  $2\pi$ . 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  $W$ , 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 выражающаяся 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 квантовомеханическое 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. 5).

Оценим еще порядок величины  $B$ , т. е. порядок высоты ступенек лестницы: нижняя ступенька равна просто  $\nu(J = 1 \leftarrow 0) = 2B$  (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  $I \approx 10^{-40}$  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)  $I \approx 10^{-38}$  сгс и  $B \approx 10^{10}$  Гц. Видно, что ступеньки имеют высоту, характерную как раз для микроволнового диапазона.

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, складываются 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 измениться 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:

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

Для простых молекул вид вращательного спектра замечательно прост, и сразу ясно, какая информация о молекуле может быть из него 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.

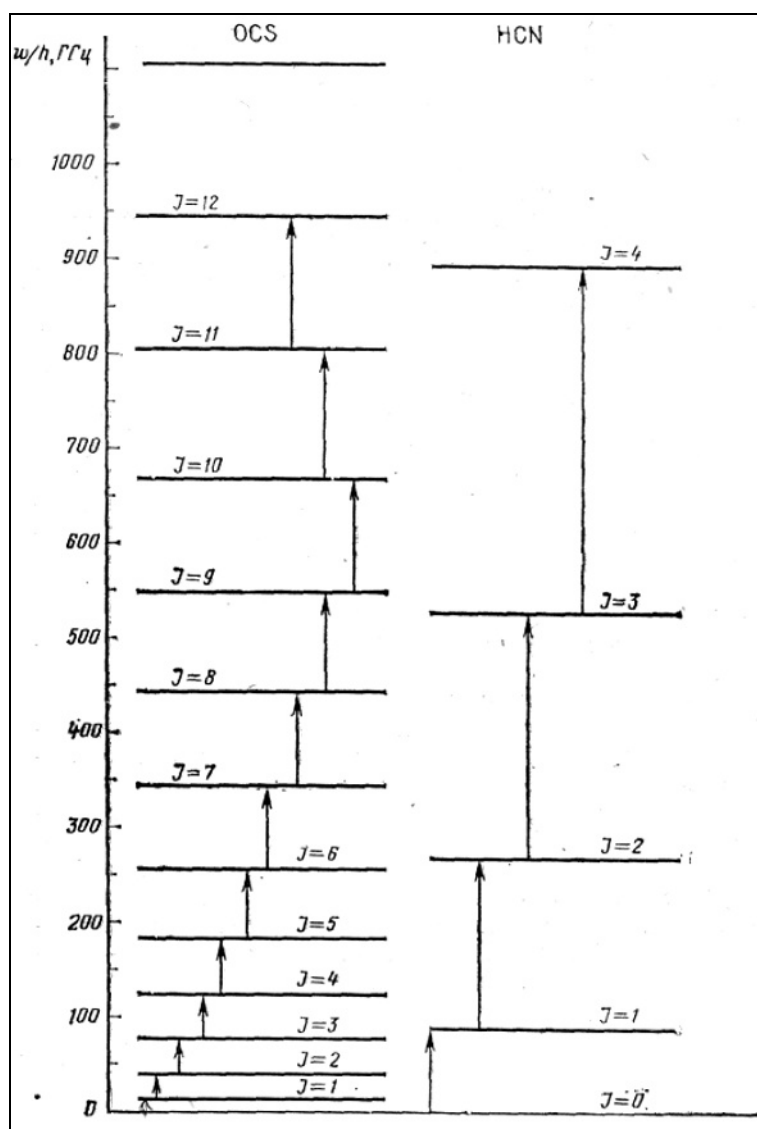


Рис. 5. Схема нижних энергетических уровней и возможных переходов (указаны стрелками) вращательного спектра молекулы OCS ( $B=6,081$  ГГц) и HCN ( $B = 44,316$  ГГц)

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 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. Истолкование 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 изотонически замещенными ядрами, имеющими другую массу. На рис. 6 приведена запись одной из микроволновых линий молекулы  $\text{H}_2\text{Te}$  для всех восьми стабильных изотопов теллура. Длины связей при этом с хорошей линии

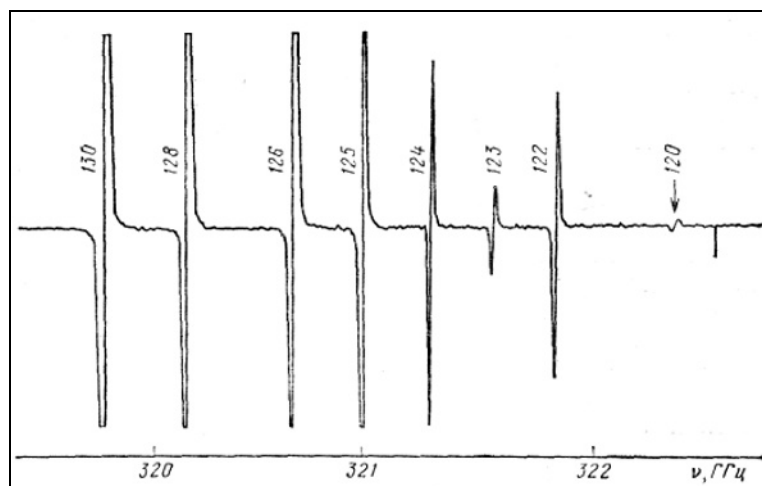


Рис. 6. Запись участка вращательного спектра молекулы гидрида теллура  $\text{H}_2\text{Te}$  с естественным содержанием изотопов теллура  $^{120}\text{Te}$  (0,089%),  $^{122}\text{Te}$  (2,46%),  $^{123}\text{Te}$  (0,87%),  $^{124}\text{Te}$  (4,62%),  $^{125}\text{Te}$  (6,99%),  $^{126}\text{Te}$  (18,71%),  $^{128}\text{Te}$  (31,7%),  $^{130}\text{Te}$  (34,48%). Сильные на записи ограничены самописцем.

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 из порой весьма сложной в изотопическом отношении смеси. Казалось бы, высокая точность измерения частот линий должна была бы 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 наинизшем, 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.

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 совсем не 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 - порядка  $10^{-5}$  от частоты, 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 должны были бы появиться, если бы молекула была совершенно жесткой и симметричной. Они и называются запрещенными. Однако при быстром вращении, скажем, поперек 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 - Алиевым (СССР), Ватсоном (Англия) и 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.

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 направления и скорость движения, но и свое вращательное состояние, оказывается верным.

Благодаря тепловому движению вращательные уровни заселены до энергии порядка  $kT$ .

Энергия микроволнового кванта  $h\nu$ , соответствующая вращательным переходам, в сотни и тысячи раз меньше  $kT$ . Поэтому вращательные переходы молекул происходят между заселенными уровнями, и в этом их отличие, скажем, от колебательных или электронных, где верхний из участвующих в переходе уровней практически пуст.

Поглощение во вращательном спектре определяется только разностью населенностей уровней, участвующих в переходе. Для нижних вращательных уровней доля молекул, участвующих в поглощении, растет пропорционально частоте перехода  $\nu$ . 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 интенсивность вращательных линий растет и весьма круто - от квадрата до куба  $\nu$ . Рост этот не беспределен, уровни с  $W \gg kT$  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  $\nu_{\text{опт}} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ (ВТ)}^{1/2}$ . Для молекул наиболее сильные вращательные линии наблюдаются в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, что и обуславливает повышенный интерес спектроскопистов 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ , самый распространенный ион в системах, содержащих воду, имеет то же количество электронов, что и



молекула аммиака  $\text{NH}_3$ . 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 пока еще не наблюдался, но если он будет обнаружен, у молекулы аммиака появится аналог, также обладающий инверсионным движением. Сравнительное исследование инверсионно-вращательно-колебательных спектров  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  будет представлять весьма существенный интерес для молекулярных спектроскопистов и специалистов по квантовой химии.

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  $\text{H}_3\text{O}^+$ , прокачивают через зону разряда. Таким способом уже наблюдались спектры  $\text{CO}^+$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{HCS}^+$ ,  $\text{HOC}^+$ ,  $\text{HN}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$  и другие. 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 будет ниже.

Молекулярные комплексы состоят из двух обычных молекул, связанных чаще всего водородной связью. Примерами могут служить комплексы  $\text{HF} \dots \text{HF}$ ,  $\text{HF} \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HCN}$ . Длина слабой водородной связи - расстояние между составляющими комплекс молекулами - велика по атомным масштабам и составляет несколько десятитысячных долей микрометра. Вращательный спектр комплекса можно поэтому грубо представить себе как спектр большой двухатомной молекулы - гантели, осложненный, разумеется, наличием многих колебательных спутников, иногда - движениями типа инверсии и т. д. Вращательные и низкочастотные колебательные спектры комплексов содержат весьма тонкую и точную информацию о потенциальном 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 явствует из названия, еще более слабыми вандерваальсовыми силами. Эти молекулы получают в сверхзвуковых пучках, охлажденных до единиц градусов Кельвина и имеют еще более странный вид (например,  $\text{Ar} \dots \text{OCS}!$ ). Изучение их спектров позволяет также очень точно исследовать силы Ван-дер-Ваальса, проявляющиеся в обычных условиях при столкновениях молекул и атомов.

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, потенциальные 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 многие из вращательных линий оказались сложными, расщепленными на ряд составляющих. Эта так называемая сверхтонкая структура молекулярных линий оказалась связанной с квадрупольными и магнитными взаимодействиями в молекулах. Некоторые ядра (например D, Cl,  $^{14}\text{N}$ , 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 такого 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  $^{14}\text{NH}_3$ , и когда впоследствии линии аммиака стали применяться для создания квантовых стандартов частоты в мазерах и «аммиачных часах», для лучшей стабильности в них использовался специально синтезированный изотопный аммиак  $^{15}\text{NH}_3$  именно потому, что

ядро  $^{15}\text{N}$  не имеет квадрупольного момента, линии  $^{15}\text{NH}_3$  не имеют квадрупольной структуры и частоты их могут быть определены с большей точностью.

Изотопный аммиак очень дорог, так как для его получения нужно выделить чистый изотоп  $^{15}\text{N}$ , составляющий всего 0,37% в природной концентрации азота (остальные 99,63% приходятся на  $^{14}\text{N}$ ), но ради избавления от нежелательной структуры линий, для лучшей стабильности стандартов частоты приходилось идти на дополнительные расходы.

В настоящее время квадрупольные моменты большинства ядер уже известны, и квадрупольное расщепление исследуется в основном 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, вообще говоря, 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  $\mu$  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  $\mu$  считаются направленными от отрицательного заряда к положительному. В реальной молекуле дипольный момент характеризует наличие или отсутствие определенной симметрии. По порядку величины дипольный момент 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. Однако в ряде случаев априорное определение знака дипольного момента затруднительно.

В самое последнее время для этой цели была применена оригинальная процедура: из исследуемой молекулы и молекулы с заранее известным направлением дипольного момента формируют комплекс, спаренную молекулу, спектр и модуль дипольного момента которого исследуют обычным способом. Комплексы получают, пропуская смесь нужных молекул через источник сверхзвукового молекулярного пучка. По моменту инерции комплекса определяют, каким образом соединились в нем исследуемая и известная молекулы, а по величине дипольного момента судят, складываются или вычитаются при этом дипольные моменты молекул, составляющих комплекс.

Поскольку направление дипольного момента одной составляющей известно, легко определяется знак дипольного момента исследуемой молекулы. Эксперимент этот не прост, но и вопрос о знаке дипольного момента молекул может быть иногда весьма принципиальным с точки зрения проверки существующих теоретических методов расчета молекул.

Таков краткий перечень информации о молекулах, получаемой средствами микроволновой спектроскопии. Обратимся теперь к атомам.

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, в среднем, расстоянием для невозбужденного атома  $\sim 0,5 \cdot 10^{-8}$  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 ориентации благодаря их магнитному взаимодействию. Разность энергий состояний, когда стрелки направлены в одну сторону, и когда в разные, энергия кванта дециметрового диапазона, будет порядка  $\Delta W \approx \mu\text{ЯмБ}/\text{г}^3$ . Величина  $\Delta W/h$  соответствует частоте около 1420 МГц, это и есть 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 большое фундаментальное значение для установления границ применимости современных теорий, и они измерены сейчас с огромной точностью. Исследования эти очень сложны, особенно для атомов позитрония. Получают их мало и живут они очень короткое время (электрон и позитрон аннигилируют, превращаясь в кванты  $\gamma$ -излучения), так что зарегистрировать поглощение ими излучения описанным выше способом - 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 (пара-позитроний, спины частиц направлены в разные стороны), ничто не мешает распасться на два кванта, разлетающихся в разные стороны и имеющих противоположно направленные спины, для фотонов равные единице каждый. В этом случае суммарный спин был и остается нулем.

Если же спины направлены в одну сторону (орто-позитроний), 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 орто-позитроний живет в тысячу раз дольше, чем пара-позитроний.

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

Энергия получающихся  $\gamma$ -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 самое последнее время расширился и круг атомных спектров, изучаемых микроволновой спектроскопией. С помощью возбуждения атомов лазерным излучением удалось получить так называемые ридберговские их 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  $n, n+1$   $\nu \approx 2R/hn^3$ , 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 (1 заряд электрона на расстоянии 1 ангстрем), 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 дебаев.

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.

Нарисованная нами картина, конечно, упрощена, на частоты линий ридберговских атомов оказывает влияние еще ряд неучтенных здесь факторов, и прецизионные измерения частот переходов расширяют 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.

Для стандартов частоты выбирают наиболее стабильные спектральные линии, частоты которых как можно меньше зависят от внешних условий. Однако наряду со стабильными существуют и другие линии, которые, наоборот, заметно изменяют свою частоту в зависимости от внешних условий, например, от давления газа, при котором их наблюдают. Более того, величина и даже знак таких сдвигов зависят от вида газа, окружающего молекулу.

Вначале это свойство воспринималось как досадная помеха, мешающая точно фиксировать спектр молекул. И лишь позже стало понятно, что такие линии могут служить индикатором межмолекулярных взаимодействий, сдвигающих энергетические уровни молекул при их соударениях в газе. Смещение этих линий представляет собой реакцию молекулы на характеристики окружающего ее газа.

Вообще перечень информации, извлекаемой из микроволновых спектров, будет неполным, если не упомянуть об уширении и сдвиге спектральных линий давлением.

Межмолекулярные взаимодействия связаны в целом с силами Ван-дер-Ваальса, которые определяют и другие свойства газа. Уширение и сдвиг давлением различны для спектральных линий даже одной и той же молекулы и зависят, разумеется, еще и от вида возмущающего газа. Таким образом, исследователю оказывается доступным большой набор экспериментальных данных, позволяющих восстановить микроструктуру взаимодействия для каждого квантового состояния молекулы.

Однако, несмотря на принципиальную ясность картины взаимодействия, расчет его все еще несовершенен и сложен даже при использовании вычислительных машин. Современная прецизионность эксперимента превосходит точность расчета, что создает трудности при переходе от изучения наиболее сильных (чаще всего диполь-дипольных) взаимодействий к более слабым, обусловленным высшими моментами молекул, особенностями их изотопного состава и т. д. Этот источник информации о молекулах используется еще не полностью.

Кроме получения описанной выше информации о молекулах, 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 микроволновая спектроскопия была успешно применена советскими исследователями к анализу веществ особой чистоты.

## **5. НЕСКОЛЬКО НОВЫХ 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**

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 от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  доли частоты линии. Именно получение таких весьма узких для тогдашней спектроскопии линий вывело микроволновую спектроскопию на передний край всей спектроскопии высокого разрешения.

В 80-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  $10^{-12}$ . Схематически этот путь представлен на рис. 7. Квантовые стандарты частоты, начав в аммиачных часах с почтенной в 50-е годы стабильности  $5 \cdot 10^{-8}$ , достигли в настоящее время стабильности  $10^{-13}$ - $10^{-14}$ , 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.

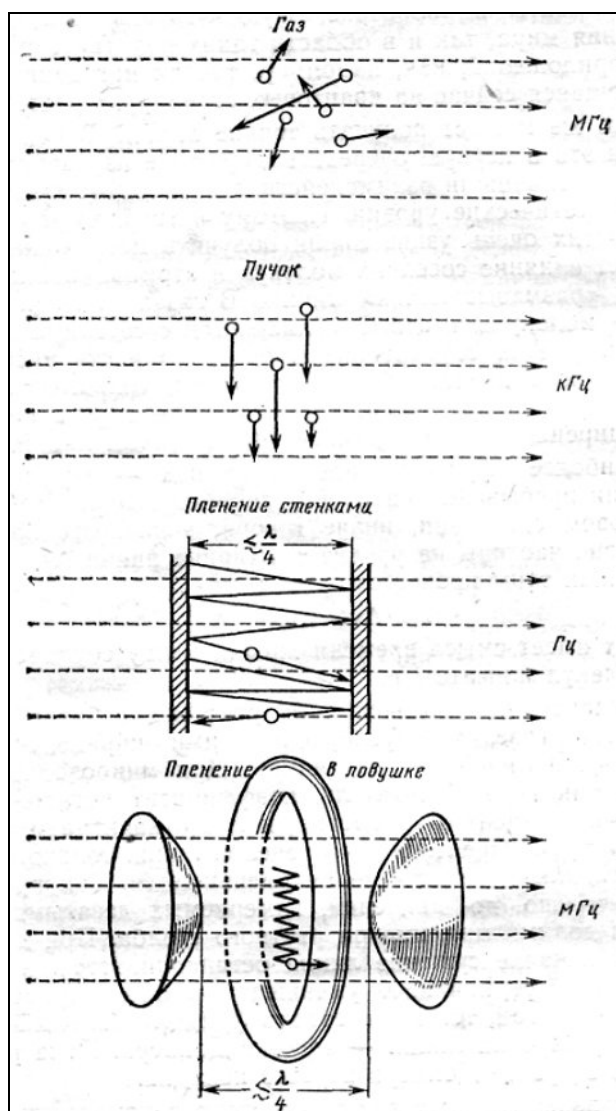


Рис. 7. Иллюстрация способов получения узких спектральных линий. Излучение показано прерывистыми стрелками, движение частиц — сплошными.

Потребность в узких линиях весьма велика как в области «чистой» науки, планирующей все более тонкие эксперименты по проверке фундаментальных теорий строения мира, так и в области таких практически важных приложений, как, например, точная навигация, базирующаяся 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  $\tau$ . Ширина линии  $\Delta\nu$ , обусловленная этим процессом, равна

$$\Delta\nu \cong 1/\tau \quad (6)$$

Здесь  $\tau$  имеет смысл времени жизни между соударениями молекул или атомов.

Соударения, естественно, будут реже в более разреженном газе, и обусловленная ими ширина линии уменьшится линейно с давлением. Для микроволновых линий, как помнит читатель, 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 - сотыми 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), наблюдаемой при движении источника света, радиоволн или звука относительно приемника или наблюдателя. Эффект Доплера первого порядка для нашего случая, когда молекула движется со скоростью  $v$ , а излучение - со скоростью  $c$ , описывается соотношением

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \cos \alpha \right), \quad (7)$$

где  $\nu_0$  - частота покоящегося источника,  $\nu$  - наблюдаемая частота,  $\alpha$  — угол между скоростью движения и направлением на наблюдателя.

Каждая молекула в газе, движущаяся со своей скоростью  $v$ , воспринимает излучение источника на своей частоте  $\nu$ , 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

$$\Delta\nu_D \approx \nu_0 \frac{v}{c}, \quad (8)$$

а численное значение множителя  $v/c$  легко определяется, если вспомнить, что скорость молекул есть практически скорость звука: для обычных условий  $v/c \cong 10^{-6}$ . 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  $\alpha = \pi/2$  и в выражении (7)  $\cos \alpha = 0$ .

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 коротких 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  $\sim 10^{-8}$ .

Пучковые устройства позволили создать цезиевый стандарт частоты - хранитель современной секунды, 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 совсем недавно такое предложение из уст спектроскописта могло вызвать лишь улыбку его коллег. Ведь это означало бы ни более, ни менее как попытку 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 американского физика, профессора 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! 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.

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  $\sim 21$  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  $\sim 1$  Гц. На таких узких линиях работают водородный мазерный стандарт частоты и пассивный водородный стандарт.

Эти линии уже, чем у 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, хотя практические параметры водородных стандартов сейчас как минимум не уступают цезиевым.

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 первичному эталону. К счастью, соударения с разными газами смещают линию Rb в разные стороны, и создатели рубидиевых стандартов готовят смеси буферных газов для получения несмещенной линии, уменьшения температурных зависимостей и т. д.

Рубидиевый стандарт частоты - самый компактный и легкий среди квантовых стандартов, его можно удерживать в одной руке, а характеристики его лишь в 10-100 раз уступают лучшим квантовым стандартам, занимающим целую комнату.

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" опытных устройствах стандартов 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 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 результирующим эффектом будет давление света на атом.

Но чтобы замедлить большое число атомов, движущихся хаотически, нельзя действовать светом одинаково на все атомы. При этом просто один хаос сменится другим.

Схема замедления атомов в пучке проста: это бьющий навстречу пучку луч лазера. Чтобы замедлить атом Na, летящий с начальной скоростью около 1000 м/с, до полной неподвижности, нужно ~ 30 000 актов поглощения и испускания фотонов за время пролета разумной длины пути замедления, скажем, 10 см. Для этого требуется мощность не более 1 Вт, вполне реальная для

современных лазеров.

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.

Этот принцип был успешно применен в самые последние годы. Сейчас активно совершенствуются технические детали получения медленных пучков достаточной интенсивности. В развитии этого направления велика роль советских исследователей во главе с профессором В. С. Летоховым. На очереди - практическое осуществление спектрометров с пучками медленных атомов. Первым объектом, в котором планируется использование медленных атомов, является опять-таки цезиевый эталон частоты.

В самое 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 нонами, 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 нейтральной 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. Эта сила

уже давно исследовалась советскими учеными. Много сделавший для развития этого направления профессор Г. Демелт ссылается на работы 50-х годов академиков П. Л. Капицы и А. В. Гапонова-Грехова, профессора М. А. Миллера. 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 всего 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 уже позволила получить точнейшие данные о величине сверхтонкого расщепления в  $Ba^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Yb^+$  и других. Появились первые сообщения о промышленных стандартах частоты на основе плененных ионов. Эта область, несомненно, имеет большое будущее. Частота перехода сверхтонкой структуры иона  $^{171}Yb^+$ , например, измерена как 12642812124,2 Гц со статистической ошибкой 0,005 Гц и суммарной погрешностью около 1 Гц.

Но в этой области есть и свои проблемы. Мы не случайно привели две оценки точности значения частоты  $\nu$ ; они иллюстрируют уже существующий 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

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

Это замедление по житейским меркам ничтожно, ведь, как помнит читатель, для атомов и молекул  $v/c = 10^{-6}$ , и, следовательно,  $v^2/c^2 = 10^{-12}$ . 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. Впереди же еще ждет задача устранения не только смещения, но и уширения линий квадратичным эффектом Доплера из-за разброса скоростей частиц! Единственный путь ослабления доплер-эффекта второго порядка - замедление движения, охлаждение ионов, плененных в ловушке.

В самое последнее время и в этом направлении достигнуты существенные успехи. Ионы в ловушках охлаждаются также излучением лазера. Принцип охлаждения можно понять, отметив, что ионы гармонически колеблются вокруг центра ловушки с амплитудой и скоростью, зависящими от температуры. Можно облучить, например, ионы монохроматическим светом от лазера, частота которого несколько ниже частоты перехода покоящегося иона, но в пределах доплеровской ширины линии. Ионы будут преимущественно поглощать и рассеивать фотоны, двигаясь по направлению к лазеру, так как при этом они попадают в резонанс с пониженной частотой лазера. Для каждого акта рассеивания импульс ионов будет уменьшаться за счет противоположного направления импульса поглощенного фотона.

Уменьшение скорости за счет прямого поглощения одного фотона составляет несколько сантиметров в секунду, и после примерно 10000 таких актов рассеяния кинетическая температура ионов может упасть значительно ниже комнатной. Процесс охлаждения может быть весьма быстрым, скажем 1000 К/с. Таким образом, ионы можно охладить до температур порядка сотых и тысячных долей градуса.

Уже сейчас достигнуто уменьшение квадратичного эффекта Доплера на три порядка величины. Увеличение времени жизни иона в ловушке до нескольких суток позволит получать линии, ограниченные только естественной шириной, с добротностью  $10^{15}$ . Одновременное использование пленения в области менее длины волны и метода лазерного охлаждения ионов позволит, по-видимому, повысить точность квантовых стандартов частоты на несколько порядков.

## **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 самовоспроизводства 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 Штерн и Герлах, пытавшиеся отклонить направленный пучок атомов серебра неоднородным магнитным полем, получили прекрасный и неожиданный результат: пучок не размазался хаотически, 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.

Только 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 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 идее 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, получить большой объем надежных данных о сверхтонкой структуре молекулярных уровней и в самое последнее время, например, помогли теоретикам в нахождении неожиданно простого вида зависимостей постоянных сверхтонкого расщепления от вращательных квантовых чисел и в упорядочении этого участка молекулярной спектроскопии высокого разрешения.

## **Межзвездные молекулы**

Открытие в космосе многоатомных молекул аммиака  $\text{NH}_3$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$  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 двухатомной молекулы.

Однако вслед за аммиаком и водой в космосе были обнаружены молекулы формальдегида  $\text{H}_2\text{CO}$ , окиси углерода  $\text{CO}$  и большого числа других молекул, перечисленных в таблице, даже таких, которые трудно получить в лаборатории, например  $\text{HCCCCCCCCCCCN!}$

## Межзвездные молекулы и их изотопические разновидности, обнаруженные в космосе по их микроволновым линиям

OH	CS	H <sub>2</sub> CS	CH <sub>3</sub> CCH
SiO	CCH	H <sub>2</sub> CCO	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
SiS	HCN	CCCN	CH <sub>3</sub> CHO
NO	HNC	CCCCH	H <sub>2</sub> CCHCN
NS	HCO	H <sub>2</sub> CNH	HCCCCCN
SO	HCO <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> CN	HCOOCH <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O	HOC <sup>+</sup>	HCOOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
NNH <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	HCCCN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
H <sub>2</sub> S	OCS	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> OH	HC <sub>7</sub> N
HNO	HNCO	CH <sub>3</sub> CN	HC <sub>9</sub> N
NH <sub>3</sub>	HNCS	CH <sub>3</sub> SH	HC <sub>11</sub> N

**Примечание:** Оптическими методами в космосе были обнаружены молекулы H<sub>2</sub>, CH, CH<sup>+</sup>, CN, CO, HD и HCCH.

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 более чем 50 молекул, обнаруженных в космосе с 1968 г., лишь 13 являются неорганическими, в то время как 40 - органические! Этот факт послужил толчком к более широкому осмыслению 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, занесена в таблицы и хранится в памяти ЭВМ. Наблюдение двух спектральных линий устраняет всякие сомнения относительно их принадлежности определенной молекуле.

И вот на фоне этого благополучного процесса нахождения и опознавания все новых и новых линий и соответствующих им молекул в космосе обнаружили одну спектральную линию, которая никак не отождествлялась с известными. Линия уверенно наблюдалась в большом количестве межзвездных облаков, обнаружение ее не было ни случайностью, ни ошибкой, и тем не менее в течение нескольких лет оставалась загадочной, пока, наконец, профессор Клемперер не расшифровал ее на основе расчетов молекул, исходя из уравнения Шредингера. Загадочная линия принадлежала иону HCO<sup>+</sup>, а не находили ее в каталогах потому, что ее там не было - в лабораторных условиях спектр HCO<sup>+</sup> в то время еще не

наблюдался.

Сейчас неизвестные спектральные линии межзвездных молекул насчитываются десятками, 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.

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

Изотопный состав характеризует условия образования тех или иных космических объектов. Распространенность изотопов в космосе может отличаться от земной в 2-3 раза. Так, отношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  примерно вдвое превышает земную величину (которая, как считают, была заморожена при образовании солнечной системы), отношение D/H - важный индикатор ранних условий во Вселенной - увеличивается к центру Галактики и т. д.

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 температуре порядка  $10^{13}$  К!

На самом деле такой температуры в космосе 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  $\text{H}_2\text{CO}$  6 см, оказалась ниже 3 К - ниже температуры вездесущего реликтового излучения, заполняющего Вселенную!

Как могло произойти охлаждение ниже окружающей температуры? Естественно, с помощью холодильника, механизм работы которого был вскоре описан как столкновительное избирательное возбуждение отдельных высоколежащих уровней молекулы и охлаждение нижней пары уровней за счет радиационного распада верхних уровней, подчиняющегося определенным правилам отбора и заселяющего почти исключительно не верхние, как в мазере, а нижнее состояние нижней пары уровней, и т. д.

Космическая микроволновая спектроскопия - большая и увлекательная область физики, и многие интересные исследования здесь еще впереди.

## 6. 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  $\gamma$ -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 общезначимое, «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, а также результаты, находящиеся на переднем крае науки. Развитие когерентных методов спектроскопии привело к возникновению новых областей науки и техники, упоминавшихся ранее.

А что ждет саму микроволновую спектроскопию? Какие прогнозы можно попытаться сделать сейчас?

Осторожно начнем с техники, ведь уровень техники во многом определяет исследования.

С развитием радиотехники и электроники можно ожидать резкого уменьшения размеров аппаратуры и упрощения работы благодаря всевозрастающей автоматизации как «внутренней» (например, процесса синтеза частот в микроволновых синтезаторах частоты), так и «внешней» (управление всем комплексом микроволнового спектрометра и процессом Получения, и первичной обработки данных). Это приведет к расширению круга исследователей

(и областей исследования) за счет преодоления существующего сейчас некоторого барьера технической сложности прецизионных микроволновых методов. Обращение с микроволновыми спектрометрами будет похоже на обращение с другими спектрометрами в прилегающих областях.

Развитие спектроскопической и вычислительной техники изменит и часть спектроскопических исследований, связанную с получением и первичной обработкой спектроскопических данных. Во-первых, из спектров будет извлекаться вся существующая в них информация - частота, интенсивность, форма, ширина и сдвиг спектральных линий. Во-вторых, значительно автоматизируется (в режиме «диалога») отождествление линий в спектре и получение исходного спектроскопического описания их. Диалог с машиной, располагающей банком данных и банком программ, увеличение быстродействия и объема памяти, позволяющее быстро перебрать ряд вариантов, ускорят рутинную часть исследований и повысят надежность результатов. На долю исследователя будет приходиться все большая часть именно исследовательской деятельности, осмысления результатов и все меньше, радиотехнических забот.

Одним из следствий этого может быть смена исследований спектра одной молекулы (или состояния в молекуле и т. д.) исследованиями спектров многих молекул и состояний, целых семейств с последующим сравнительным их анализом. Между молекулярной спектроскопией и расчетами квантовой химии установится действительно широкое взаимодействие, обеспеченное обширностью и полнотой спектральных исследований. Это будет означать, в частности, значительно большую взаимосвязь тонких деталей спектра и строения молекул.

Более специфические методы микроволновой спектроскопии будут еще шире использовать управление состояниями атомов и молекул с помощью различных - от электростатических до оптических - полей, будут значительно усовершенствованы различные варианты холодных и ультрахолодных пучков и газов.

Одним из магистральных направлений развития станет, очевидно, совместное использование микроволновой и инфракрасной, оптической и других видов спектроскопической техники в опытах по двойному, тройному и т. д. резонансам, позволяющее объединять лучшие особенности методов спектроскопии в этих областях.

Значительно большее развитие должна получить спектроскопия миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, где, по словам одного из основателей микроволновой спектроскопии профессора Горди, «находится ее сердце». Немаловажным фактором этого развития служит резко повысившийся в последнее время интерес к целому ряду применений этих диапазонов, так как «практическая потребность двигает науку более сотни университетов». Начавшееся уже сейчас промышленное освоение этих диапазонов явится несомненным стимулом к новой волне научного развития этой области.

Важной частью прогресса техники микроволновой спектроскопии должна явиться повышение мощности источников радиоизлучения, особенно в миллиметровой и субмиллиметровой областях спектра, что позволит значительно повысить чувствительность спектрометров и расширит возможности управления квантовыми состояниями исследуемых объектов по желанию экспериментатора.

Сейчас микроволновая спектроскопия проложила путь к новому поколению стандартов частоты и времени, использующих сверхузкие линии ионов в ловушках. Несмотря на значительные успехи оптических стандартов, микроволновые стандарты не собираются уступать свои позиции в области обеспечения эталонными сигналами радиотехнических систем. «За морем телушка - полушка, да рубль - перевоз» - эта пословица характеризует часть трудностей, связанных с использованием оптических стандартов частоты для радиотехнических задач. Процесс преобразования эталонных сигналов из оптической области в область радиочастот сейчас еще сложен технически и может приводить к потере эталонных свойств сигнала при его сложном и многократном преобразовании.

Оптические стандарты частоты останутся вне конкуренции в постановке ряда физических исследований и метрологических применений оптического диапазона, а в радиотехнических системах на обозримый промежуток времени будут, по-видимому, использоваться микроволновые стандарты частоты.

Одной из наиболее крупных научно-технических задач в этой области явится задача эффективного использования в технике спектроскопии и квантовых стандартах частоты всего времени удержания частиц в ловушках, уже сейчас составляющего для ионных ловушек время, исчисляемое сутками. Для этого, кстати, потребуется решение, казалось бы, специфически радиотехнической, а на самом деле глубоко принципиальной задачи создания источника колебаний с большой спектральной чистотой, позволяющего реализовать потенциальные пределы сужения спектральной линии квантовых объектов. Устройства с немыслимыми ранее стабильностями частоты (скажем,  $10^{-16}$ ) найдут одно из важнейших применений в качестве датчиков для постановки различных физических экспериментов, проверки фундаментальных теорий строения мира.

Трудно даже предсказать, каков будет объем новых открытий космической ветви микроволновой спектроскопии, до такой степени бурно она сегодня развивается. Значительным этапом может стать вынос радиоастрономических исследований микроволновых линий межзвездных молекул в космос - это позволит использовать для исследования короткую миллиметровую и субмиллиметровую области спектра, космическое излучение в которых недоступно исследованиям с поверхности Земли из-за поглощения их атмосферой. Если учесть, что в настоящее время, несмотря на значительно большие трудности эксперимента в

миллиметровой области частот по сравнению с сантиметровой, подавляющая часть межзвездных молекул и их спектров была обнаружена именно в миллиметровой области, станут понятны ожидания, связанные с наблюдениями субмиллиметровых линий межзвездных молекул с борта космического корабля.

На это уже указывает недавнее обнаружение «горячего» аммиака в космосе «по ту сторону» субмиллиметрового диапазона - в области инфракрасных волн. Вырастут разрешение и чувствительность и наземных телескопов, и поставленная уже сегодня на повестку дня задача поиска линий простейших аминокислот в космосе может оказаться лишь первой в следующем круге познания Вселенной. Микроволновая спектроскопия будет также еще в большей мере выполнять роль «прибора в каждой точке космоса», сообщая о физических условиях, химическом и изотопическом составе различных частей Вселенной.

Будущее принесет и расширение круга объектов, исследуемых микроволновой спектроскопией, как вширь, так и вглубь.

Направление развития вширь читателю уже во многом понятно из сказанного ранее. Это - новые, зачастую все более экзотические молекулы. Представление о возможностях, открывающихся в этом направлении, могут дать недавно полученные результаты исследований в соседних областях спектроскопии, например, так называемые ридберговские радикалы  $H_3$ ,  $NH_4$  и т. д. Первые спектры таких радикалов, полученные в оптической области, представляют собой настоящий вызов теоретикам - так сложны они для интерпретации. Большой и пока неизведанной областью является исследование молекулярных комплексов и вандерваальсовых молекул как элементарных «кирпичиков», из которых слагаются, например, органические структуры или твердые тела, как недостающего звена цепочки атом—молекула—комплекс—кластер—кусочек конденсированной среды.

Недостаточно исследованы и высоковозбужденные состояния молекул; известны случаи, когда исследователи десятилетиями не могли достоверно связать некоторые из наблюдающихся спектров с какой бы то ни было молекулой. Должно резко увеличиться число наблюдающихся ионов. Экспериментальные секреты будут в конце концов разгаданы, и будут созданы эффективные способы получения концентраций молекулярных ионов, достаточных для наблюдения.

Продолжатся исследования труднолетучих молекул, которые уже сейчас научились получать прямо в ячейке спектрометра - в потоке пламени или газовом разряде. Исследования межмолекулярных взаимодействий приобретут точность, приближающуюся к точности исследований самих спектров молекул.

Это более или менее очевидные направления развития микроволновой спектроскопии, которые являются продолжением исследований, ведущихся в настоящее время. Этих направлений



достаточно, и представляется весьма увлекательным следить за развитием работ в этих областях.

Но еще более интересными и заманчивыми должны быть неожиданные новые направления, все то, что делает трудными, а по прошествии времени и забавными, прогнозы, возникающие на основе знаний сегодняшнего дня. Значительная часть таких ожиданий связывается с расширением круга исследований спектров атомов и молекул «вглубь».

В качестве примеров такого продвижения за последние 10-15 лет можно указать предсказание и обнаружение целого класса запрещенных линий в спектрах давно, казалось бы, известных и не суливших ничего нового молекул (уже появляются работы, в которых число запрещенных линий втрое превосходит число разрешенных, и оба числа измеряются сотнями), получение в дополнение к нескольким линиям сверхтонкой структуры атомов значительно большего числа ридберговских линий тех же атомов и т. д. Можно, по-видимому, надеяться на такие приятные неожиданности и в будущем.

Предмет микроволновой спектроскопии не исчерпывается направлениями, описанными в нашей брошюре. За рамками рассмотрения остались такие интересные области, как спектроскопия с импульсным сверхзвуковым пучком, спектроскопия «обойденного пересечения уровней», микроволновая спектроскопия малого разрешения, двойного и многократного резонанса, микроволновая Фурье-спектроскопия и многое другое.

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

Характерно в этом отношении, что сейчас достигнута такая чувствительность когерентных спектроскопических методов, которая позволяет регистрировать единичные атомы некоторых исследуемых веществ. Ранее обнаружение единичных атомных событий было прерогативой, например, исследователей радиоактивного распада атомов. Спектроскопическое обнаружение единичных атомов является намного более тонким инструментом и к тому же, в отличие от радиоактивного распада, управляемым и неразрушающим исследуемый объект.

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 двадцать 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 бы у него дальновидности и смелости предложить широкое изучение взаимодействия волн микроволнового диапазона с молекулами в качестве основы

для разрешения любой из этих проблем? Конечно, нет».

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 завтрашним новым результатам. Как и всей науке, спектроскопии нет конца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия.- М., ИЛ, 1959.
2. Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т. 1 и 2. М., Мир, 1982.
3. Пихтелев А. И. и др. Стандарты частоты и времени на основе квантовых генераторов и дискриминаторов. — Сов. радио, 1978.
4. Таунс Ч. Межзвездные молекулы. — УФН, 127, 479, 1979.
5. Крупное А. Ф. Субмиллиметровая спектроскопия газов. — Вестник АН СССР, № 7, 18, 1978.

**Андрей Федорович Крупнов**

## МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Главный отраслевой редактор *Л. А. Ерлыкин*. Редактор *К. А. Кутузова*. Мл. редактор *Н. А. Сергеева*. Обложка художника *Г. Ш. Басырова*. Худож. редактор *М. А. Гусева*. Техн. редактор *Л. А. Солнцева*. Корректор *В. И. Гуляева*.

ИБ № 6494

Сдано в набор 01.10.84. Подписано к печати 30.11.84. Т 21535. Формат бумаги 84X108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № , .2." Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 3,36. Усл. кр.-отт. 3,57. Уч.-изд. л. 3,52. Тираж 33 755 экз. Заказ 1913. Цена 11 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 854001. Типография Всесоюзного общества «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.