

МИКРОВОЛНОВАЯ ГАЗОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ДИАПАЗОНЕ 200 – 870 ГГц

*С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн,
В. П. Казаков, Е. Н. Карякин, А. Ф. Крупнов*

В работе сообщается о получении первых автоматических непрерывных записей сложных субмиллиметровых спектров газов в диапазоне 200 – 870 ГГц с высоким разрешением и большим отношением сигнал/шум.

Интерес к продвижению исследований по микроволновой газовой спектроскопии в субмиллиметровый диапазон отмечался многими авторами (см., например, [1]). Традиционным методом для этого является использование гармоник низкочастотных генераторов и радиоспектроскопов с микроволновыми приемниками [2]. По ряду причин, важнейшими из которых являются сложность спектра источника, малая мощность гармоник и интерференция в микроволновых системах, возможности этой методики в основном ограничены наблюдением узких участков спектра с отдельными сильными линиями. Наивысшая частота, достигнутая в настоящее время таким путем, равняется 813 ГГц [3], где наблюдалась линия $J = 66 \rightarrow 67$ OCS.

Создание широкодиапазонных перестраиваемых первичных источников когерентного субмиллиметрового излучения — ламп обратной волны (ЛОВ) [4] явилось предпосылкой для дальнейшего развития субмиллиметровой спектроскопии. С их помощью, например, спектроскопия твердого тела была распространена до длины волны 0,34 мм (880 Гц) [5]. Однако эффективное применение ЛОВ в газовой спектроскопии, где спектр намного сложнее, линии узки и более слабы, было затруднено в основном опять-таки интерференцией в микроволновых системах, приводящей к появлению ложных сигналов, и увеличением шумов в микроволновых приемниках.

Разработка методики газовой спектроскопии с использованием ЛОВ и радиоспектроскопа с акустическим детектором (РАД), приемниками в котором являются акустические микрофоны, помещенные непосредственно в газовые ячейки [6], позволила преодолеть вышеперечисленные ограничения. В настоящей статье сообщается о получении впервые автоматических непрерывных записей одного или одновременно двух субмиллиметровых спектров газов в диапазоне от 200 до 870 Гц (длина волны от 1,5 до 0,345 мм) с высоким ($10^{-2} - 10^{-6}$) разрешением и большим (до $10^5 - 10^6$) отношением *сигнал/шум*. На рис. 1 приведена одновременная запись спектров SO_2 и HCOOH в диапазоне 861 — 874 Гц. Отношение *сигнал/шум* на записи на несколько порядков превышает достигнутое в [3], причем полученная чувствительность не является предельной и может быть увеличена еще на несколько порядков с помощью усовершенствования акустического приемника и увеличения мощности источника излучения. Дело в том, что шумы в РАД не зависят от проходящей через ячейку мощности, в то время как сигнал пропорционален ей; ограничение используемой мощности ставится лишь эффектом насыщения линий. Полученные из этого условия мощности намного превышают оптимальные для обычной микроволновой спектроскопии с СВЧ приемом [7].

Получение непрерывных хорошо разрешенных и с большим отношением *сигнал/шум* записей спектров газов в диапазоне шириной порядка сотен гигагерц открывает новые возможности для исследований. Так, при исследовании спектра HCOOH после отождествления в рамках модели асимметрического волчка основной массы линий в диапазоне 260 — 360 Гц резко проявились регулярные группы линий, которые не укладываются в модель. Расположение этих групп четко связано с расположением регулярных групп идентифицированных линий "а-компоненты" HCOOH . Одна из таких групп представлена на рис. 2. В пределах точности измерений¹⁾ (порядка $3 \cdot 10^{-5}$) положение этих линий описывается формулами для частот переходов линейной молекулы, находящейся в различных колебательных состояниях некоторого низкочастотного колебания, хотя зависимость эффективной вращательной по-

¹⁾ Измерения выполнялись с помощью известного спектра SO_2 . Авторы благодарят доктора Ж.Белле и доктора Г.Стеенбеккельерса за предложение использовать этот спектр в качестве опорного и предоставление таблиц.

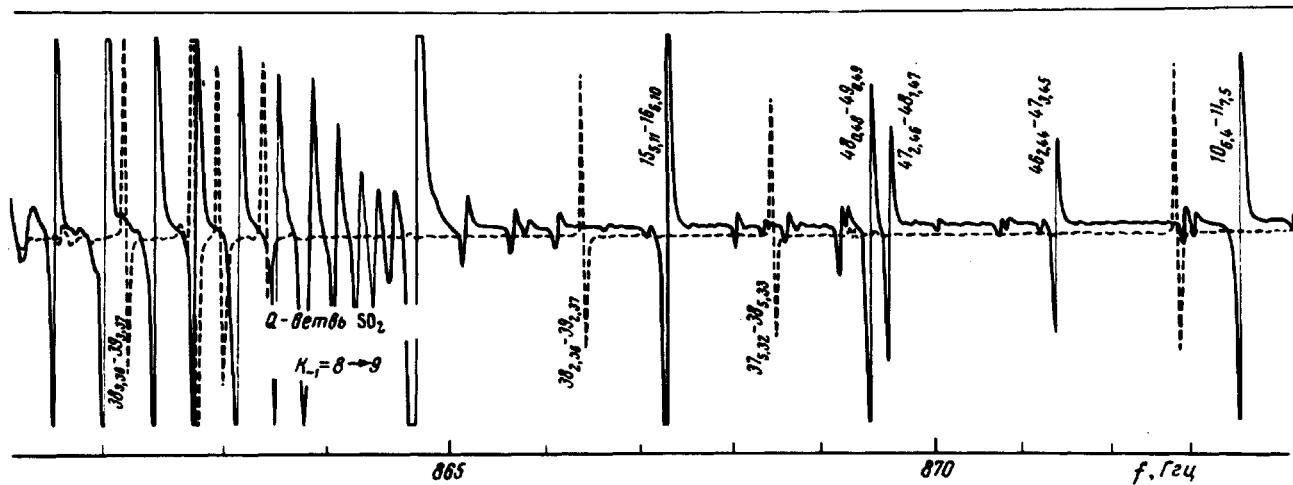


Рис. 1. Одновременная запись спектров SO_2 (сплошная линия) и HCOOH (пунктирная линия) в диапазоне 861 – 874 Гц. Рядом с линиями нанесена их идентификация

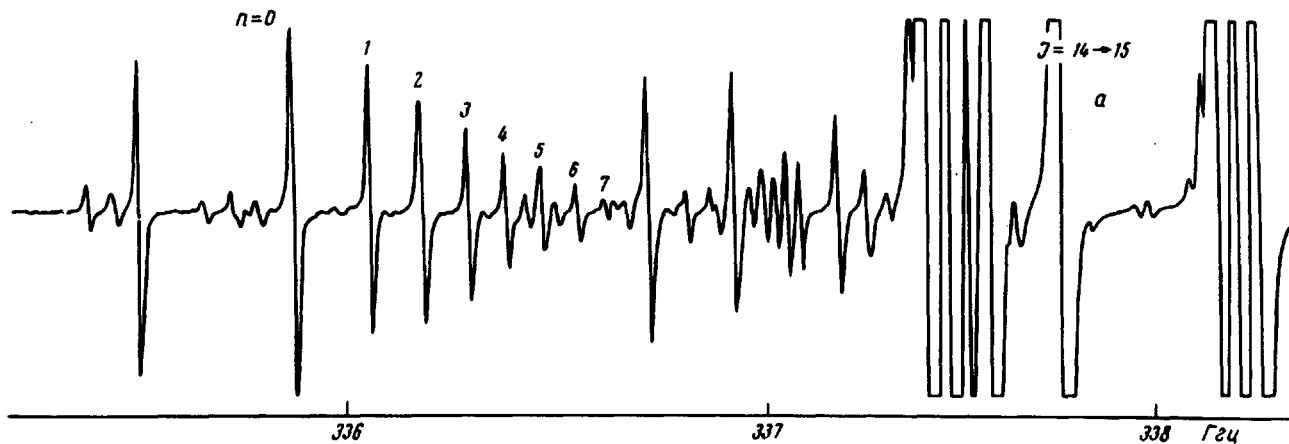


Рис. 2. Одна из регулярных групп линий ($n = 0$, 1...7) в спектре HCOOH в районе 336 Гц. Справа идентифицированные линии "а-компоненты" $J = 14 \rightarrow 15$

стоянной от предполагаемого колебательного квантового числа n довольно сложна. Отметим, что большая величина эффективной вращательной постоянной (порядка $11,2 \text{ Гц}$) контрастирует с получающейся низкой колебательной частотой (порядка 57 см^{-1}). Обнаружение этих упорядоченных групп в спектре было затруднительно как методами обычной микроволновой спектроскопии (в сантиметровой диапазон попадает лишь одна группа, а в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах не наблюдались большие участки сложных спектров), так и методами инфракрасной спектроскопии (ввиду недостатка чувствительности и разрешающей силы, так как линии в группах примерно в 25 раз слабее типичных линий HCOOH и близко расположены).

Развитие описанной методики газовой спектроскопии в субмиллиметровом диапазоне, возможности которой еще далеко не исчерпаны, позволит, по нашему мнению, существенно повысить значение субмиллиметровой спектроскопии в исследовании спектров молекул.

Авторы благодарят А.В.Гапонова за внимание к работе.

Научно-исследовательский
радиофизический институт

Поступила в редакцию
6 июля 1973 г.

Литература

- [1] W.Gordy, R.L.Cook. Microwave Molecular Spectra, Interscience (Wiley), N.Y., 1970.
- [2] Техника спектроскопии в дальней инфракрасной, субмиллиметровой и миллиметровой области спектра. Сб. под ред. Д.Мартина, М., изд. Мир, 1970.
- [3] P.Helminger, F.C.de Lucia, W.Gordy. Phys. Rev. Lett., 25, 1397, 1970; Molecular Spectroscopy: Modern Research, ed. by K.N.Rao, C.W.Mathews, Acad. Press N.Y., 1972.
- [4] М.Б.Голант, Р.Л.Виленкин, Е.А.Зюлина, З.Ф.Капун, А.А.Негирев, В.А.Парилов, Т.Б.Реброва, В.С.Савельев. ПТЭ, № 4, 136, 1965; М.Б.Голант, З.Т.Алексеевко, З.С.Короткова, Л.А.Лункина, А.А.Негирев, О.П.Петрова, Т.Б.Реброва, В.С.Савельев. ПТЭ, № 3, 231, 1969.
- [5] Г.А.Зверева, Н.А.Ирисова, Т.С.Мандельштам, А.М.Прохоров. ДАН СССР, 193, 791, 1970.
- [6] А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Ф.Шустров, С.П.Белов. Изв. высш. уч. зав., сер. Радиофизика, 13, 1403, 1970; А.Ф.Крупнов. 2-nd International Seminar on high resolution molecular spectroscopy, Abstracts of papers, Prague, 1972; А.Ф.Крупнов. Препринт НИРФИ, № 24, 1972.
- [7] Ч.Таунс, А.Шавлов. Радиоспектроскопия. М., ИИЛ, 1959.