

Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

Ордена Трудового Красного Знамени
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РАДИОФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

Препринт № 40

А.Ф.Крупнов

ШИРОКОДИАПАЗОННАЯ
МИЛЛИМЕТРОВАЯ И СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ
ГАЗОВАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

г.Горький,
1973



ИРФИ

1. ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет миллиметровая и субмиллиметровая газовая радиоспектроскопия приобрела новые черты. Стали доступными не только исследования отдельных узких участков спектра, но и получение широкой картины спектра в целом, причем значительно выросла чувствительность [1-8]. Получение впервые непрерывных хорошо разрешенных и с большим отношением сигнал/шум записей спектров протяженностью в несколько сотен гигагерц дает новые возможности для исследований и требует нового взгляда на роль субмиллиметрового диапазона в изучении молекулярных спектров. Это сообщение посвящено развитию широкодиапазонной субмиллиметровой газовой спектроскопии в Научно-исследовательском радиофизическом институте (НИРФИ), Горький, СССР. Некоторые из результатов приведенных здесь, сообщались ранее [4,5] и сохранены для полноты изложения.

2 МЕТОДИКА СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАМП ОБРАТНОЙ ВОЛНЫ И АКУСТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА.

Методика, позволившая продвинуть вперед спектроскопические исследования в субмиллиметровом диапазоне, основывается на использовании широкодиапазонного когерентного первичного источника излучения — ламп обратной волны (ЛОВ) с электронной перестройкой частоты и акустического приемника, использующего звучание исследуемого газа при поглощении им модулированного излучения. В настоящее

время таким способом получена наивысшая в субмиллиметровом диапазоне чувствительность (10^{-7} см⁻¹) и автоматическая запись одновременно нескольких спектров газов в непрерывном диапазоне от 150 Гц до 870 Гц (длина волны от 2 мм до 0,35 мм) с разрешающей силой, регулируемой в пределах от 10^{-2} до 10^{-5} . На рис. 1 и 2 приведены образцы записей спектров, иллюстрирующие эти результаты.

Схема спектроскопа приведена на рис. 3. Монохроматическое излучение источника (ЛОВ) пропускается через ячейки с исследуемыми газами. Вне линий поглощения излучение проходит через ячейки беспрепятственно. При совпадении частоты излучения с частотой спектральной линии газ поглощает мощность, нагревается и создает повышение давления в ячейке. Для удобства излучение модулируется по частоте или амплитуде. Модулированное давление и представляет собой сигнал от линии поглощения, регистрируемый чувствительным микрофоном, помещенным в ячейку. Сканирование частоты ЛОВ позволяет записать весь спектр поглощения газа. Использование этого, в общем известного, метода акустического детектирования для субмиллиметровой спектроскопии дал ряд преимуществ по сравнению с обычным методом спектроскопии с микроволновым детектором, расположенным после газовой ячейки. Рассмотрим важнейшие из них.

А.) Возможность эффективного повышения чувствительности по коэффициенту поглощения путем увеличения мощности источника излучения. Действительно, увеличение мощности излучения увеличивает сигнал от линии, обусловленный поглощенной газом мощностью

$$P = P_0 [1 - \exp(-\gamma l)] \approx \gamma l P_0 \quad (\gamma l \ll 1) \quad (1)$$

Метод акустического детектирования широко применялся в инфракрасном диапазоне [7]; имеется также несколько опытов по обнаружению этим методом поглощения в газовой среде в сантиметровом диапазоне [8].

(где γ - коэффициент поглощения, l - длина ячейки, P_0 - мощность ЛОВ), и не вызывает увеличения шумов приемника.

Таким образом, минимальный обнаружимый коэффициент поглощения газа обратно пропорционален P_0 . Расчет дает для предельной чувствительности такого радиоспектроскопа, определяющейся тепловыми шумами мембраны в газе, при реальных значениях параметров величину

$$\gamma_{\min} (\text{см}^{-1}) = \frac{3 \cdot 10^{-11}}{P_0} \quad (2)$$

где P_0 выражено в ваттах. Экспериментально была получена чувствительность

$$\gamma_{\min} (\text{см}^{-1}) = \frac{10^{-9}}{P_0} \quad (3)$$

и мы не наблюдали увеличения шумов до имевшейся в нашем распоряжении мощности $P_0 = 1$ ватт. Ограничение мощности P_0 ставится лишь эффектом насыщения линий. В таблице 1 приведены допустимые (ненасыщающие) значения мощности P_0 в ваттах для различных величин матричных элементов дипольного момента перехода μ_{ij} и ширины спектральных линий $\Delta\nu$ при реальном сечении ячейки 1 см^2 , определенные из условия

$$\frac{\mu_{ij}^2}{h} \approx \Delta\nu \quad \text{или} \quad (4)$$

$$P \approx \frac{h^2 (\Delta\nu)^2 c}{8\pi (\mu_{ij})^2}$$

Для обычного спектроскопа с микроскопическим детектором допустимая мощность ограничена 10^{-3} ватт. [9] из-за

возрастания шумов детектора, на который поступает вся мощность излучения. Допустимые для спектроскопа с акустическим детектором мощности значительно превышают этот уровень, и из (2), (3) и Табл. 1 видно, что чувствительность спектроскопов с микроволновым детектором, равная $10^{-9} - 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ при постоянной времени накопления 1 сек, может быть существенно превзойдена с помощью спектроскопа с акустическим детектором. Высокая чувствительность в области сильных спектральных линий позволяет уже сейчас наблюдать многие труднодоступные для сантиметровой области спектры. На рис. 4 приведена запись участка субмиллиметрового спектра воды у 750 ГГц ($\lambda = 0,4$ на котором, кроме линии основного изотопа H_2O^{16} видны еще линии H_2O^{18} и H_2O^{17} в естественных концентрациях ($2 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-4}$, соответственно).

Б) Возможность удобной записи широких участков спектра простым сканированием частоты ЛОВ без помех от интерференции и без необходимости микроволновых подстроек; при этом разрешающая сила может варьироваться в широких пределах. Отсутствие ложных сигналов вне спектральных линий, где приемник не реагирует на проходящую мощность, делает возможным автоматическую запись спектра при максимальной чувствительности, так как каждая линия записывается от нулевого уровня. Это обстоятельство особенно ценно в субмиллиметровой области, где становится менее эффективным обычный способ устранения ложных сигналов — штарк-модуляция. В отличие от штарк-модуляции данный метод эффективен и для широких линий, что делает возможным наблюдение целых полос поглощения. На рис. 5 приведена запись участка спектра хлороформа CHCl_3 при различной разрешающей силе с ясно видимой периодичностью спектра. На рис. 6 показана полоса Q-ветви $K = 5 - 6$ хлористого метилена CH_2Cl_2 .

В) Возможность одновременного наблюдения нескольких спектров газов. Действительно, сигнал от линии образуется при поглощении лишь небольшой части мощности

(кроме случая сильнейших линий), а большая часть мощности проходит ячейку насквозь. Это позволяет, как в инфракрасных оптико-акустических газоанализаторах, помещать несколько ячеек на пути луча, т.е., осуществлять многоканальную запись спектров. Один из этих одновременно записываемых спектров может использоваться в качестве опорного для визуального или автоматического сравнения с исследуемым. Наличие двух ячеек удобно и для измерения коэффициента поглощения. На рис.7 приведена одновременная запись спектров муравьиной кислоты НСООН и сернистого газа SO_2 .

3. АНАЛИЗ РАДИОСПЕКТРОСКОПА С ЛОВ И АКУСТИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРОМ.

Для реализации достаточно высоких значений чувствительности и разрешающей силы радиоспектроскопа с ЛОВ и акустическим детектором нужен правильный выбор его параметров; обычные оценки для радиоспектроскопа с микроволновым детектором [9] здесь неприменимы.

А) Газовая ячейка с акустическим детектором.

Анализ работы оптико-акустических приемников проводился ранее (см. напр. [12]). Здесь мы изложим упрощенное рассмотрение, учитывающее специфику спектроскопа с базирующееся на точном решении задачи о поведении нагреваемого газа в ячейке с мембраной (см. напр. [6]).

Для достижения максимально возможного сигнала от спектральной линии нужно, чтобы максимальной была переменная составляющая температуры газа, и, затем, чтобы это изменение параметров газа было максимально эффективно преобразовано в электрический сигнал. Первое из этих требований, в частности, приводит к условию

$$\omega \tau = 1, \quad (5)$$

где ω - частота модуляции, τ - постоянная времени тепловых процессов для газа в ячейке. Следствием этого условия является правильный выбор отношения между частотой модуляции и поперечным (наименьшим) размером ячейки. Действительно, постоянная времени, определяющаяся теплопроводностью, равна

$$\tau = \frac{\rho_0^2}{\lambda T_0} \rho_0, \quad (6)$$

где ρ_0 - радиус ячейки, λ - теплопроводность газа (для воздуха $\lambda = 5.10^{-5}$ кал.см⁻¹.сек⁻¹град⁻¹), ρ_0 и T_0 - давление и температура газа. Отсюда при заданной ширине линии $\Delta \nu$, связанной с давлением газа как $\Delta \nu = \rho_0 \Delta \nu_0$ и получается условие на радиус ячейки (например, при $\omega = 2\pi \cdot 180$ сек⁻¹ и $\rho_0 = 1$ торр $\rho_0 = 1$ см).

При использовании, например, конденсаторного микрофона сигнал пропорционален смещению мембраны, которое и следует максимизировать. Для эффективного преобразования (из общей теории преобразователей) наличие мембраны должно существенно влиять на поведение газа в ячейке (и наоборот)⁺). Это приводит к условию равенства упругостей газа и мембраны

$$m = \frac{\pi \rho_0 R^4}{8 V_0 T^*} \approx 1, \quad (7)$$

где T^* - натяжение (сила на единицу края) мембраны, R - радиус мембраны, $V_0 = \pi \rho_0^2 \ell$ - объем ячейки. Обычно величина T^* определяется материалом мембраны (например, для лавсановой пленки толщиной 3 микрона $T^* = 10^4$ дин/см). Величина сигнала растет с увеличением длины ячейки лишь до некоторого предела, опреде-

⁺) Отсюда следует неудобство резонансных мембран.

ляющегося условием (7)

$$l_0 = \frac{1}{8} \cdot \frac{\rho_0 R^4}{T^* \rho_0^2} \quad (8)$$

после чего практически не изменяется с увеличением длины, если не учитывать затухания излучения. При этом выигрыш в общей мощности, поглощенной газом, компенсируется нарушением условия согласования (7). Оценим величину l_0 . Практически трудно увеличивать отношение R/ρ_0 более, чем до 3 - 4 из-за роста паразитного объема каналов, соединяющих ячейку с микрофоном V_n ; должно выполняться условие

$$V_n \ll V_0 \quad (9)$$

Тогда при вышеприведенных значениях параметров

$l_0 = 0,9$ см; но из условия (9) практически выбирают $l_0 = 10$ см. Малые по сравнению с обычными для радиоспектроскопов размеры ячеек предпочтительны во многих случаях. Величина сигнала спектрографа с акустическим детектором зависит от давления газа даже в области столкновительных ширин линий.

Как известно, в качестве преобразователей наиболее эффективны модуляторные схемы, к числу которых относятся, например, использовавшаяся нами высокочастотная схема включения конденсаторного микрофона (частота генератора 3 МГц), аналогичная [13]. Расстояние между мембраной и электродом поддерживалось автоматически (аналогично [14]) и равнялось примерно 30 микрон.

Предельная чувствительность, определяющаяся тепловыми флуктуациями мембраны в газе, достигается при маломощнейшей электронной схеме. Оценим требования к чувствительности электронной схемы и предельную чувствительность нашего спектрографа. Спектральная плотность мощности флуктуация положения центра круга i натянутой мембраны в ячейке равняется

$$\langle \chi_{\omega}^2 \rangle = \frac{k T_0}{(4\pi)^2 T^*} \cdot \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot \frac{m}{(1+m)^2} \quad (10)$$

Среднеквадратичное смещение мембраны в полосе частот $\Delta\omega$ при $\omega\tau = 1$, $m = 10^{-2}$, $\omega = 10^3 \text{ сек}^{-1}$, $\Delta\omega = 1 \text{ сек}^{-1}$ и $T^* = 1,5 \cdot 10^4 \text{ дин/см}$ (что близко к реальным данным) равно

$$\epsilon_x = [\langle \chi_{\omega}^2 \rangle \cdot 2\Delta\omega]^{1/2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \quad (11)$$

Предельная чувствительность по коэффициенту поглощения газа при $S/N = 1$ равна

$$\gamma_{\min} \approx \frac{2k T_0}{p_0 \ell} \left(\frac{\Delta\omega N_0}{\tau} \right)^{1/2} \quad (12)$$

где N_0 - полное число частиц газа в ячейке. Подставляя $p_0 = 1 \text{ торр}$, $r_0 = 1 \text{ см}$, $\ell = 14 \text{ см}$, $\tau = 10^{-3} \text{ сек}$, $T_0 = 300^\circ\text{K}$ и p_0 в ваттах, имеем

$$\gamma_{\min} (\text{см}^{-1}) = \frac{3 \cdot 10^{-11}}{p_0} \quad (13)$$

Электронная схема, использовавшаяся нами, могла зафиксировать лишь смещения порядка 10^{-9} \AA , и мы не достигали предельной чувствительности. В нашем реальном приборе

$$\delta_{\min} (\text{см}^{-1}) = \frac{10^{-9}}{p_0} \quad (14)$$

Для сочетания высокой чувствительности с хорошей разрешающей силой (чтобы условие (7) выполнялось и при малых давлениях газа) следует, таким образом, повышать гибкость мембраны и чувствительность электронной схемы. Однако в реальном спектроскопе при давлении 1 торр отношение сигнал/шум доходило (для сильных линий) до $10^5 - 10^6$. Учитывая, что чувствительность при рассогласовании упругостей падает линейно с давлением, видно, что практически можно получить хорошее разрешение (доплеровская ширина достигается в субмиллиметровом диапазоне при давлении около 10^{-2} торр) при достаточном отношении сигнал/шум. Реально полученное нами разрешение определялось просто нестабильностью частоты ЛОВ.

Б) Субмиллиметровые ЛОВ и измерение частот линий.

Переход от радиоспектроскопических исследований со вторичными источниками субмиллиметрового излучения (генераторами гармоник) к исследованиям с первичными источниками — ЛОВ требует преодоления некоторых трудностей, основными из которых являются трудности стабилизации и измерения частоты ЛОВ. Но использование первичных источников излучения в субмиллиметровом диапазоне весьма перспективно, и работы по стабилизации частоты ЛОВ обещают, по нашему мнению, наибольшее продвижение в дальнейшем совершенствовании субмиллиметровых спектроскопов. Лучшим решением, которое может быть достигнуто в ближайшем будущем, будет цифровое управление частотой ЛОВ, аналогично [17], на базе уже созданной системы фазовой автоподстройки субмиллиметровых ЛОВ [18]. Однако при принципиальной доступности здесь необходимо преодолеть технические трудности, особенно при управлении в широком диапазоне частот. В настоящее время более реалиен промежуточный путь, заключающийся в записи больших участков спектра при помощи нестабилизированных ЛОВ, перестраиваемых напряжением, с отсчетом частоты по опорному спектру, затем измерения частот отдельных линий по биениям с гармоникой стабильного сигнала при

стабилизации частоты ЛОВ по измеряемым линиям [16] (что технически легче осуществимо, чем стабилизация ЛОВ по стабильному опорному сигналу) и, в случае необходимости, в детальном снятии малых участков спектра и точном измерении частот при стабилизации ЛОВ по опорному управляемому синтезатором сигналу. Такой подход обладает гибкостью и обеспечивает достаточную информацию о спектре.

При записи спектров с нестабилизированной ЛОВ крутизна зависимости частоты от напряжения составляет 50 – 100 МГц/вольт [15]; ЛОВ представляют собой просто диоды, и при изменении напряжения от 1 до 5 киловольт их частота изменяется примерно на октаву. Наши применялись высокостабильный источник питания с линейной перестройкой напряжения мотором с регулируемой скоростью. Для записи и автоподстройки по линии, как говорилось выше, мы использовали частотную модуляцию ЛОВ меандром и синхронное детектирование⁺). Получающаяся при этом форма записи спектральных линий в зависимости от величины девиации частоты менялась от вида первой производной формы линии (при малой девиации) до двух отдельно записывающихся с противоположным знаком линий (как в штарковском спектроскопе). Наибольшая разрешающая сила определялась нестабильностью частоты ЛОВ (паразитной модуляцией и дрейфом частоты). Точность отсчета частот линий по опорному спектру при интерполяции по записи составляла примерно $3 \cdot 10^{-5}$; для участков спектра порядка $\pm 0,5$ ГГц от опорной линии точность интерполяции могла быть повышена до 10^{-6} методом модуляции частоты ЛОВ [23].

Для измерения частот линий по биениям с гармонической стабильного сигнала в настоящее время мы имеем систему умножения и измерения частоты, аналогичную стабилизированным источникам [11,21] и состоящую из нескольких ступеней умножения частоты стабильного пе-

⁺) Рис. 6 получен при амплитудной модуляции.

рестраиваемого радиогенератора [18]. Последняя ступень умножения частоты состоит из точечного диода, питаемого клистроном на длину волны около 4 мм. На всех ступенях системы используется фазовая автоподстройка частоты. При измерении частот линий по биениям с гармоникой этой цепочки умножения частоты значительная постоянная времени акустического приемника делает неудобным измерение при качании частоты ЛОВ совмещением метки частоты с линией [18]. Поэтому частота ЛОВ стабилизируется схемой автоподстройки по измеряемой линии [16] и точность измерения, определяющаяся паразитной модуляцией частоты ЛОВ (автоподстройка инерционна) была порядка 10^{-6} .

На рис. 8 приведен общий вид спектроскопа, находящегося в постоянном употреблении в нашей лаборатории. Простота и высокие параметры спектроскопа с ЛОВ и акустическим детектором делают возможным создание первого промышленного прибора для спектроскопических исследований газов в субмиллиметровом диапазоне. Мы работаем в этом направлении.

4. ОБРАБОТКА СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ СПЕКТРОВ ГАЗОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Большая протяженность спектров, получаемых описываемым методом (диапазон прибора сравним с протяженностью наиболее интенсивной части вращательного спектра молекулы), дает определенные преимущества при интерпретации результатов. Действительно, при этом легче обнаруживаются наиболее существенные особенности спектра, что позволяет вести обработку без каких-либо дополнительных мер (как штарк-эффект и т.д.). На информативность широких записей спектров при малом разрешении уже обращалось внимание в [17] даже при ширине диапазона, уступающей более чем на порядок ширине диапазона нашего прибора. Мы наблюдали, например, груп-

пы линий типа $J \rightarrow J+1$, связанные с а-компонентой дипольного момента, группы линий, соответствующие

Q-ветвям спектра для в-компоненты и т.д. Повидимому, для таких записей может быть найден достаточно общий и эффективный алгоритм решения труднейшей задачи - идентификации линий в рамках определенной модели. Мы работаем в этом направлении.

Обработка спектров в субмиллиметровой области практически невозможна без применения вычислительных машин. Записи, получаемые с помощью описываемого спектроскопа, удобны для применения машинных методов обработки, так как они не содержат ложных сигналов и дают возможность по опорному спектру быстро обрабатывать большие массивы линий. Мы не имели сведений о программах, удовлетворяющих нашим требованиям и начали их разработку. Здесь мы отметим некоторые особенности алгоритмов, положенных в основу наших программ.

А) Прямая задача. Расчет частот и интенсивностей электродипольных переходов во вращательном спектре молекулы как жесткого асимметричного волчка.

Основной особенностью расчета было использование выражения для энергии вращательного движения молекулы с учетом (в первом порядке) центробежного возмущения вида

$$W(J, \tau) = W_0 + D_{ik} \langle P_i^2 \rangle \langle P_k^2 \rangle, \quad (15)$$

где

$$W_0 = Q_i^0 \langle P_i^2 \rangle \quad (16)$$

$$\langle P_i^2 \rangle = \frac{\partial W_0}{\partial Q_i^0} \quad (17)$$

$$D_{ik} = D_{ki} \quad (18)$$

Соответственно использовался новый набор девяти вращательных и центробежных постоянных Q_i^0 , D_{ik} . Выражение (15) можно получить из следующих простых соображений. Пусть система характеризуется гамильтонианом H_0 , зависящим от параметров X_k . Собственные значения W_0 и собственные функции ψ_0 системы характеризуются набором квантовых чисел n_j , так что

$$W_0 = W_0(x, n) \quad , \quad \psi_0 = \psi_0(x, n) \quad . \quad (19)$$

Присутствие возмущения H_1 приводит к искажению стационарных состояний, но каждому $H = H_0 + H_1$ можно поставить в соответствие состояние H_0 , т.е., характеризовать стационарные состояния H теми же квантовыми числами n_j . В связи с этим появляется идея описания стационарных состояний возмущенной системы как стационарных состояний невозмущенной с некоторыми эффективными значениями параметров, т.е.

$$W = W_0[x(n), n] \quad , \quad \psi = \psi_0[x(n), n] \quad . \quad (20)$$

Задача сводится тогда к определению зависимости эффективных параметров от состояния. В первом приближении логично принять

$$x_i(n) = x_i^0 + \delta x_i(n) \quad (21)$$

$$\delta x_i(n) = \mathcal{D}_{ik} \left. \frac{\partial W_0(x, n)}{\partial X_k} \right|_0 \quad . \quad (22)$$

Тогда

$$W = W_0 + D_{ik} \frac{\partial W_0}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial W_0}{\partial x_k} \quad (23)$$

$$\psi = \psi_0 + D_{ik} \frac{\partial \psi_0}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial W_0}{\partial x_k} \quad (24)$$

Задание же собственных значений и собственных функций однозначно определяет H . Можно показать, что выражение (15) строго эквивалентно выражению для энергетических уровней нежесткого волчка с гамильтонианом

$$H = H_0 + \frac{1}{4} \tau_{\alpha\beta\beta} P_\alpha^2 P_\beta^2 \quad (25)$$

в первом порядке теории возмущений. Связи между наборами параметров Q , τ и Q , D приведены в Приложении 1. Для производных от собственных значений и волновых функций H_0 получены аналитические выражения.

В результате программа расчета частот и интенсивностей линий нежесткого волчка, реализованная на основе описанного метода, по таким характеристикам, как предельное число J и скорость работы, практически не отличается от программы для более простого случая расчета жесткого волчка.

Обратная задача. Определение модельных параметров по экспериментальным данным.

Алгоритм обратной задачи должен, по моему мнению

А) определять независимые, желательно лишние, ограничения, накладываемые на модельные параметры экспериментальными данными. Радиоспектроскопические модели

часто содержат больше параметров, чем может быть определено из экспериментальных данных (некорректная обратная задача). Вариант, когда число ограничений равно числу модельных параметров и возможно однозначное определение последних, необходимо рассматривать лишь как частный случай.

Б) определять вероятностные свойства независимых ограничений, а, следовательно, и вероятностные свойства самих модельных параметров в случае их однозначного определения, связанные с вероятностными свойствами экспериментальных данных. Модельные параметры обычно являются зависимыми случайными величинами. В этом случае их вероятностные свойства должны характеризоваться матрицей корреляции. В доступной нам литературе вероятностные свойства модельных параметров (вращательных и центробежных постоянных) характеризуются исключительно их дисперсиями, т.е., только диагональными элементами матрицы корреляции. Такой подход является в ряде случаев недостаточным, недиагональные элементы матрицы корреляции не малы и оценка точности частот некоторых спектральных линий, рассчитанных по молекулярным постоянным, может сильно (например, на два порядка в случае HCOOH) отличаться от оценки с учетом недиагональных членов матрицы корреляции параметров.

Алгоритм, удовлетворяющий перечисленным требованиям и практически используемый нами, приведен в Приложении 2.

5. НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ СПЕКТРОВ

Исследования с помощью описанных методов только начинаются нами, и приведенные здесь примеры являются в значительной мере иллюстративными.

В первую очередь нами наблюдался спектр SO_2 , который в дальнейшем использовался в качестве опорного⁺⁾ . На рис. 9 приведена запись спектра SO_2 в диапазоне частот 280 - 350 Гц. Первоначальная идентификация сильных линий проводилась с помощью спектра SO_2 и по общему виду спектра. Затем частоты сильных линий SO_2 служили для идентификации более слабых линий путем интерполяции. Точность измерения частот оказалась равной $3 \cdot 10^{-5}$. Обозначения идентифицированных линий приведены на рисунке. Нами измерены частоты некоторых линий, не измерявшиеся ранее, с помощью обычной методики по биениям между ЛОВ и гармоникой стабильной частоты [18]. Измеренные частоты приведены в Табл. 2 вместе с расчетными значениями, полученными д-ром Г.Стеенбеккельерсом. Точность измерений около $1 \cdot 10^{-6}$. Мы планируем продолжить исследования опорного спектра в более высокочастотной области, а также для менее обильных разновидностей SO_2 .

Ранее многие исследования в субмиллиметровом диапазоне вынужденно ограничивались измерением частот линий, положение которых с определенной точностью предсказывалось заранее. Это ограничивало информацию, затрудняя обнаружение новых особенностей спектра. С получением непрерывных записей спектра такой подход к исследованию интересно дополнить попыткой максимально полного описания наблюдавшегося спектра и выявления особенностей, не описывающихся в рамках исходной модели. Нами была предпринята попытка такого описания спектра $HSOON$. После идентификации основной массы спектральных линий на записи $HSOON$ в диапазоне 260 - 360 Гц с помощью опорного спектра SO_2 было обнаружено более ста линий, не описывающихся в рамках модели $HSOON$ как асимметричного волчка. Наиболее характерными из них были несколько однотипных простых групп линий с интенсивностью в 20-30 раз меньшей типичной интенсивности линий $HSOON$ а-типа, рас

⁺⁾ Мы отмечаем с благодарностью предложение д-ра Ж.Белл и д-ра Г.Стеенбеккельерса использовать в качестве опорного спектр SO_2 и благодарим за предоставление таблиц

оложенных перед каждой ($J \rightarrow J + 1$) группой идентифицированных линий α -типа HCOOH. Вид этих групп представлен на рис. 11. Частоты этих линий в пределах точности измерений ($3 \cdot 10^{-5}$) описываются как

$$\nu_{J_n} = 2 \nu_{\text{эфф}}(n) (J+1), \quad (26)$$

где J те же самые, что и для ближайшей регулярной группы ($J \rightarrow J + 1$) HCOOH, а $\nu_{\text{эфф}}(n)$ — эквивалентные ротацельные постоянные, зависящие от номера линии в группе n . Частоты линий и $\nu_{\text{эфф}}$ приведены в Табл.3, а рис. 12 показаны зависимости эффективных ротацельных постоянных и интенсивностей линий от числа n . Если предположить, что изменение интенсивности обусловлено бoльцмановским множителем $\exp(-W/kT)$, то определенное по первым линиям расстояние между уровнями равно $(57 \pm 5) \text{ см}^{-1}$. Значительная величина ротацельной постоянной контрастирует с этим малым значением частоты колебаний. Предположение, что линии принадлежат димерному образованию, не вполне удовлетворительно, так как не объясняет связи частот с частотами мономера и не согласуется с существующими представлениями о димере уравняной кислоты [19]. Отметим, что обнаружение таких повторяющихся групп было бы затруднено как методами обычной микроволновой спектроскопии (в сантиметровый диапазон попадает лишь одна группа, а в миллиметровом и субмиллиметровом исследовались обычно лишь небольшие участки спектра), так и инфракрасными методами ввиду недостатка чувствительности и разрешающей силы). Мы планируем продолжить эти исследования.

Одним из интересных направлений исследований с помощью описываемой методики, как было отмечено проф. Г.Гердбергом [22], может явиться исследование спектров нестабильных молекул и радикалов. Привлекательным здесь является широта диапазона и чувстви-

ность прибора. Трудности же может создать появление акустических шумов при электрическом разряде или при пропускании потока газа через ячейку. Нами начаты работы в этом направлении, в частности, показано, что запись спектра возможна и при разряде в ячейке и при прокачивании газа через ячейку (с умеренной скоростью).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящее время создана основа для более широкого продвижения спектроскопических исследований в труднодоступный ранее субмиллиметровый диапазон. Разработка спектроскопа с ЛОВ и акустическим детектором сделала доступной, по существу, новую область исследований, характеризующуюся чувствительностью и разрешающей силой, на порядки большей, чем у ИК - методов, и шириной диапазона и интенсивностью линий на порядки большей, чем у сантиметровых микроволновых методов. Простота основных методик позволяет надеяться на их широкое распространение и создание промышленных приборов. В области развития методик в ближайшем будущем можно ожидать расширения диапазона исследований примерно до 1500 ГГц ($\lambda = 0,2$ мм) [15], реализации отмеченных выше возможностей дальнейшего повышения чувствительности и разрешающей силы, введения цифрового управления частотой субмиллиметровых ЛОВ и машинной обработки спектров, как в [11], более широкого применения в субмиллиметровом диапазоне методики "провала Лэмба" [20]. В области исследования спектров представляет интерес, по нашему мнению, максимально полное исследование и описание спектров, даже изучавшихся ранее в других областях спектра. Можно ожидать также развития исследований спектров, которые ранее были характерными для инфракрасной области, например, низкочастотных колебаний тяжелых молекул, вращательных спектров легких молекул и т.п. Повышение чувствительности расширяет

круг доступных для исследований спектров; представляют интерес исследования "запрещенных" спектров и т.д. Измерение ширины линий и их коэффициентов поглощения также является в значительной мере новым для субмиллиметрового диапазона.

Микроволновая спектроскопия первой осуществила работу с когерентным перестраиваемым источником излучения, к чему сейчас стремятся все прочие области спектроскопии. Широкое проникновение в субмиллиметровый диапазон значительно расширяет возможности микроволновой спектроскопии. Субмиллиметровый диапазон давно рассматривался многими спектроскопистами как весьма интересный для исследования спектров молекул. Еще в 1959 г. основатель субмиллиметровой спектроскопии В.Горди говорил о том, что в этой области находится "сердце" микроволновой спектроскопии [21]. Изложенные работы, по нашему мнению, позволили продвинуться к практической реализации давно предвидевшихся преимуществ субмиллиметрового диапазона.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Связь вращательных и центробежных постоянных

$$Q^{\circ}, D \text{ и } Q, \tau' \quad [24]$$

Для модели, в которой вращательный гамильтониан молекулы записывается в виде

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 \\ H_0 &= Q_{\alpha} P_{\alpha}^2 \\ H_1 &= \frac{1}{4} \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} P_{\alpha}^2 P_{\beta}^2 \end{aligned} \quad (1 \text{ П})$$

выражение для энергии можно преобразовать к виду

$$W = Q_{\alpha}^{\circ} \langle P_{\alpha}^2 \rangle_0 + D_{\alpha\beta} \langle P_{\alpha}^2 \rangle_0 \langle P_{\beta}^2 \rangle_0, \quad (2 \text{ П})$$

где $D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha}$ и девять параметров Q_{α}° , $D_{\alpha\beta}$ выражаются через девять параметров Q_{α} , $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$ следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{\alpha}^{\circ} &= Q_{\alpha} + \Delta_{\alpha} \\ D_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{4} \tau'_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (3 \text{ П})$$

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} + \frac{1}{2} \Delta_{\gamma} \quad (\alpha \neq \beta \neq \gamma),$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_x &= \frac{1}{12} (L_x L_x^{-1} \tau'_{xxxx} + L_y \tau'_{yyyy} + L_z^{-1} \tau'_{zzzz} + \\ &+ 2 L_x^{-1} \tau'_{xxxy} + 2 L_x \tau'_{xxzz} - 2 \tau'_{yxyz}) \end{aligned} \quad (4 \text{ П})$$

$$k \quad L_x = \frac{Q_y - Q_x}{Q_x - Q_z}, \quad (5 \text{ П})$$

а Δy , Δz и L_y , L_z могут быть получены из (4 П), (5 П) циклической перестановкой индексов x , y , z .

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Алгоритм обратной задачи.

Пусть x_1, \dots, x_N - набор экспериментальных данных; независимы и распределены по нормальному закону, а ζ_1, \dots, ζ_N - их теоретические аналоги, зависящие от модельных параметров $A_1 \dots A_S$. Минимизируется величина

$$\varphi(A) = \sigma^2 \sum_i \left[\frac{x_i - \zeta_i(A)}{\sigma_i} \right]^2 = \min, \quad (6 \text{ П})$$

где σ_i - дисперсия x_i , $\sigma^2 = 1 / \sum_i (1/\sigma_i^2)$

Пусть известно грубое решение A^0 , так что

$$\zeta_i(A) = \zeta_i(A^0) + \left. \frac{\partial \zeta_i}{\partial A_p} \right|_0 a_p = \zeta_i^0 + \alpha_p^i a_p. \quad (7 \text{ П})$$

Тогда функционал (6 П) можно преобразовать к виду

$$\varphi = \langle a | V | a \rangle - 2 \langle t | a \rangle + d^2, \quad (8 \text{ П})$$

где

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

$$|t\rangle = \sigma^2 \sum_i \frac{x_i - \beta_i^0}{\sigma_i^2} |\alpha^i\rangle$$

$$d^2 = \sigma^2 \sum_i \frac{(x_i - \beta_i^0)^2}{\sigma_i^2}$$

Оператор V является симметрическим оператором, действующим в конечномерном пространстве. Для операторов этого класса имеются хорошие итерационные алгоритмы поиска собственных значений λ_n и собственных векторов $|y_n\rangle$ [25]. Представляя

$$|a\rangle = c_n |y_n\rangle$$

(9 П)

получаем

$$\varphi = c_n^2 \lambda_n - 2c_n \langle t | y_n \rangle + d^2$$

(10 П)

и выбираем c_n исходя из условия минимума. В результате

$$c_n = \frac{\langle t | y_n \rangle}{\lambda_n} \quad (\lambda_n \neq 0)$$

(11 П)

$$\varphi_{\min} = d^2 - \sum_n \frac{|\langle t | y_n \rangle|^2}{\lambda_n}$$

(12 П)

Величины C_n определяют независимые линейные комбинации модельных параметров

$$C_n = \langle y_n | a \rangle = y_p^{(n)} a_p \quad (13 \text{ П})$$

и являются независимыми случайными величинами с дисперсиями

$$\overline{(\Delta C_n)^2} = \frac{\sigma^2}{\lambda_n} \quad (14 \text{ П})$$

Следует учитывать, что получающиеся затем величины a не являются независимыми. Их матрица корреляции

$$B_{kl}^{(a)} = \overline{(a_k - \bar{a}_k)(a_l - \bar{a}_l)} = \sum_n y_k^{(n)} y_l^{(n)} \frac{\sigma^2}{\lambda_n} \quad (15 \text{ П})$$

В табл. 4 приведена матрица коэффициентов корреляции

$r_{kl} = \frac{B_{kl}}{(B_{kk} B_{ll})^{1/2}}$ для НСООН, полученная при решении обратной задачи по экспериментальным данным, приведенным в [26][†], показывающая, что недиагональные элементы не малы. Расчетные ошибки в спектре, связанные с ошибками параметров

$$\overline{(\zeta_i - \bar{\zeta}_i)^2} = B_{kl}^{(a)} \alpha_k^{(i)} \alpha_l^{(i)} \quad (16 \text{ П})$$

при учете недиагональных членов для некоторых линий НСООН изменяются на два порядка по сравнению с учетом только дисперсий величин a .

[†]) М. благодарим д-ра Дж.Т.Хоугена за любезное предоставление ценного справочника [26].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Г.Шустров, С.П.Белов, Изв. ВУЗов, Радиофизика, 13, 1403, 1970.
 2. А.Ф.Крупнов, Изв. ВУЗов, Радиофизика, 13, 961, 1970.
 3. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, С.П.Белов, А.В.Буренин, 17 Всесоюзный съезд по спектроскопии, тезисы докладов, Минск, 1971.
 4. A.F.Krupnov, 2nd International Seminar on high resolution IR spectroscopy, abstract of reports, Prague, 1972.
 5. С.П.Белов, А.В.Буренин, Л.И.Герштейн, В.В.Королихин, А.Ф.Крупнов, Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, тезисы докладов, Томск, 1972.
 6. С.П.Белов, А.В.Буренин, Л.И.Герштейн, В.В.Королихин, А.Ф.Крупнов, Оптика и спектроскопия, 35, 285, 1973.
 7. М.Л.Вейнгер, ДАН СССР, 19, 887, 1938; ~~Автоматизация процессов измерения, ММТИИ-СНП, М., 1964;~~
E.L.Kerr, J.G.Atwood, Appl.Opt., 7, n.5, 1968.
 8. W.D.Hershtorger, E.T.Bush, G.W.Leck, RCA Rev., 7, 422, 1946;
- В.Л.Рудин, Оптика и спектроскопия, 21, 522, 1966;
23, 511 1967; 24, 602, 1968.

9. Ч.Таунс, А.Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, М, 1959.
10. А.В.Гапонов, М.И.Петелин, В.К.Юлпатов, Изв.ВУЗов, Радиофизика, 10, 1414, 1967.
11. M.Winnewisser, Z.Angew.Phys., 30, 359, 1971.
12. M.Golay, Rev.Sci.Instr., 18, 357, 1947.
13. D.G.Meyer, IEEE Trans.Instr.and Meas., 19, 215, 1970.
14. В.Б.Брагинский, В.П.Митрофанов, В.Н.Руденко, А.А.Хорев, Приборы и техника эксперимента, № 4, 241 1971.
15. М.Б.Голант, Р.Л.Виленкин, Е.А.Зюлина, З.Ф.Каплуи, А.А.Негирев, В.А.Парилов, Т.Б.Реброва, В.С.Савельев, Приборы и техника эксперимента, № 4, 136, 1965 ; М.Б.Голант, З.Т.Алексеенко, З.С.Короткова, Л.А.Лункина, А.А.Негирев, О.П.Петрова, Т.Б.Реброва, В.С.Савельев, Приборы и техника эксперимента, № 3, 231, 1969.
16. С.П.Белов, Л.И.Герштейн, Е.Н.Карякин, А.Ф.Крупнов, Приборы и техника эксперимента, № 3, 142, 1973.
17. H.W.Harrington, J.R.Hearn, R.F.Rauskolb, Hewlett-Packard J , 22, n.10, 2, 1971.
18. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, Приборы и техника эксперимента, № 5, 130, 1970.
19. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Наука, М, 1970.

20. C.C. Costain, *Canad. J. Phys.*, 47, 2431, 1969
Ю.А.Дрягни, *Изв.ВУЗов, Радиофизика*, 13, 141, 1970;
R.S.Winton, W.Gordy, *Phys.Lett.*, 32a,
219, 1970.
21. W.Gordy, *Proc.of Symp.on millimeter wav*
Polytechnic Institute of Brooklyn, .
1959.
22. Г.Гердберг, частное сообщение.
23. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Г.Шустров, В.В.Поляков,
Изв.ВУЗов, Радиофизика, 12, 1584, 1969.
24. D.Kivelson, E.B.Wilson, *J.Chem.Phys.*,
20, 1575, 1952.
25. М.И.Агеев, *Общие вопросы программирования, Алгорит-*
мы (51 - 100), ВЦ АН СССР, 1966.
26. NBS Monograph 70, v.I-5. *Microwave*
Spectral Tables.

ТАБЛИЦА 1

Допустимая (неиспользующая) мощность, излучения P_0 в ваттах (при сечении ячейки 1 см^2) для различных величин дипольного момента $\mu_{\text{Д}}$ и ширины линии $\Delta\nu$

Дипольный момент Дебаев \ / Ширина линии МГц	1	10^{-1}	10^{-2}
1	10^{-2}	1	10^2
10	1	10^2	10^4
100	10^2	10^4	10^6
1000	10^4	10^6	10^8

ТАБЛИЦА 2

Экспериментально измеренные частоты спектральных
линий SO_2 .

Обозначение линий	Частота эксп. МГц	Частота расч. МГц	Разнос МГц
40 3 37 - 40 4 36	341 402,9	341 403,1	-0,2
36 4 32 - 36 5 31	341 674,5	341 673,8	+0,7
34 2 32 - 34 3 31	342 761,2	342 761,8	-0,6
12 1 11 - 13 2 12	345 338,4	345 338,5	-0,1
16 3 13 - 16 4 12	346 524,1	346 523,9	+0,2
18 0 18 - 19 1 19	346 652,3	346 652,2	+0,1
23 3 21 - 24 2 22	348 388,0	348 388,0	0,0
14 3 11 - 14 4 10	351 874,2	351 873,9	+0,3
23 3 21 - 24 4 20	368 629,5	368 630,0	-0,5
25 3 23 - 25 4 22	376 640,7	376 641,1	-0,4
20 0 20 - 21 1 21	380 434,0	380 433,7	+0,3
29 2 28 - 29 3 27	413 375,3	413 375,1	+0,2
22 0 22 - 23 1 23	414 742,9	414 742,5	+0,4
26 4 22 - 26 5 21	430 348,0	430 347,6	+0,4
24 4 20 - 24 5 19	440 412,6	440 412,7	-0,1
22 4 18 - 22 5 17	447 487,4	447 487,4	0,0
20 4 16 - 20 5 15	452 248,4	452 247,8	+0,6

ТАБЛИЦА 3

Частоты в эффективные вращательные постоянные
не идентифицированных линий в спектре НСООН в ГГц

n	J = 12 - 13		J = 13 - 14		J = 14 - 15		J = 15 - 16	
	f	$2B = \frac{f}{J+1}$	f	$2B = \frac{f}{J+1}$	f	$2B = \frac{f}{J+1}$	f	$2B = \frac{f}{J+1}$
0	291,039	22,388	313,427	22,388	336,858	22,390	358,311	22,394
1	291,226	22,402	313,635	22,403	336,063	22,404	358,502	22,406
2	291,356	22,412	313,749	22,411	336,183	22,412	358,628	22,414
3	291,438	22,418	313,854	22,418	336,282	22,418	358,716	22,420
4	291,514	22,424	313,940	22,424	336,366	22,424	358,795	22,425
5	291,584	22,428	314,012	22,012	336,446	22,430	358,871	22,429
6	291,618	22,432	314,076	22,434	336,524	22,435	358,952	22,435
7	-	-	-	-	336,589	22,439	359,027	22,439

ТАБЛИЦА 4

Матрица коэффициентов корреляции вращательных и центробежных постоянных молекулы HCOOH, полученная при решении обратной задачи

	A	B	C	\mathcal{D}_{11}	$2\mathcal{D}_{12}$	\mathcal{J}_{22}	$2\mathcal{D}_{13}$	$2\mathcal{D}_{23}$	\mathcal{D}_{33}
A	1	+0,94	-0,83	-0,98	-0,96	-0,14	+0,96	+0,10	+0,16
B	+0,94	1	-0,89	-0,96	-0,97	-0,24	+0,97	+0,11	+0,07
C	-0,93	-0,89	1	+0,95	+0,97	+0,04	-0,97	-0,13	-0,29
\mathcal{D}_{11}	-0,98	-0,96	+0,95	1	+0,98	+0,14	-0,98	-0,10	-0,18
$2\mathcal{D}_{12}$	-0,96	-0,97	+0,97	+0,98	1	+0,11	-1,00	-0,12	-0,16
\mathcal{J}_{22}	-0,14	-0,24	+0,04	+0,14	+0,11	1	-0,10	-0,77	+0,66
$2\mathcal{D}_{13}$	+0,96	+0,97	-0,97	-0,98	-1,00	-0,10	1	+0,11	+0,17
$2\mathcal{D}_{23}$	+0,10	+0,11	-0,13	-0,10	-0,12	-0,77	+0,11	1	-0,71
\mathcal{D}_{33}	+0,16	+0,07	-0,29	-0,18	-0,16	+0,66	+0,17	-0,71	1

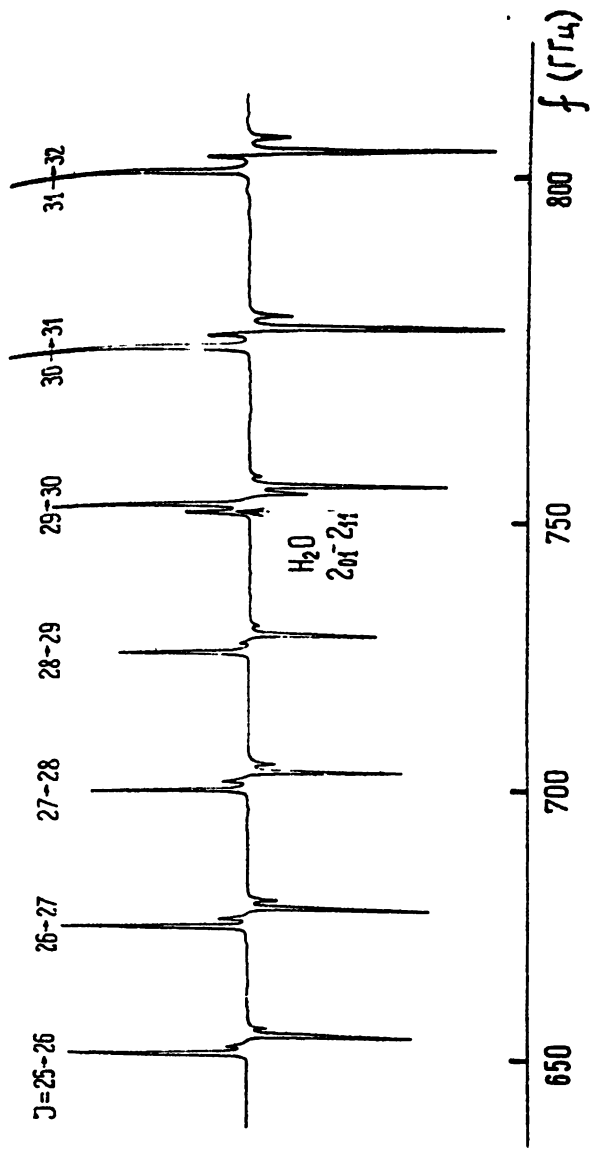


Рис. 1. Участок субмиллиметрового спектра N_2O от $J = 25-26$ до $J = 31-32$ в диапазоне 650 - 800 ГГц. Отмечена также линия воды 202-211 у 752 ГГц.

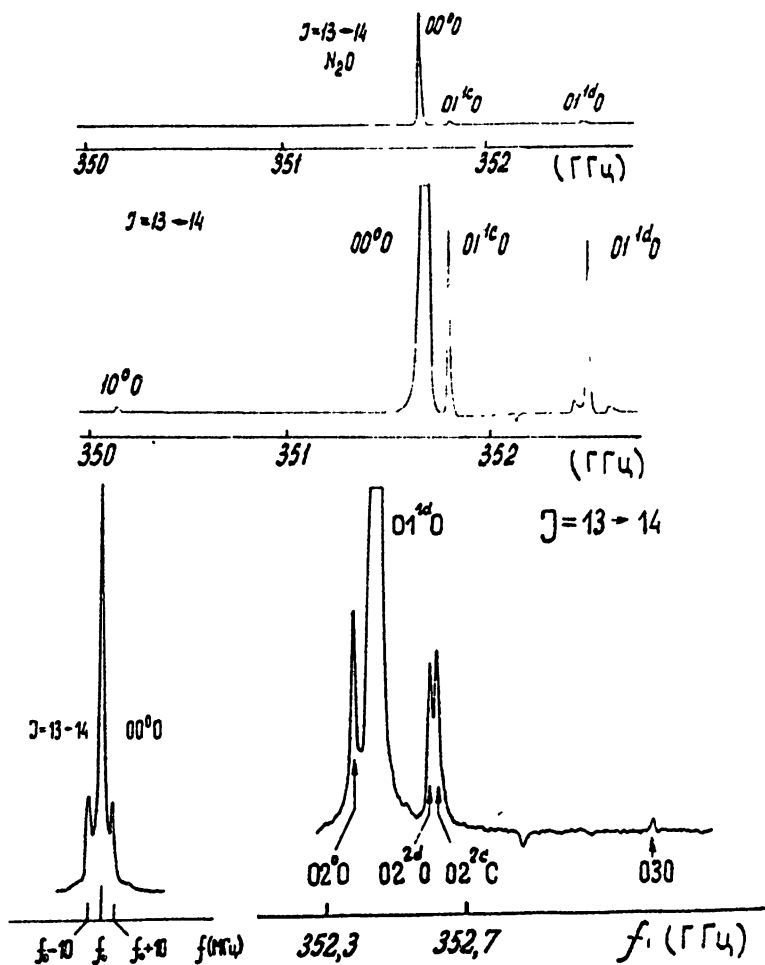


Рис. 1. (продолжение). Вверху: участок спектра N_2O вблизи перехода $J = 13-14$ при увеличенной разрешающей силе. Видны колебательные спутники. В середине: тот же участок при увеличенном усилении. Внизу слева: линия $J = 13-14$ (000) при дальнейшем увеличении разрешающей силы с метками частоты ± 10 МГц. Внизу справа: линии колебательных спутников $J = 13-14$ при дальнейшем увеличении усиления. Видны линии состояний (020) и (030) .

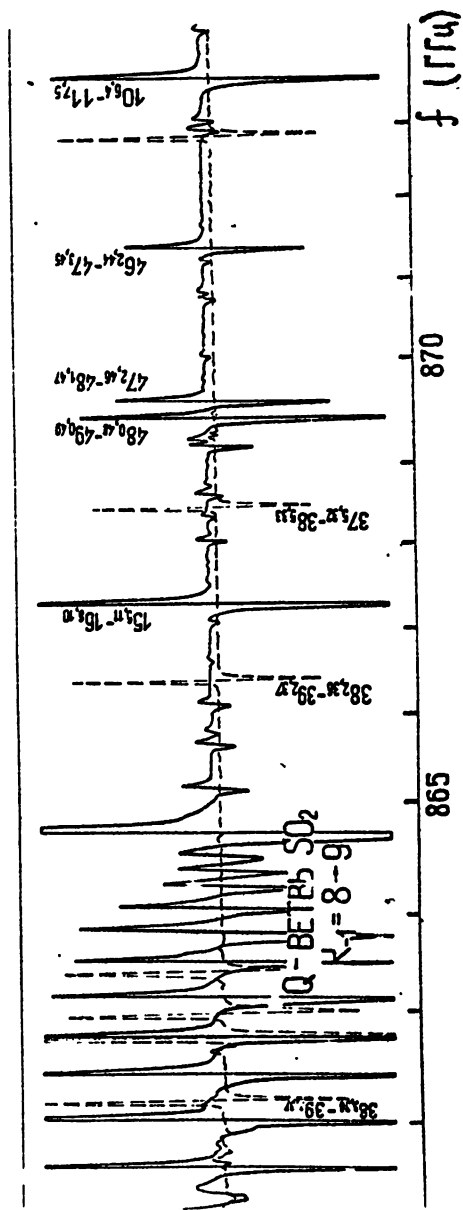


Рис. 2. Участок субмиллиметрового спектра молекул SO_2 (сплошная линия λ) и HCOOH (пунктир) около длины волны 0,345 мм (870 ГГц).

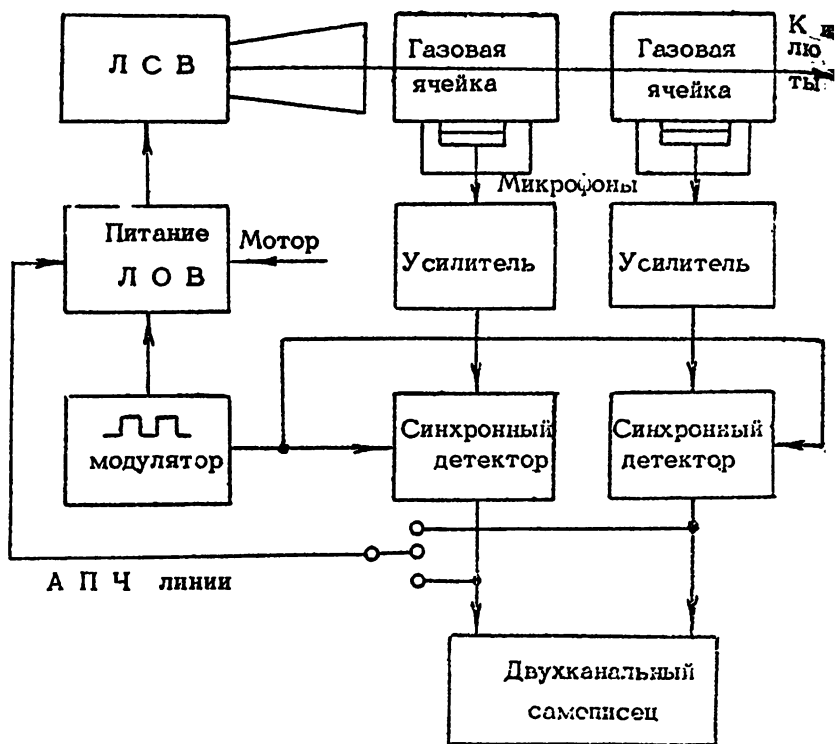


Рис. 3. Схема субмиллиметрового спектроסקопа с ЛОВ и акустическим детектором (два канала).

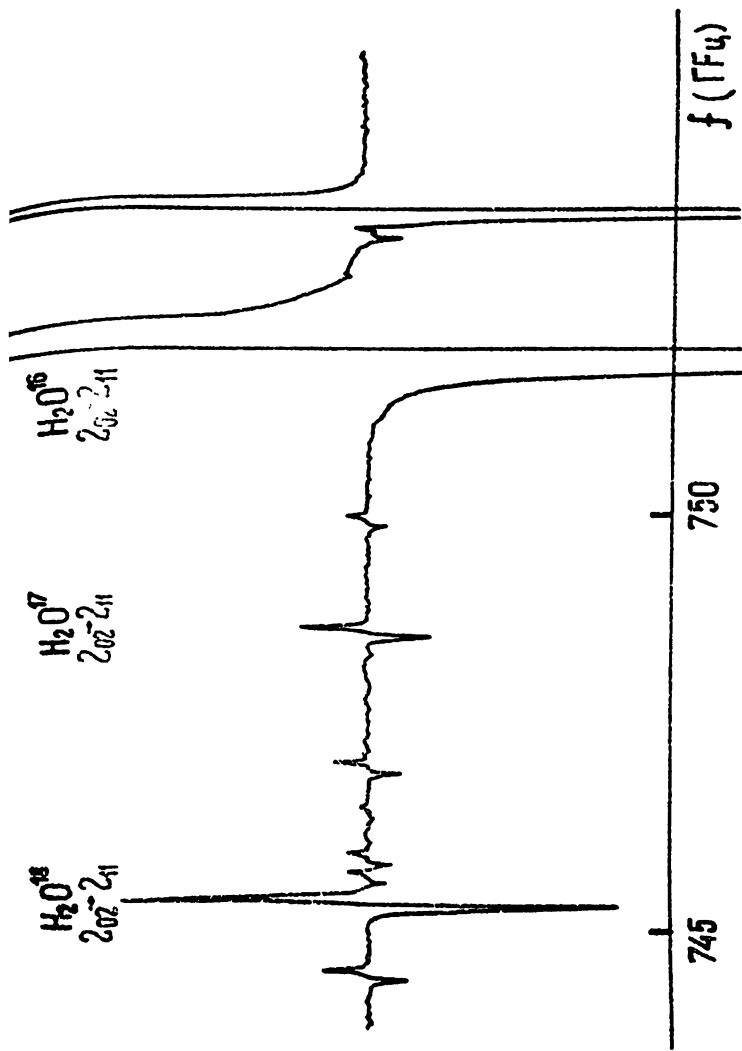


Рис. 4. Линии 202 - 211 воды H_2O^{18} , H_2O^{17} и H_2O^{16} у $\lambda = 0.4$ мм в естественных концентрациях (2.10^{-3} для O^{18} и 4.10^{-4} для O^{17}).

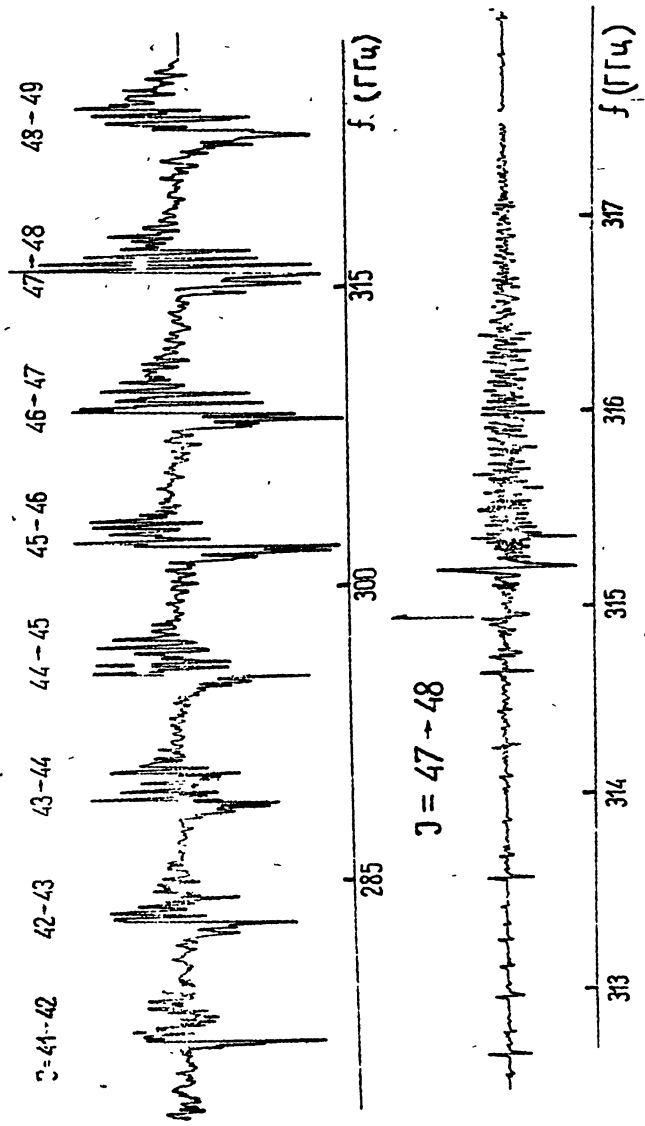


Рис. 5. Участок субмиллиметрового спектра молекулы хлороформа CHCl_3 при разной разрешающей силе. Частоты в ГГц.
 а) от $J = 41 - 42$ до $J = 48 - 49$.

Q-ВЕТВИ (K-5-6) В СПЕКТРЕ
 $\text{CH}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ $\text{CH}_2\text{Cl}^{35}_2$

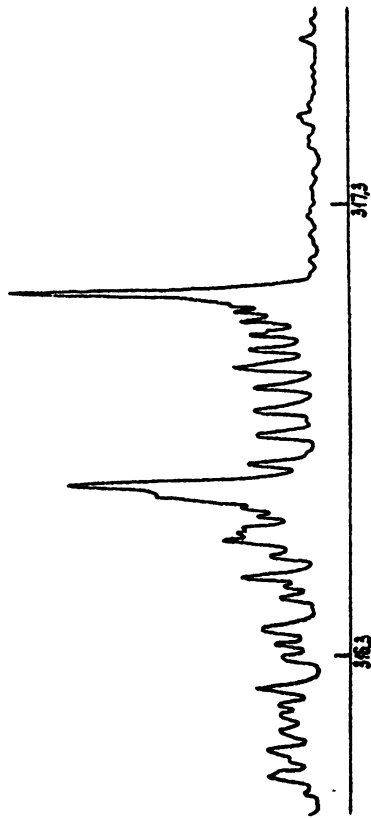


Рис. 6. Участок спектра дихлорметилена CH_2 2, содержащий - ветви с K-5-6 $\text{CH}_2\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ и $\text{CH}_2\text{Cl}^{35}_2$ в естественных концентрациях. Запись при амплитудной модуляции.

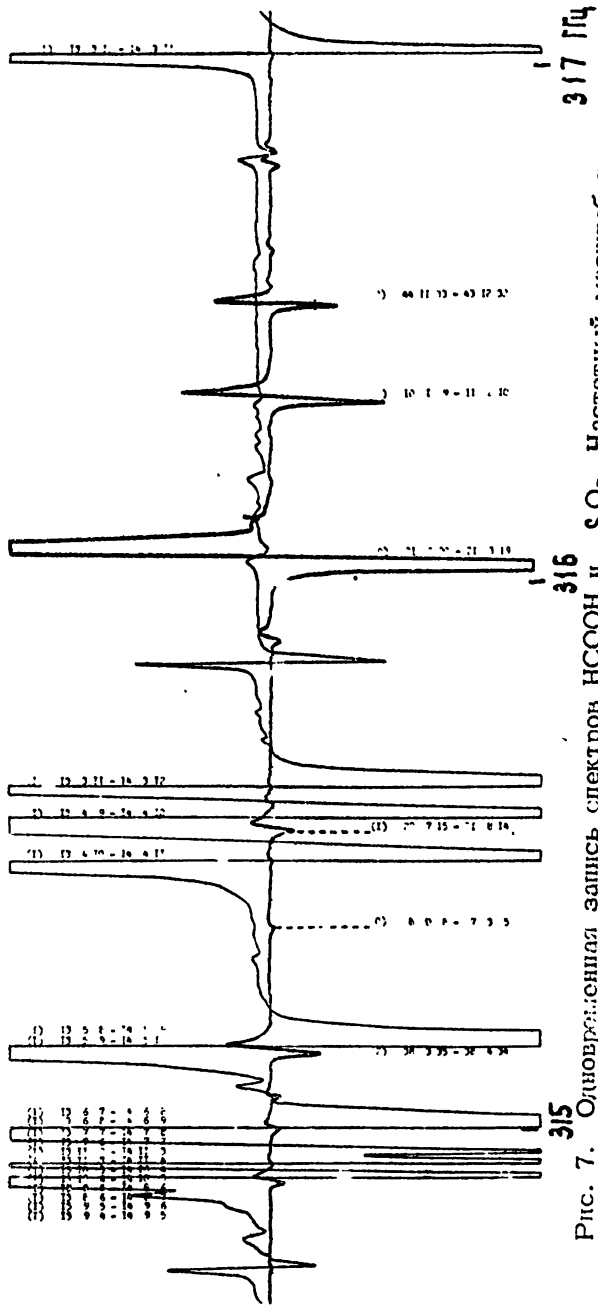
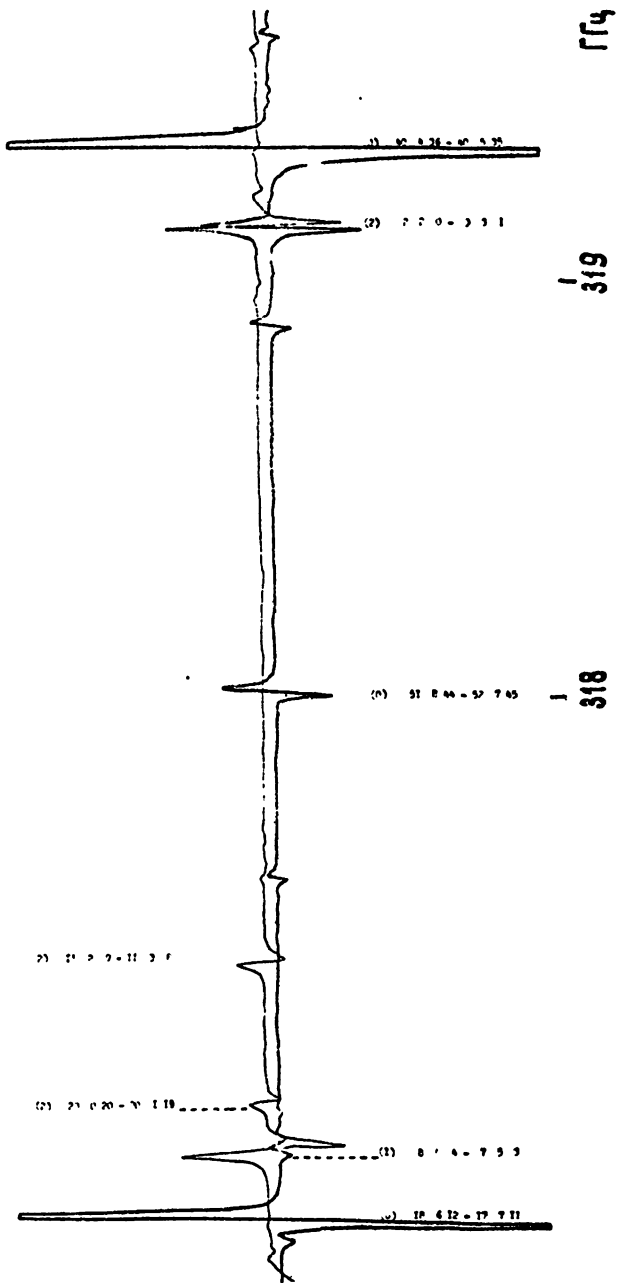
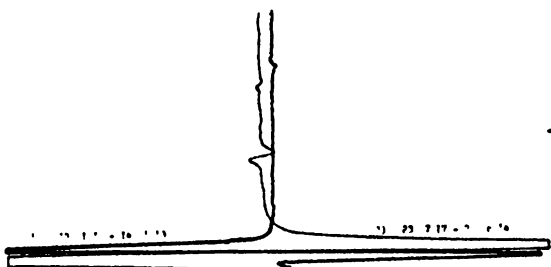
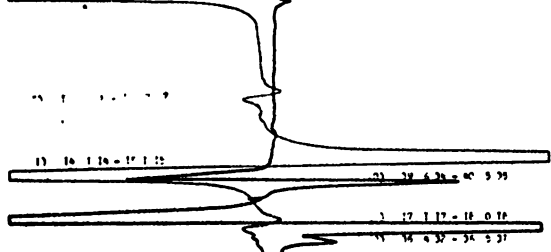


Рис. 7. Одновременная запись спектров HSOOH и SO₂. Частотный масштаб и идентификация приведены на рисунке. Слева (о) - S ³²O₁₆O₁₆ (000), (1) - S ³²O₁₆O₁₆ (010), (2) - S ³⁴O₁₆O₁₆ (000); слева (1) - а-тип HSOOH, (2) - в-тип HSOOH.

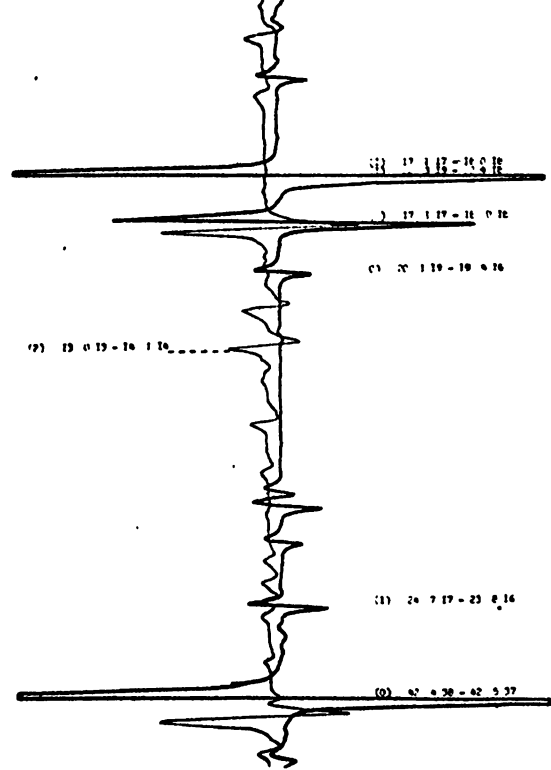




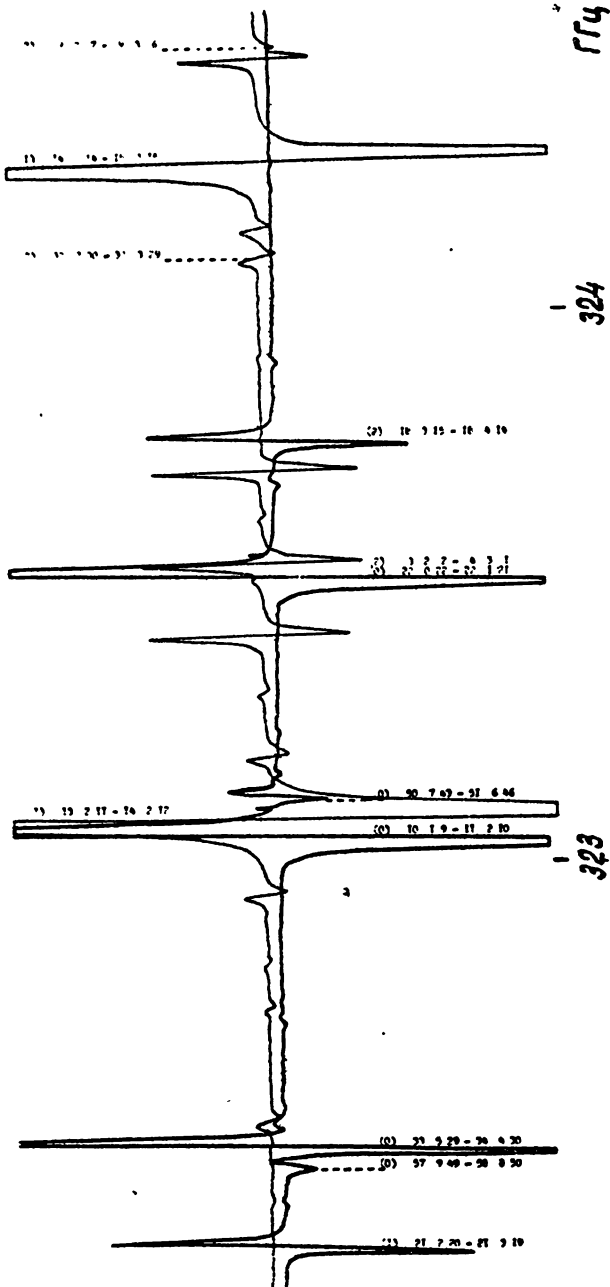
322 174



321



320



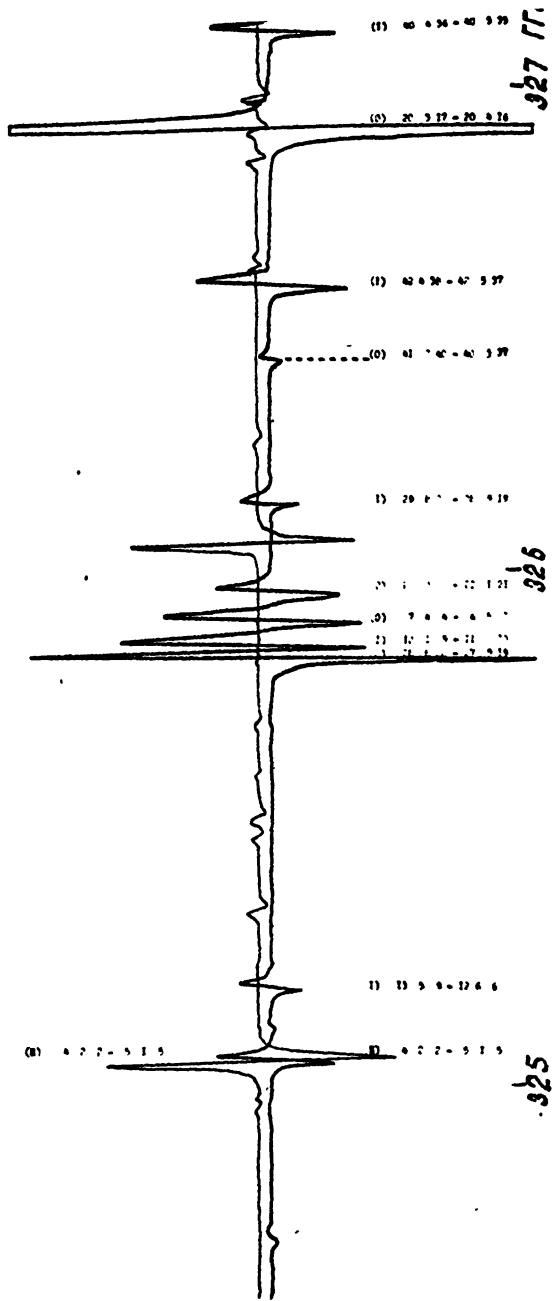


Рис. 7. (продолжение). Слева (o) - S³²O₁₆ (000), (1) - S³²O₁₆ (010), (2) - S³⁴O₁₆ (000); справа (1) - α-тип H₂SO₄, (2) - β-тип H₂SO₄; (H) - линия H₂O₁₆.

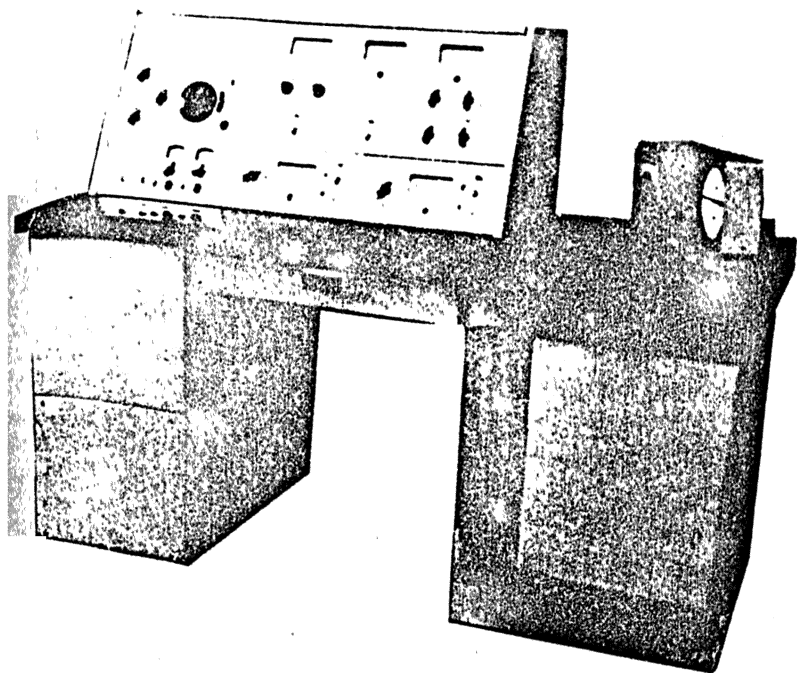


Рис. 8.

миллиметровый радиоспектроскоп с ЛОВ и акустическим
текторм.

диапазон

150 - 870 ГГц (2 - 0,345 мм).

чувствительность

до 10^{-7} см $^{-1}$

разрешающая сила

от 10^{-2} до 10^{-5}

автоматическая запись двух спектров одновременно.

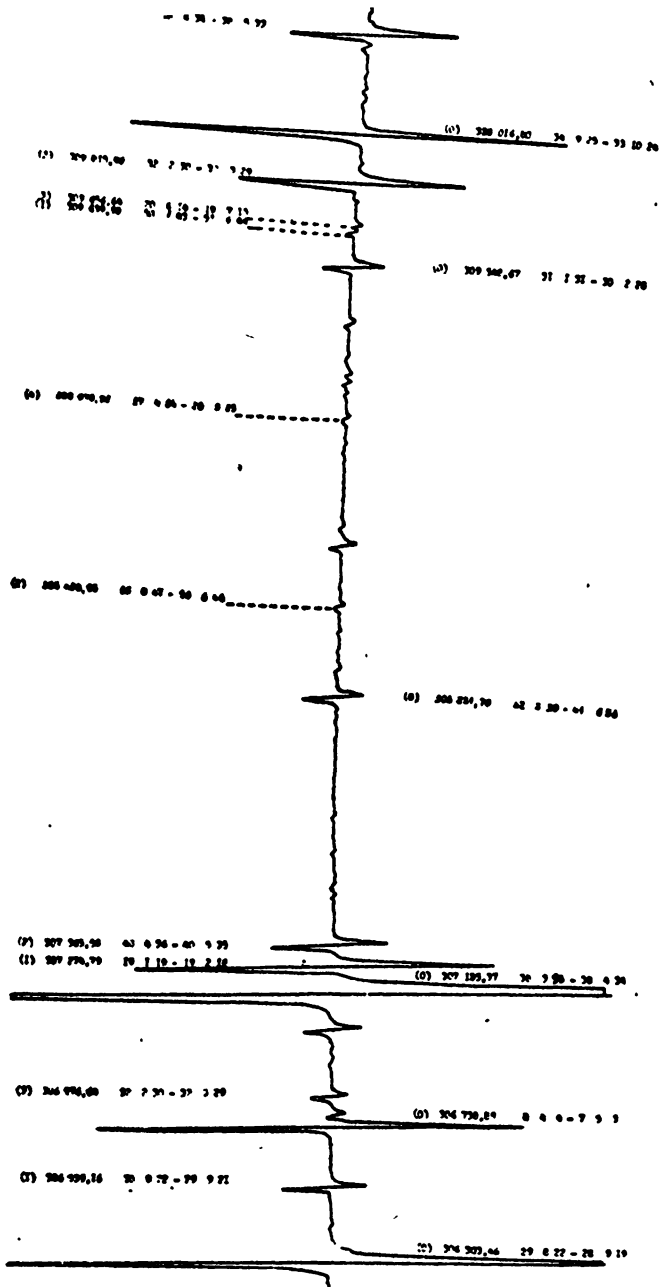
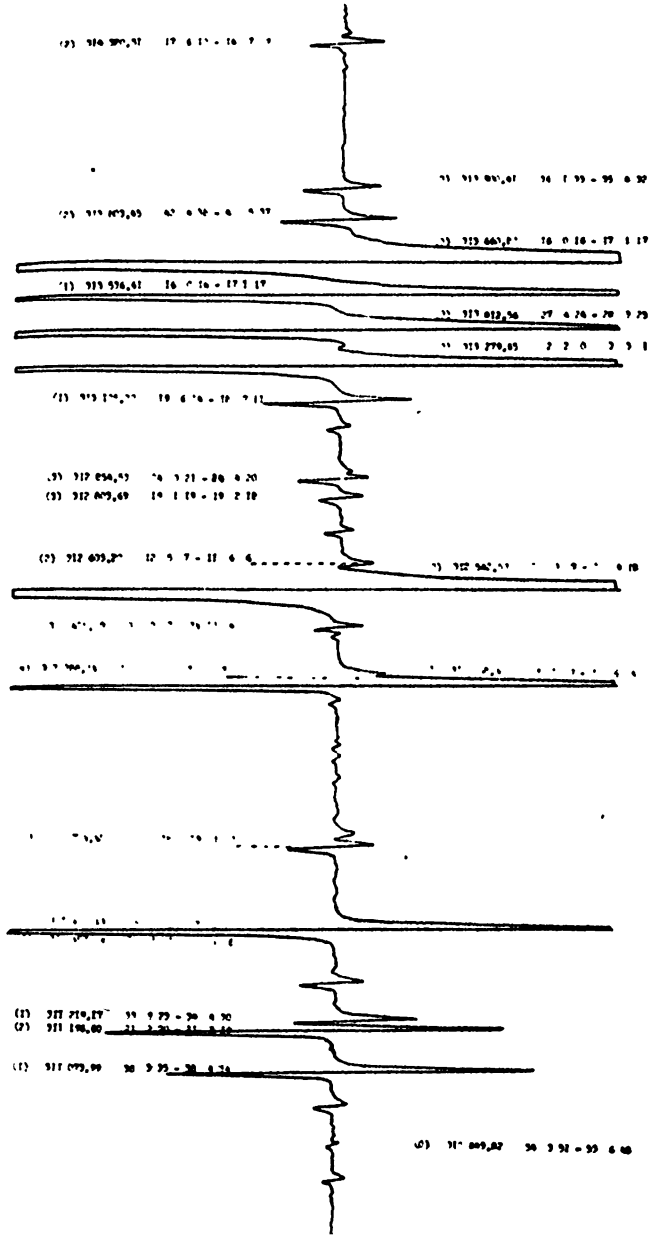
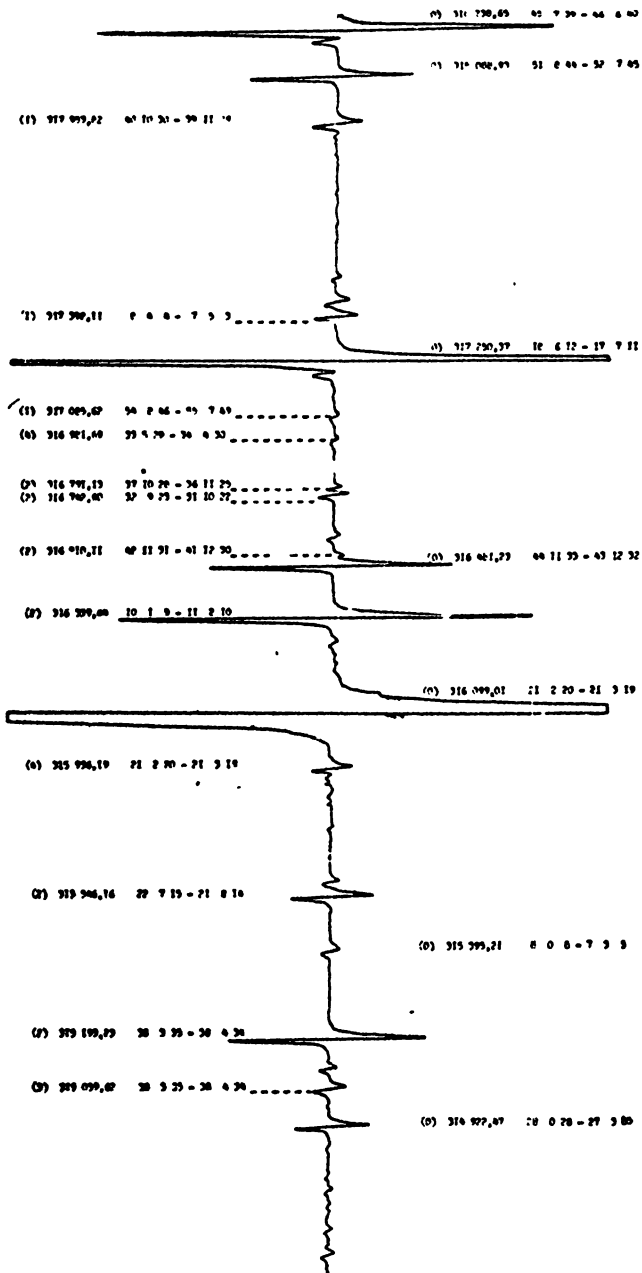


Рис. 8 Участок опорного спектра SO_2 . Частоты и идентификации линий приведены на рисунке (0) - основное состояние $32O_{16}O_{16}$ (1) - состояние (010) $32O_{16}O_{16}$ (2) - основное состояние $34O_{16}O_{16}$ (3) - состояние $32O_{16}O_{16}$ (4) - (100) $32O_{16}O_{16}$





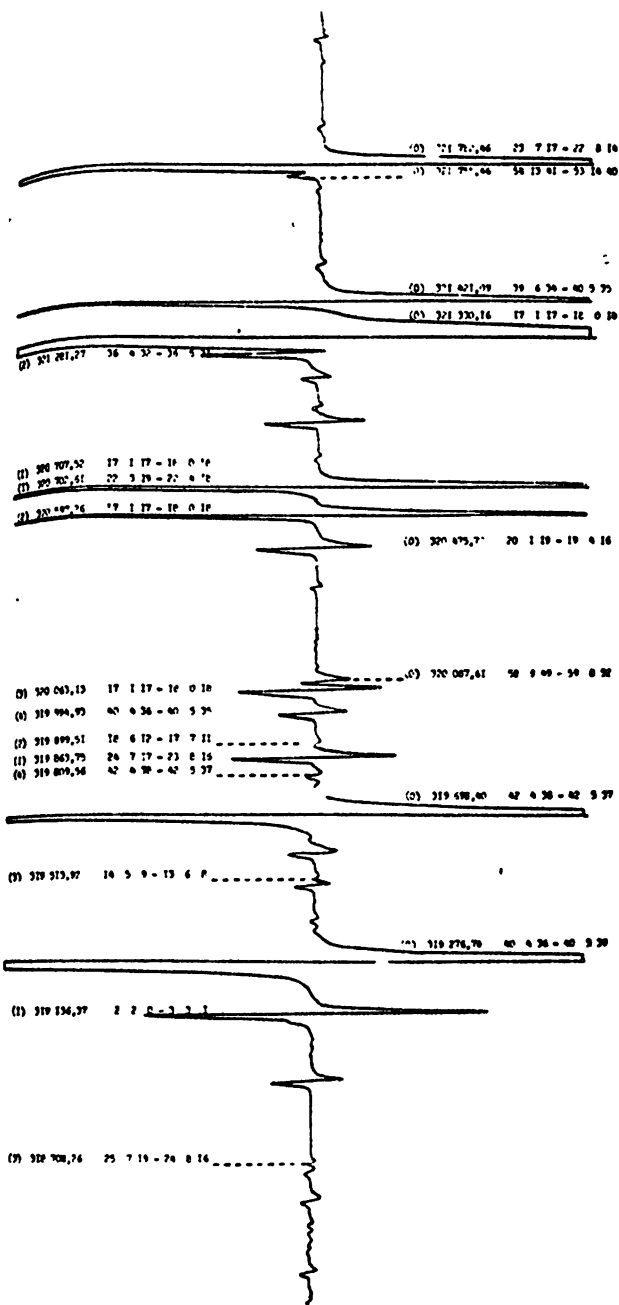
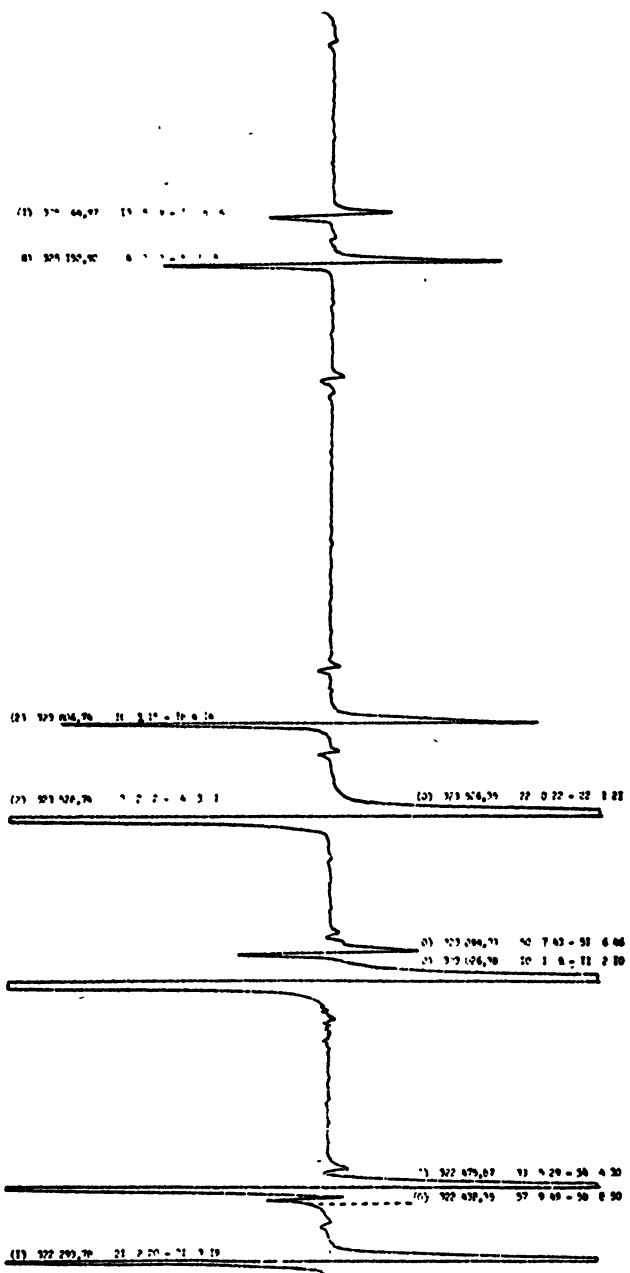
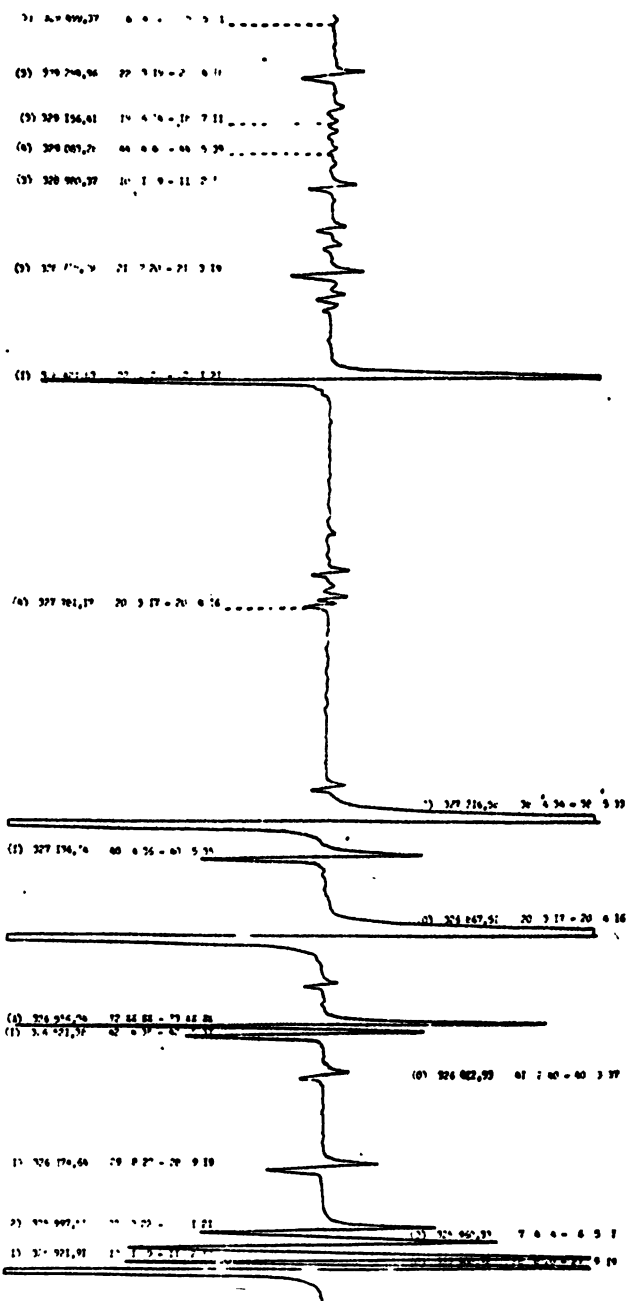


Рисунок 9. (продолжение). Углы дифракции спектров O_2 (0) - основное состояние $^{32}O_{16}O_{16}$, (1) - состояние (010) $^{32}O_{16}O_{16}$, (2) - основное состояние $^{34}O_{16}O_{16}$, (3) - состояние $^{32}O_{16}O_{16}$, (4) - (100) $^{32}O_{16}O_{16}$.





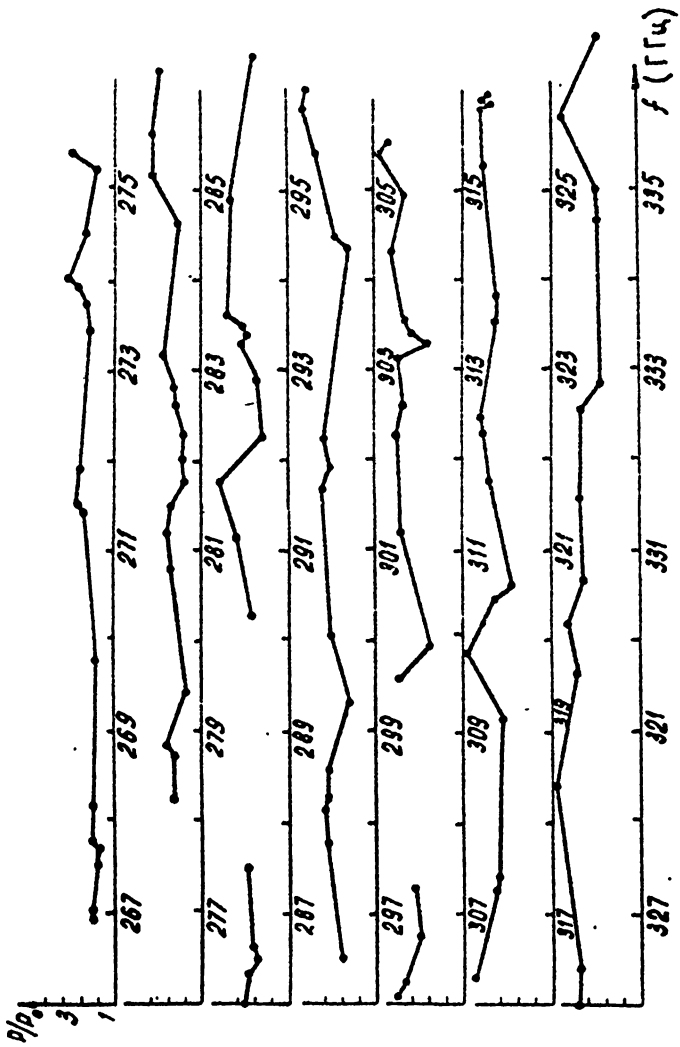


Рис. 10. Зависимость мощности ЛОВ от частоты, полученная с помощью опорного спектра SO_2 .

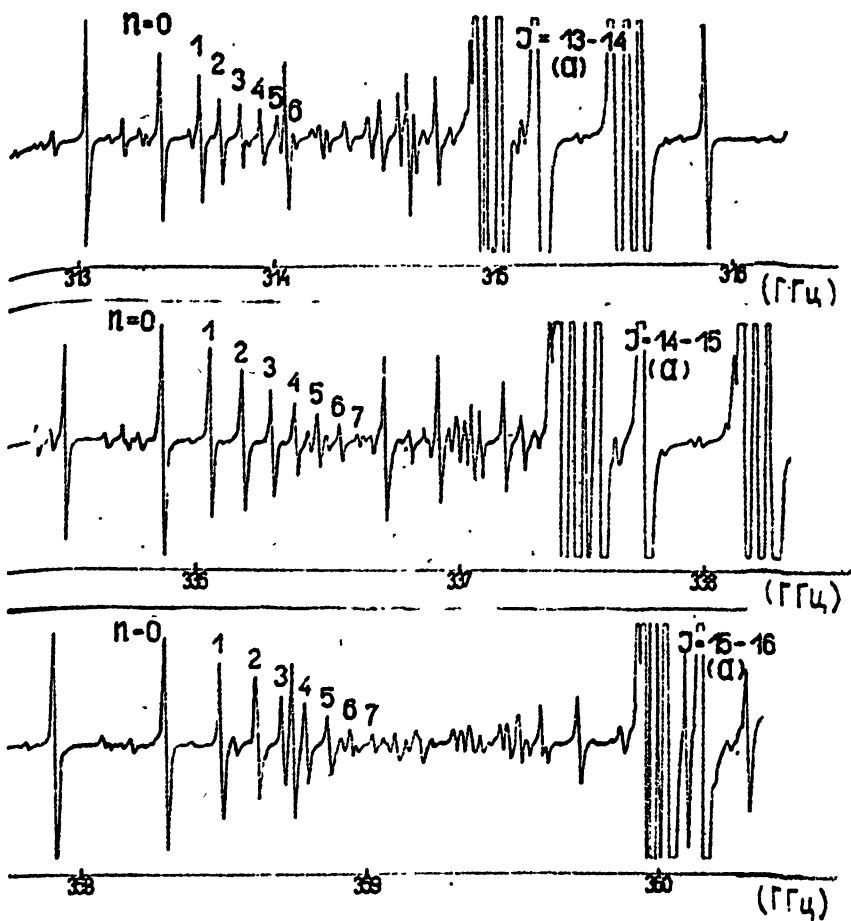


Рис. 11. Группы не идентифицированных линий в спектре HCOOH . Справа от каждой группы расположены идентифицированные линии HCOOH , соответствующие переходам $J - J + 1$ а - типа (ограничены самописцем).

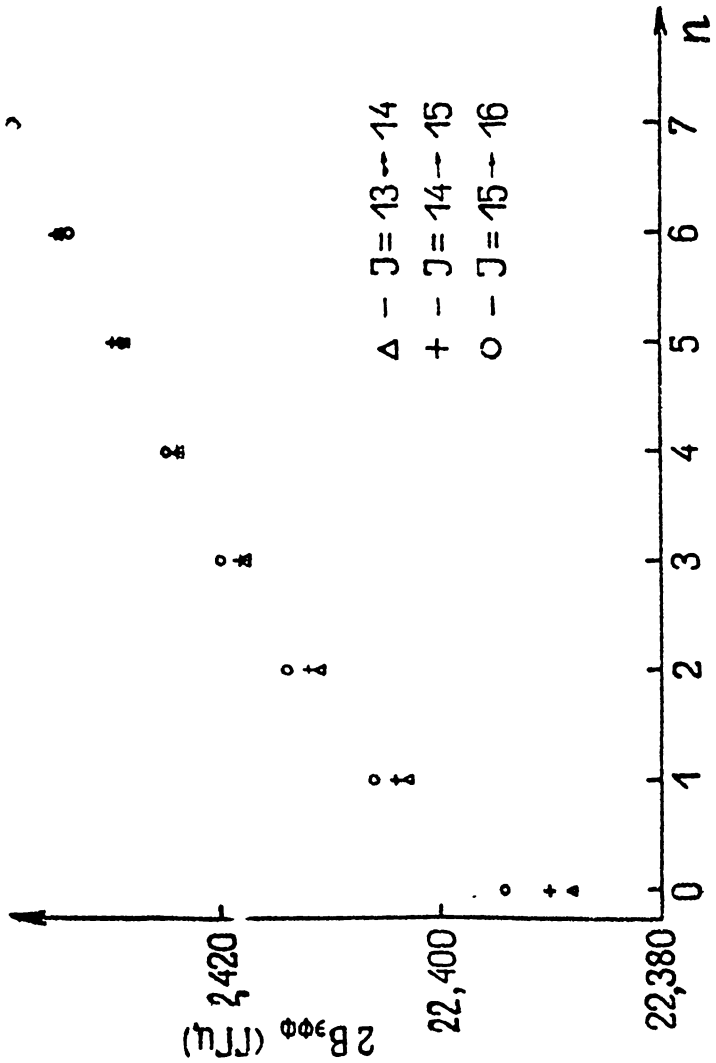


Рис. 12. Зависимость $2B_{\text{эфф}} = \frac{f}{J+1}$ от номера линии в группе для групп не идент. дитриванных линий в спектре НСООН. Значения J совпадают с J близлежащих линий НСООН.

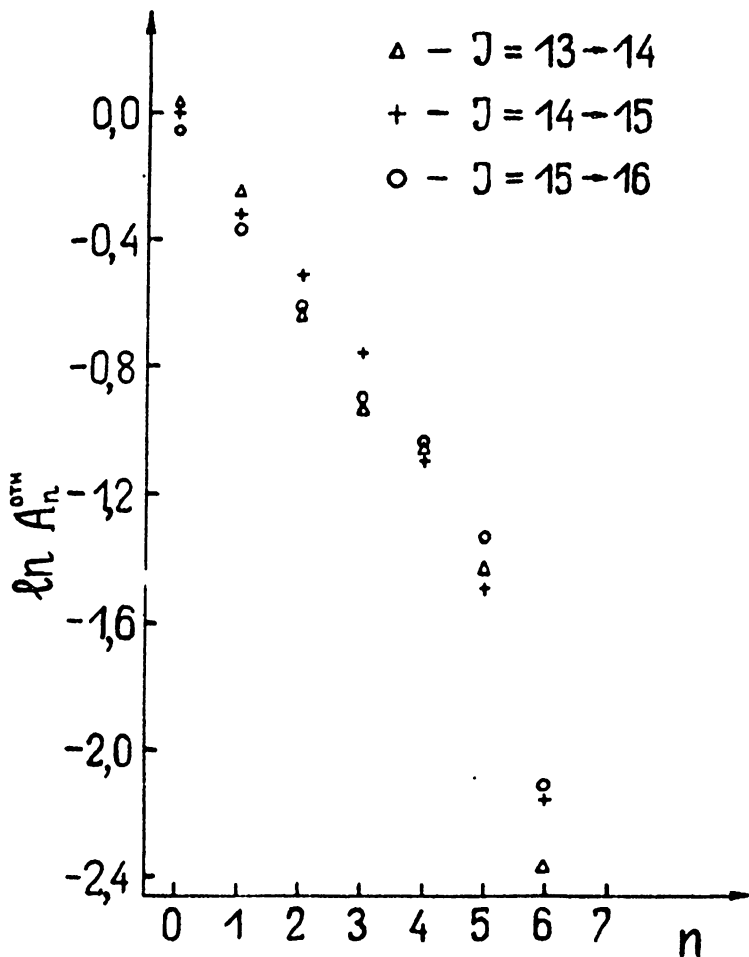


Рис. 13. Зависимость $\ln A_n$ в относительных единицах от номера линии в группе n для не идентифицированных линий в спектре HCOOH .