

СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ
ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн, В. Г. Шустров и В. В. Поляков.

Радиоспектроскопическими методами исследован вращательный спектр молекулы H_2CO в области $350 \div 580$ ГГц. На основе экспериментальных данных скорректированы вращательные и центробежные постоянные. Описывается аппаратура и методика эксперимента.

Молекула формальдегида H_2CO — легкий слегка асимметричный вытянутый волчок с довольно большим дипольным моментом $\mu_a = 2.34$ дебая имеет богатый и интенсивный спектр во всей перекрываемой радиоспектроскопическими методами области частот. H_2CO — одна из двух молекул, на которых получена мазерная генерация в миллиметровом диапазоне [1]. Имеются предложения об использовании ее для получения мазерной генерации в субмиллиметровом диапазоне [2]. Линии формальдегида использовались для стабилизации частоты генераторов субмиллиметрового диапазона [3]. В последнее время формальдегид обнаружен в космосе [1].

Однако до сих пор не проводились радиоспектроскопические измерения частот линий вращательного спектра формальдегида в субмиллиметровой области, необходимые для уточнения центробежных констант молекулы (вращательные константы B_0 и C_0 , определяющие частоты переходов для жесткого волчка были уточнены нами в [4]). В настоящей работе нами исследовался вращательный спектр формальдегида в области $350 \div 580$ ГГц (длина волны $0.86 \div 0.51$ мм). Измерены частоты 29 линий, принадлежащих переходам R-ветви ($I \rightarrow I+1$), $I=4 \rightarrow 5$, $I=5 \rightarrow 6$, $I=6 \rightarrow 7$, $I=7 \rightarrow 8$ с различными значениями K . Скорректированные на основе экспериментальных данных центробежные постоянные позволили рассчитать спектр формальдегида в субмиллиметровой области, согласующийся с экспериментальным с относительной среднеквадратичной ошибкой $3 \cdot 10^{-6}$, а также провести дальнейшее уточнение вращательных постоянных B_0 и C_0 .

1. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Нами использовался видеорадиоспектроскоп с качанием частоты, блок-схема которого приведена на рис. 1. Схема СВЧ части спектроסקопа близка к использовавшейся нами ранее [5]. Мощность источника сигнала — субмиллиметровой лампы обратной волны (ЛОВ) типа [6] — разветвлялась на два канала: канал собственно спектроסקопа и канал меток частоты. Данные видеорадиоспектроскопа и методика получения меток частоты приведены в [5]. В настоящей работе изменения были внесены в систему умножения и измерения опорной частоты для получения меток; кроме того, для некоторых экспериментов использовалась отпаянная поглощающая ячейка, о чем будет сказано ниже. В [5] в качестве опорного использовался кварцевый генератор 10-МГц диапазона,

Таблица 1

Переход	Измеренная частота, Мгц	Рассчитанная частота, Мгц	Разность измеренных и рассчитанных частот, Мгц
$J=4 \rightarrow 5$			
$4_{14}-5_{15}$	351766.7	351768.05	-1.35
$4_{04}-5_{05}$	362734.3	362734.57	-0.27
$4_{23}-5_{24}$	363945.2	363944.72	+0.48
$4_{41}-5_{42}$	364101.2	364101.52	-0.32
$4_{40}-5_{41}$		364101.52	
$4_{32}-5_{33}$	364273.7	364273.44	+0.26
$4_{31}-5_{32}$	364286.7	364287.09	-0.39
$4_{22}-5_{23}$	365361.2	365360.79	+0.41
$J=5 \rightarrow 6$			
$5_{05}-6_{06}$	434489.5	434490.72	-1.22
$5_{24}-6_{25}$	436584.1	436584.83	-0.73
$5_{51}-6_{52}$	436749.0	436748.30	+0.70
$5_{50}-6_{51}$		436748.30	
$5_{41}-6_{42}$	436954.8	436954.83	-0.03
$5_{42}-6_{43}$		436954.55	
$5_{33}-6_{34}$	437197.1	437196.30	+0.80
$5_{32}-6_{33}$	437233.8	437233.10	+0.70
$5_{33}-6_{24}$	439055.7	439053.60	+2.10
$J=6 \rightarrow 7$			
$6_{06}-7_{07}$	505830	505831.34	-1.34
$6_{25}-7_{26}$	509144.3	509144.68	-0.38
$6_{61}-7_{62}$	509303.7	509302.90	+0.8
$6_{60}-7_{61}$		509302.90	
$6_{51}-7_{52}$	509559.7	509559.08	+0.62
$6_{52}-7_{53}$		509559.08	
$6_{45}-7_{43}$	509828.0	509826.78	+1.22
$6_{43}-7_{44}$		509826.32	
$6_{34}-7_{35}$	510152.9	510153.08	-0.18
$6_{33}-7_{34}$	510236.1	510234.20	+1.9
$J=7 \rightarrow 8$			
$7_{07}-8_{08}$	576705.9	576707.58	-1.68
$7_{26}-8_{27}$	581609.4	581612.41	-3.01
$7_{70}-8_{71}$	581746.4	581747.80	-1.4
$7_{71}-8_{72}$		581747.80	
$7_{61}-8_{62}$	582068.5	582068.70	-0.2
$7_{62}-8_{63}$		582068.70	
$7_{52}-8_{53}$	582378.8	582379.89	-1.09
$7_{53}-8_{54}$		582379.89	
$7_{44}-8_{45}$	582720.7	582720.65	-0.8
$7_{43}-8_{44}$		582722.27	
$7_{35}-8_{36}$	583142.2	583142.62	-0.42
$7_{34}-8_{35}$	583305.8	583305.72	+0.08

частота которого затем умножалась до диапазона 0.5 мм. Такая схема была удобна для измерявшейся в [5] одиночной линии, но не позволяла перестраиваться с линии на линию, что было необходимо в настоящей работе. Для того чтобы иметь возможность легко перестраивать систему измерения частоты в довольно широких пределах, в качестве опорного использовался достаточно мощный генератор диапазона 200 Мгц с плавной перестройкой частоты. Частота его при работе измерялась электронно-счетным частотомером. Колебания опорного генератора подавались на умножительный кристалл, и l -я гармоника генератора в диапазоне 3 см ($l \sim 50$) использовалась в качестве опорного сигнала для фазовой автоподстройки клистрона 3-см диапазона. Такая схема исключала необходимость в перестраиваемом ламповом умножителе частоты, который был бы весьма неудобен в работе. С другой стороны, разумеется, малая стабильность 200-Мгц генератора создавала определенные трудности при измерениях. Далее колебания стабилизированного 3-см клистрона умножались на кристалле и l -я гармоника использовалась в качестве опорного сигнала для стабилизации частоты 4-мм клистрона. По техническим причинам в отличие от [5] была использована частотная автоподстройка (ЧАП) 4-мм клистрона. При этом для исключения ошибки при определении частот переходов значение промежуточной частоты системы ЧАП во время измерения также измерялось электронно-счетным частотомером. Далее на кристаллических детекторах частота 4-мм клистрона умножалась и нужная гармоника смешивалась с колебаниями ЛОВ. Частота бдений усиливалась усилителем промежуточной частоты, и импульс, получавшийся на детекторе усилителя промежуточной частоты при качании частоты ЛОВ, подавался в виде яркостной метки на экран осциллографа, на котором наблюдалась спектральная линия. При изме-

рении частоты линии метка совмещалась с вершиной спектральной линии и производился отсчет частоты опорного генератора и промежуточной частоты системы ЧАП.

Экспериментально измеренные значения частот переходов приведены в табл. 1.

Остановимся еще на конструкции и использовании отпаянной поглощающей ячейки. Использование спектра H_2CO в субмиллиметровой области для таких практических целей,

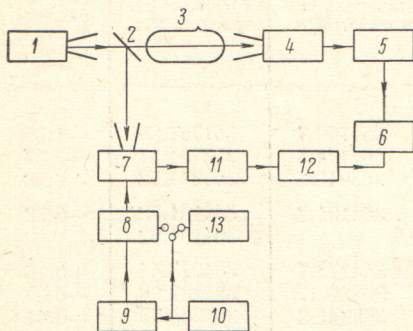


Рис. 1. Блок-схема установки.

1 — лампа обратной волны; 2 — ответвитель мощности (слюдяная делительная пластинка); 3 — ячейка радиоспектроскопа; 4 — детектор; 5 — видеоусилитель; 6 — осциллоскоп; 7 — умножитель-смеситель; 8 — клистрон 4-мм диапазона, стабилизированный по частоте по гармонике 3-см клистрона; 9 — клистрон 3-см диапазона, стабилизированный по частоте по гармонике 200-Мгц генератора; 10 — 200-Мгц перестраиваемый генератор; 11 — усилитель промежуточной частоты; 12 — детектор и видеоусилитель меток частоты; 13 — электронно-счетный частотомер, измеряющий частоту 200-Мгц генератора и промежуточную частоту схемы стабилизации 4-мм клистрона.

искажающий вид линий. Для устранения его мы облучали ячейку ртутной лампой и затем экранировали фольгой.

2. Расчет спектра H_2CO и интерпретация экспериментальных результатов

4. Частота вращательного перехода между уровнями асимметричного волчка, обозначенными для краткости 1 и 2, ν_{12} , с учетом первого приближения теории центробежного и вращательно-колебательного возмущения, равна [9]

$$\begin{aligned} \nu_{12} = & \nu_{12}^0 + A_1 (E_{01}^2 - E_{02}^2) + A_2 [E_{01} J_1 (J_1 + 1) - E_{02} J_2 (J_2 + 1)] + \\ & + A_3 [J_1^2 (J_1 + 1)^2 - J_2^2 (J_2 + 1)^2] + A_4 [\langle p_z^2 \rangle_1 J_1 (J_1 + 1) - \langle p_z^2 \rangle_2 J_2 (J_2 + 1)] + \\ & + A_5 [\langle p_z^4 \rangle_1 - \langle p_z^4 \rangle_2] + A_6 [\langle p_z^2 \rangle_1 E_{01} - \langle p_z^2 \rangle_2 E_{02}], \end{aligned} \quad (1)$$

где $\nu_{12}^0 = E_{01} - E_{02}$, E_{01} и E_{02} — уровни энергии (в единицах частоты) 1 и 2 для жесткого волчка; J_1 , J_2 — вращательные квантовые числа для тех же уровней; прочие обозначения будут пояснены ниже.

Расчет уровней энергии жесткого асимметричного волчка, обозначаемых обычно индексами J_{K-1}, K_1 , где K_{-1} для формальдегида близко просто к квантовому числу K симметричного волчка, проводился обычным образом по формуле [7]

$$E_0(J_{K-1}, K_1) = \frac{1}{2} (A_0 + C_0) J(J+1) + \frac{1}{2} (A_0 - C_0) E_\tau(z, J_{K-1}, K_1), \quad (2)$$

где A_0 , C_0 — вращательные постоянные молекулы, $\chi = \frac{2B_0 - A_0 - C_0}{A_0 - C_0}$ — параметр асимметрии Рэя, $E_\tau(\chi, J_{K-1, K_1})$ табулирована в [7]. Использовались следующие значения постоянных:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= 282029 \pm 25 \text{ Мгц} [8], \\ B_0 &= 38835.38 \pm 0.015 \text{ Мгц} [4], \\ C_0 &= 34003.26 \pm 0.015 \text{ Мгц} [4], \quad \chi = -0.9610361. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Значение $E_\tau(\chi, J_{K-1, K_1})$, протабулированное в [7] с шагом 0.01 по χ , находилось путем квадратичной интерполяции значений при $\chi = -0.95$, -0.96 и -0.97 . Величины $\langle p_z^2 \rangle$, $\langle p_z^4 \rangle$ представляют собой квадрат и четвертую степень проекции момента количества движения молекулы на ось симметрии. Для грубых расчетов в случае формальдегида $\langle p_z^2 \rangle \simeq K_{-1}^2$, $\langle p_z^4 \rangle \simeq K_{-1}^4$. Более точно значения $\langle p_z^2 \rangle$ находились при помощи соотношения

$$\langle p_z^2(J_{K-1, K_1}) \rangle = \frac{\partial E_0(J_{K-1, K_1})}{\partial A_0} \quad (4)$$

и, пользуясь малой асимметрией молекулы,

$$\langle p_z^4 \rangle \simeq (\langle p_z^2 \rangle)^2. \quad (5)$$

Значения $\langle p_z^2 \rangle$ по формуле (4) находились численно, используя выражение (2). Константы $A_1 \div A_6$, определяющие в первом приближении центробежное и вращательно-колебательное возмущение асимметричного волчка, выражаются через вращательные постоянные A_0 , B_0 , C_0 и компоненты тензора центробежного возмущения $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Мы пользовались формулами для $A_1 \div A_6$, приведенными в [9], приняв за исходные значения постоянных $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$, теоретически рассчитанные в [10].

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы	Исходное значение	Корректированное значение
A_1 , Мгц ⁻¹	$-0.54744259 \cdot 10^{-9}$	$-0.54744259 \cdot 10^{-9}$
A_2 , безразмерная	$+0.30967411 \cdot 10^{-4}$	$+0.30967411 \cdot 10^{-4}$
A_3 , Мгц	-0.477813	-0.479907
A_4 , Мгц	$+8.88451$	$+8.80951$
A_5 , Мгц	$+62.38498$	$+62.38498$
A_6 , безразмерная	$-0.21784765 \cdot 10^{-3}$	$-0.21784765 \cdot 10^{-3}$
H_{JJJ} , Мгц	—	$7.0653 \cdot 10^{-5}$

Отметим, что наименее хорошо известная вращательная постоянная A_0 входит в частоты переходов с весьма малым весом. Это обстоятельство легко понять, если вспомнить, что эта константа совершенно не входит в частоты переходов симметричного волчка, а H_2CO весьма близок к симметричному волчку. Варьирование A_0 в пределах ошибки смещало частоты переходов меньше, нежели на ошибку эксперимента.

Разности между рассчитанными таким образом и измеренными экспериментальными значениями частот переходов были построены на графиках в зависимости от квантовых чисел J и $(K^{-1})^2$. В результате графически были определены поправки к величинам $A_1 \div A_6$. Анализ графиков показал также необходимость введения дополнительного члена, учитывающего следующее приближение центробежного возмущения по J , вида [9]. Значение коэффициента при этом члене H_{JJJ} было выбрано

так, чтобы минимизировать среднеквадратичную разность теоретических и экспериментальных величин. Окончательное выражение для переходов с поглощением R -ветви формальдегида H_2CO , в котором для упрощения записи индекс 2 соответствует нижнему уровню (J), а 1 — верхнему ($J+1$), имеет вид

$$\begin{aligned} \nu_{12} = & \nu_{12}^0 + A_1 \nu_{12}^0 (E_{01} + E_{02}) + A_2 (J+1) [J \nu_{12}^0 + 2E_{01}] + 4A_3 (J+1)^3 + \\ & + A_4 \{ \langle p_z^2 \rangle_1 (J+2) - \langle p_z^2 \rangle_2 J \} (J+1) + A_5 (\langle p_z^4 \rangle_1 - \langle p_z^4 \rangle_2) + \\ & + A_6 [\langle p_z^2 \rangle_1 E_{01} - \langle p_z^2 \rangle_2 E_{02}] + H_{JJJJ} (J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3], \end{aligned} \quad (6)$$

где скорректированные значения $A_1 \div A_6$, H_{JJJJ} приведены в табл. 2, а рассчитанные по этой формуле значения частот для экспериментально наблюдавшихся линий приведены в табл. 1.

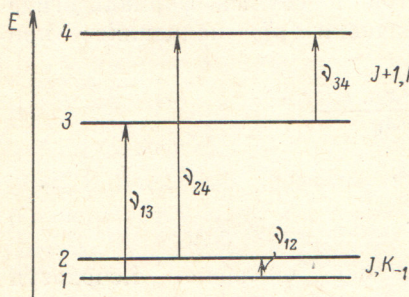


Рис. 2. Схема K -расщепления вращательных уровней формальдегида.

Расщепление сильно увеличено.

Большая часть изложенных расчетов проводилась с помощью вычислительной машины.

Рассчитанные и экспериментальные значения частот согласуются между собой со среднеквадратичной ошибкой $\sim 3 \cdot 10^{-6}$.

2. Как известно [7], при переходе от симметричного волчка к слабо асимметричному, уровни, вырожденные по $|K|$ в случае симметричного волчка, расщепляются на пару уровней (« K -удвоение»), причем расщепление растет с ростом J и резко падает с увеличением K (в случае $H_2CO - K_{-1}$)

(рис. 2). Это приводит к появлению в спектре, с одной стороны, низкочастотных переходов (ν_{12} и ν_{34} на рис. 2) и, с другой стороны, в наблюдавшемся нами субмиллиметровом спектре, дублетов с одинаковыми J и K_{-1} (ν_{13} , ν_{24}). Для некоторых дублетных линий низкочастотные переходы ν_{12} и ν_{34} были измерены ранее [13–15] с высокой абсолютной точностью. Легко получить, что

$$\nu_{24} - \nu_{13} = \nu_{34} - \nu_{12}. \quad (7)$$

Это соотношение использовалось нами для проверки наших результатов. Значения $\nu_{24} - \nu_{13}$ и $\nu_{34} - \nu_{12}$ приведены в табл. 3, из которой видно, что отклонения как расчета, так и эксперимента не превышают 0.7 Мгц, т. е. $2 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 3

Переходы, измеренные нами	Переходы, измеренные в [14, 15]	$\nu_{24} - \nu_{13}$, Мгц		$\nu_{34} - \nu_{12}$, Мгц	
		эксп.	расчет	эксп. [14, 15]	
$4_{31} - 5_{32}$ $4_{32} - 5_{33}$	$4_{31} - 4_{32}$ $5_{32} - 5_{33}$	13.0	13.65	13.7103	
$5_{32} - 6_{33}$ $5_{33} - 6_{34}$	$5_{32} - 5_{33}$ $6_{33} - 6_{34}$				
$6_{42} - 7_{43}$ $6_{43} - 7_{44}$	$6_{42} - 6_{43}$ $7_{43} - 7_{44}$	—	0.46	0.62	
$7_{43} - 8_{44}$ $7_{44} - 8_{45}$	$7_{43} - 7_{44}$ $8_{44} - 8_{45}$	—	1.62	1.6345	

3. Из [7] можно получить точные выражения для частот переходов жесткого волчка $\nu^0(4_{23}-5_{24})$ и $\nu^0(4_{41}-5_{42})$, из которых, в частности, следует, что

$$\nu^0(4_{23}-5_{24}) + \nu^0(4_{41}-5_{42}) = 10(B_0 + C_0). \quad (8)$$

Нами измерены эти линии; величина же $(B_0 + C_0)$ известна из [4] с достаточной точностью. Чтобы получить из экспериментально измеренных частот переходов значения частот переходов для жесткого волчка, следует учесть центробежную поправку. Рассчитанная по (6) центробежная поправка равна -249.63 МГц для перехода $4_{41}-5_{42}$ и -89.58 МГц для $4_{23}-5_{24}$. Комбинируя эти данные с частотами табл. 1, получим

$$\begin{aligned} \nu^0(4_{23} \rightarrow 5_{24}) + \nu^0(4_{41} \rightarrow 5_{42}) &= 728385.6 \text{ МГц,} \\ 10(B_0 + C_0) &= 728386.4 \text{ МГц [4],} \end{aligned} \quad (9)$$

т. е. эти величины также согласуются с точностью $\sim 1.1 \cdot 10^{-6}$.

4. В [1, 16] с помощью мазеров были измерены с большой точностью частоты переходов $1_{01}-0_{00}$ и $1_{10}-1_{11}$, равные соответственно

$$\begin{aligned} \nu(1_{01}-0_{00}) &= B_0 + C_0 - \Delta\nu_{\text{цб}}, \\ \nu(1_{10}-1_{11}) &= B_0 - C_0 - \Delta\nu'_{\text{цб}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Результаты настоящей работы позволяют более точно рассчитать величины центробежных поправок $\Delta\nu_{\text{цб}}$, $\Delta\nu'_{\text{цб}}$, т. е. уточнить вращательные постоянные B_0 и C_0 . Определенные таким образом постоянные равны

$$\begin{aligned} B_0 &= 38835.369 \pm 0.004 \text{ МГц,} \\ C_0 &= 34003.282 \pm 0.004 \text{ МГц.} \end{aligned} \quad (11)$$

5. Ряд линий формальдегида, схема уровней которых похожа на изображенную на рис. 2, испытывают эффект Штарка, характерный для пары близких уровней. Изменение энергии уровня τ , ΔW_τ равно

$$\Delta W_\tau = \frac{W_{\tau'} - W_\tau}{2} \pm \left[\frac{1}{4} (W_{\tau'} - W_\tau)^2 - \mu_{\tau\tau'}^2 E^2 \right]^{1/2}, \quad (12)$$

знак «+» выбирается при $W_{\tau'} < W_\tau$, а знак «-» при $W_{\tau'} > W_\tau$; в нашем случае равно $\mu_a \frac{MK_{-1}}{J(J+1)}$; M — проекция J на направление поля E . В связи с весьма малым расстоянием между уровнями 1—2 и 3—4, уже в слабых полях выполняется условие $\mu_{12}E \gg h\nu_{12}$ (или $E \gg h\nu_{34}$) и эффект Штарка переходит в линейный, т. е. весьма эффективный для модуляции или сортировки.

Именно эти линии удобны как для сортировки и создания на них лучковых мазеров (с промежуточным индуцированием переходов на низкой частоте ν_{12} или ν_{34} [2]), так и для создания радиоспектроскопа с модуляцией, основанной на эффекте Штарка, обладающего повышенной

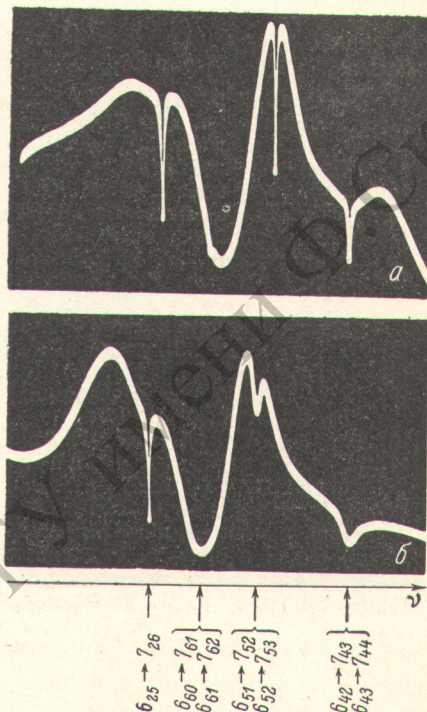


Рис. 3. Влияние электрического поля на одиночные и дублетные линии H_2CO .

a — поле отсутствует; b — приложено поле $E \sim 1$ кв/см. Обозначения линий приведены на рисунке.

чувствительностью, которая необходима для наблюдения, например, узких линий при переходе к пучковым лазерам.

Линии, для которых расстояние ν_{12} или ν_{34} велико или $K_{-1} = 0$, испытывают в тех же полях квадратичный, т. е. много меньший эффект Штарка. На рис. 3, а и б, полученных с отпаянной ячейкой, нами продемонстрировано это различие, облегчающее, кстати, идентификацию линий.

Авторы благодарят Б. В. Громова и Е. Н. Карякина за помощь в эксперименте.

Литература

- [1] А. Ф. Крупнов, В. А. Скворцов. ЖЭТФ, 45, 101, 1963.
- [2] K. Shimoda. Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, N. Y. 1960.
- [3] Ю. А. Дрягин, А. Ф. Крупнов, Л. М. Кукин, В. А. Скворцов. Приборы и техника эксперимента, 1, 95, 1969.
- [4] А. Ф. Крупнов, М. Я. Овчаров, В. А. Скворцов, А. А. Ульянов, А. П. Шеронов. Изв. вузов, радиофизика, 12, 224, 1969.
- [5] А. Ф. Крупнов, В. А. Скворцов, Л. А. Синегубко. Изв. вузов радиофизика, 11, 1186, 1968.
- [6] М. Б. Голант, Р. Л. Виленская, Е. А. Зюлина, З. Ф. Капжун, А. А. Негирев, Т. Б. Реброва, В. С. Савельев. Приборы и техника эксперимента, 4, 136, 1965.
- [7] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
- [8] K. Takagi, T. Oka. J. Phys. Soc. Japan, 18, 1174, 1963.
- [9] J. E. Wollrab. Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, N. Y., L., 1967.
- [10] T. Oka, Y. Morino. J. Phys. Soc. Japan, 16, 1235, 1961.
- [11] L. E. Snyder, D. Buhe, B. Zuckerman, P. Palmer. Phys. Rev. Lett., 22, 679, 1969.
- [12] А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн, В. Г. Шустров, В. В. Поляков. Изв. вузов, радиофизика, 12, 1584, 1969.
- [13] М. Стрендберг. Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1956.
- [14] M. Takami. J. Phys. Soc. Japan, 24, 372, 1968.
- [15] K. Shimoda, H. Takuma, T. Shimizu. J. Phys. Soc. Japan, 15, 2030, 1960.
- [16] T. Shigenari. J. Phys. Soc. Japan, 23, 404, 1967.

Поступило в Редакцию 5 июля 1969 г.