

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Н. Г. Басов и А. М. Прохоров

Разобраны методы использования молекулярных пучков для исследования вращательных спектров молекул. Применение молекулярных пучков позволяет получать узкие спектральные линии с шириной ~ 7 кгц и дает возможность изучать вращательные спектры веществ, которые при нормальных условиях находятся в твердом состоянии.

Введение

Большим ограничением применения радиоспектроскопического метода для исследования вращательных спектров молекул является то, что вращательными спектрами обладают только вещества, находящиеся в газообразном состоянии. Практически необходимо иметь давление паров исследуемого вещества $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст., так как при более низких давлениях уменьшается интенсивность линий. Таким образом для исследования вращательных спектров твердых при нормальных условиях веществ необходимо нагревать поглощающую ячейку спектроסקопа до такой температуры, при которой упругость паров исследуемого вещества достигает давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. Такой путь исследования ведет к потере разрешающей силы радиоспектроскопа, так как нагревание вещества ведет к расширению спектральных линий из-за эффекта Допплера и соударений молекул со стенками поглощающей ячейки.

Следует отметить, что исследование твердых соединений представляет особый интерес, так как для многих элементов неизвестно достаточно простых газообразных соединений, обладающих дипольными моментами. Большинство же твердых ионных соединений имеют большие дипольные моменты, т. е. могут быть исследованы радиоспектроскопическим методом. Например, для элементов группы редких земель неизвестны газообразные соединения, при помощи которых можно было бы определить ядерные моменты этих элементов.

Ширина спектральных линий может быть существенно уменьшена, если наблюдать поглощение микроволн не в газе, как это делается в радиоспектроскопах, а в молекулярном пучке. Ширина линий «монокроматического» по скоростям молекулярного пучка определяется временем пролета молекул в поле микроволнового излучения. Например, если длина пролета молекул в поле равна 1 см и скорость молекул равна 500 м/сек., то полуширина линий получается равной

$$\Delta\nu = 1/2\pi\tau = 8 \text{ кгц}, \quad (1)$$

где τ — время пролета молекул в поле излучения.

Ввиду того что скорости молекул в пучке не одинаковы, казалось бы, что необходимо в пучке также учитывать и доплеровское расширение. От доплеровского расширения линий в монохроматическом по скоростям пучке молекул можно избавиться, если в объемном резонаторе или волноводе возбуждать такие типы волн, у которых фазовая скорость в направлении распространения пучка равна бесконечности. Это вытекает

из того, что смещение частоты, как можно показать, определяется отношением скорости молекул пучка к фазовой скорости волн в направлении распространения пучка¹.

1. Молекулярный пучок

Число молекул, вылетающих из щели источника молекулярного пучка в одну секунду, равно

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} a, \quad (2)$$

где $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi M}$ есть средняя скорость молекул пучка; n — плотность молекул внутри источника молекулярного пучка; a — площадь щели источника; M — масса молекулы.

Число молекул пучка, падающих нормально на площадь S в направлении, перпендикулярном плоскости щели источника, равно

$$N_S = (N/\pi r^2) S, \quad (3)$$

где r — расстояние между площадью S и щелью источника.

Из этого числа молекул на вращательном уровне, характеризуемом квантовым числом вращательного момента J и колебательным квантовым числом ν , находится следующее число молекул:

$$N_{J\nu} = N_S \frac{g_J \exp\{-E_J/kT\}}{Q_{\text{вр}}} \frac{g_\nu \exp\{-E_\nu/kT\}}{Q_{\text{кол}}}, \quad (4)$$

где E_J — вращательная энергия молекулы; g_J — статистический вес вращательного состояния; $Q_{\text{вр}}$ — вращательная статистическая сумма; E_ν — колебательная энергия молекулы; g_ν — статистический вес колебательного состояния; $Q_{\text{кол}}$ — колебательная статистическая сумма.

При пропускании пучка молекул через высокочастотное поле частоты $\nu = (E_{J+1} - E_J)/h$ в поглощении энергии принимает участие число молекул, равное

$$N_{\text{акт}} = g_J \left(\frac{N_{J\nu}}{g_J} - \frac{N_{J+1\nu}}{g_{J+1}} \right) \approx N_{J\nu} \frac{h\nu}{kT}. \quad (5)$$

Последнее равенство имеет место потому, что для микроволновой области $h\nu \ll kT$.

Таким образом, вследствие почти одинаковой населенности вращательных уровней E_J и E_{J+1} , в поглощении микроволновой энергии принимает участие лишь $h\nu/kT$ часть молекул от полного числа молекул, находящихся на уровне $E_{J\nu}$. Молекулы, которые принимают участие в поглощении энергии, мы будем в дальнейшем называть активными молекулами.

Вследствие того, что молекулы в молекулярном пучке не взаимодействуют, нарушение распределения молекул по энергетическим уровням не восстанавливается. Это дает возможность увеличить число активных молекул, производя их сортировку по вращательным состояниям. Сортировку молекул по различным вращательным состояниям можно получить, если пропускать молекулярный пучок через неоднородное электрическое поле с градиентом поля, направленным перпендикулярно направлению распространения пучка. Благодаря тому, что проекция эффективного ди-

¹ Следует заметить, что доплеровское расширение линий молекул газа, заполняющего объемный резонатор или волновод, равно доплеровскому расширению линий газа в свободном пространстве.

полного момента на направление внешнего поля зависит от квантового числа J и его проекции на внешнее поле M_J , молекулы, находящиеся в различных вращательных состояниях, отклоняются неоднородным электрическим полем по-разному, а следовательно, можно выделить молекулы, находящиеся в определенном вращательном состоянии. Такой метод сортировки применяется в резонансном методе молекулярных пучков [1]. Применение сортировки молекул дает возможность увеличить число активных молекул в $\sim kT/h\nu$ раз.

Максимальная плотность молекул в пучке определяется из условия, чтобы за время пролета молекулами высокочастотного поля излучения не было столкновений между молекулами пучка. Можно показать, что длина свободного пробега молекул в пучке примерно равна длине свободного пробега молекул в газе, если плотность молекул газа равна плотности молекул пучка.

При применении сортировки молекул по вращательным состояниям максимальная плотность пучка определяется из условия, чтобы не было соударений между молекулами при пролете последних в сортирующем электрическом поле и в поле излучения².

2. Чувствительность спектроскопа

Чувствительность спектроскопа определяется уровнем шумов кристаллического детектора, при помощи которого обнаруживается поглощение энергии молекулами газа. Так как при малых мощностях шумы кристалла мало меняются с изменением мощности, падающей на кристалл, то чувствительность спектроскопа растет с увеличением абсолютной величины поглощенной молекулами мощности. Величина поглощенной молекулами мощности пропорциональна мощности высокочастотного излучения, через которое пролетает молекулярный пучок, если нет эффекта насыщения.

Определим оптимальную величину мощности высокочастотного излучения. Вероятность перехода молекул из состояния m в состояние n под действием излучения за время τ определяется формулой [2]:

$$W_n^m = 1 - e^{-t/\gamma}, \quad (6)$$

где

$$\frac{1}{\gamma} = 8\pi^2\rho(\nu) |\mu_n^m|^2 / 3h^2(\Delta\nu), \quad (7)$$

$\rho(\nu)$ — плотность энергии излучения высокочастотного поля; $\Delta\nu$ — полуширина спектральной линии; μ_n^m — матричный элемент дипольного момента молекулы.

Время пребывания молекул в поле излучения определяется величиной τ — временем пролета молекулами пучка высокочастотного поля. Время пребывания молекул в заданном состоянии определяется величиной γ , связанной с плотностью поля излучения $\rho(\nu)$. Если $\gamma < \tau$, то наступает эффект насыщения, при котором ширину спектральной линии будет определять не время пролета τ , а время жизни молекул в заданном состоянии, т. е. γ .

Если $\gamma > \tau$, то за время пролета через высокочастотное поле не все активные молекулы примут участие в поглощении энергии. Оптимальное значение величины $\rho(\nu)$ следует брать такое, при котором $\tau \approx \gamma$; при этом в поглощении примут участие 43% активных молекул³.

² Следует отметить, что газокинетический диаметр соударений молекул меньше микроволнового диаметра соударений.

³ Следует иметь в виду, что при $\tau = \gamma$ линия расширится до $\Delta\nu' = \Delta\nu\sqrt{2}$.

Максимально возможное значение поглощенной энергии получится, когда половина активных молекул перейдет из нижнего состояния в верхнее.

Итак, оптимальная плотность излучения $\rho_{\text{опт}}(\nu)$ определяется равенством

$$\gamma = \tau. \quad (8)$$

Отсюда, учитывая (7) и (1), получим

$$\rho_{\text{опт}}(\nu) = 3\hbar^2(\Delta\nu)^2 / 4\pi |\mu_n^m|^2. \quad (9)$$

При плотности поля $\rho_{\text{опт}}(\nu)$ молекулы пучка поглотят энергию, равную

$$E_{\text{погл}} = 0,43 N_{\text{акт}} \hbar\nu. \quad (10)$$

Следует заметить, что $\rho_{\text{опт}}(\nu)$ для переходов между уровнями с заданными J зависит также от M_J , поэтому в качестве $\rho_{\text{опт}}(\nu)$ следует брать некоторое среднее значение из оптимальных значений для каждой зеэмановской компоненты.

Плотность энергии $\rho(\nu)$ в случае применения молекулярных пучков получается значительно меньшей плотности энергии в обычных радиоспектроскопах, так как в случае пучков получаются более узкие линии. Легко показать, что при малых значениях потока энергии применение супергетеродинного приемника дает несомненное преимущество по чувствительности. Если поток мощности равен P , то минимальное обнаруживаемое изменение мощности на фоне шумов при применении супергетеродинного приемника равно

$$\Delta P = 2 \sqrt{P_{\text{шум}} P}, \quad (11)$$

где $P_{\text{шум}}$ — мощность шумов.

Величина мощности шумов для супергетеродинного приемника с полосой пропускания Δf равна

$$P_{\text{шум}} = FkT\Delta f, \quad (12)$$

где F — шум-фактор приемника.

Рассмотрим различные варианты применения молекулярных пучков для изучения вращательных спектров молекул.

3. Спектроскоп с волноводной поглощающей ячейкой

Пусть электромагнитное излучение распространяется вдоль оси ox , причем возбуждается основная волна (рис. 1).

Оптимальная мощность потока энергии, согласно (9), равна

$$P_{\text{опт}} = \{3\hbar^2 c (\Delta\nu)^2 / 4\pi |\mu_n^m|^2\} bd, \quad (13)$$

где c — скорость света.

Если через такой волновод пропускать пучок молекул параллельно оси ou , то доплеровское расширение спектральных линий будет отсутствовать, так как фазовая скорость распространения основной волны в этом направлении равна бесконечности. Если используется расходящийся пучок молекул, то необходимо, чтобы доплеровское расширение из-за наличия компоненты скорости молекул u_x давало бы доплеровскую ширину линии, меньшую, чем ширина линии, связан-

ная со временем пролета молекулами поля излучения, т. е.

$$v_x < c / \pi v_0 \sqrt{2\pi \ln 2}. \quad (14)$$

Следовательно, допустимый угол разлета молекул пучка будет

$$\operatorname{tg} \alpha < v_x / v = c / \pi v_0 b \sqrt{2\pi \ln 2}. \quad (15)$$

Выражение (15) показывает, что для наблюдения вращательных линий может быть использована только часть молекул, вылетающих из щели источника пучка.

Если в источнике имеется K вертикальных щелей площади a , то через волновод будет пролетать следующее число активных молекул:

$$N_{\text{акт}} = \beta K N_{J\nu} (h\nu / kT), \quad (16)$$

где β есть коэффициент использования молекулярного пучка, определяемый выражением (15) и геометрией установки.

Количество энергии, поглощаемое этими молекулами, согласно (10), равно

$$E = 0,43 \beta K N_{J\nu} (h\nu)^2 / kT. \quad (17)$$

Для того чтобы это поглощение энергии могло быть обнаружено, необходимо, согласно (11), выполнение условия

$$P_{\text{шум}} < E^2 / 4P_{\text{опт}}. \quad (18)$$

Величина $P_{\text{опт}}$ определяется (13).

Рассмотрим в качестве примера возможность наблюдения вращательного перехода $J = 1 \rightarrow J = 2$ молекул CsF. Пусть $K = 200$; $\beta = 0,03$; $a = 10^{-2}$ см²; $b = d = 1$ см; $n = 10^{15}$; $|\mu_{\frac{1}{2}}^1| = \frac{2}{3}\mu_0^2$; $\mu_0 = 7,3 \cdot 10^{-18}$ CGSE; $\nu = 17700$ мгц; $T = 850^\circ\text{C}$, $F = 40$, $\Delta f = 0,1$ гц. Тогда $\Delta\nu = 7$ кгц; $E = 3 \cdot 10^{-12}$ W; $P = 5 \cdot 10^{-8}$ W; $P_{\text{шум}} = 2 \cdot 10^{-22}$ W; $\Delta P_{\text{мин}} = 6 \cdot 10^{-14}$ W.

Таким образом можно ожидать превышения сигнала над шумом в 50 раз.

Описанный здесь спектроскоп расходует в течение одного часа 75 г вещества.

В приведенном выше расчете не учитывалась возможность сортировки молекул по вращательным состояниям. Применение сортировки молекул по состояниям рассматривается ниже, когда в качестве поглощающей ячейки используется объемный резонатор.

4. Спектроскоп с объемным резонатором

Пусть в качестве поглощающей ячейки используется прямоугольный резонатор, в котором возбуждается колебание H_{011} . Если пропускать через такой резонатор молекулярный пучок в направлении оси ox , то доплеровского расширения спектральных линий не будет, так как фазовая скорость распространения электромагнитной волны в этом направлении равна бесконечности.

Если использовать расходящийся пучок, то необходимо, чтобы доплеровская ширина линий из-за наличия компонент скорости v_y и v_z была меньше ширины линий, обусловленной временем пролета молекул через резонатор, т. е.

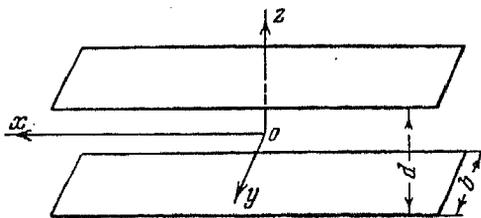


Рис. 1

$$v_r = \sqrt{v_y^2 + v_z^2} < c / \pi r \nu_0 \sqrt{2\pi \ln 2}. \quad (19)$$

Следовательно, допустимый угол разлета пучка определяется условием

$$\operatorname{tg} \alpha < v_r / v = c / \pi \nu_0 r \sqrt{2\pi \ln 2}. \quad (20)$$

При выводе (19) и (20) принято, что фазовая скорость волны в направлении оси ou равна фазовой скорости в направлении оси oz .

Для поддержания оптимальной плотности поля $\rho(v)$ внутри объемного резонатора в резонатор необходимо вводить энергию $P_{\text{опт}}$

$$P_{\text{опт}} = 2\pi \nu \rho(v) b d l / Q = 3h^2 (\Delta\nu)^2 v d b l / 2Q |\mu_n^m|^2, \quad (21)$$

где Q — добротность резонатора.

При выводе (21) считалось, что энергия равномерно распределена по объему резонатора. Как видно из (21), вводимая в резонатор энергия

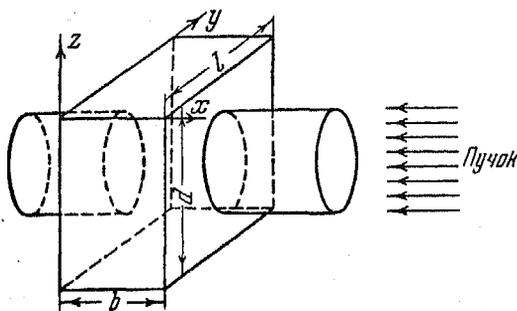


Рис. 2

меньшается по отношению к росту Q . Поэтому для увеличения чувствительности спектроскопа, как это следует из (11), нужно увеличить добротность резонатора. Для получения большой добротности резонатора необходимо устранить потери из-за излучения через отверстия в резонаторе,

пучка молекул. Этого можно достигнуть, используя в

качестве запорных фильтров отрезки цилиндрических волноводов, критическая волна которых меньше длины волны излучения молекул.

Добротность резонатора может быть значительно повышена путем регенерации при помощи лампы бегущей волны. Добротность резонатора также может быть сделана достаточно большой, если охладить резонатор до сверхпроводящего состояния.

Число активных молекул, получаемых от щели при применении сортировки, равно

$$N_{\text{акт}} = \beta N_{J\nu}, \quad (22)$$

где β — коэффициент использования молекул пучка, определяемый соотношением (20) и геометрией установки.

Количество энергии, поглощаемое этими молекулами, согласно (10), равно

$$E_{\text{погл}} = 0,43 \beta N_{J\nu} h\nu. \quad (23)$$

Для того чтобы это поглощение могло быть обнаружено, необходимо, согласно (11),

$$P_{\text{шум}} < E_{\text{погл}}^2 / 4P_{\text{опт}}. \quad (24)$$

Величина $P_{\text{опт}}$ определяется из равенства (21). Величина шумов определяется (12).

Применение сортировки молекул по вращательным состояниям дает возможность изучать не только спектры поглощения молекул, но и спектры излучения молекул, так как из пучка по желанию можно отсортировать молекулы, находящиеся в нижнем или в верхнем состоянии рассматриваемого перехода.

Используя молекулярный пучок, в котором отсутствуют молекулы в нижнем состоянии рассматриваемого перехода, можно сделать «молекулярный генератор». Принцип действия молекулярного генератора состоит в следующем.

Отсортированный молекулярный пучок, в котором отсутствуют молекулы в нижнем состоянии рассматриваемого перехода, пропускается через объемный резонатор. За время пролета молекул в объемном резонаторе часть молекул переходит из верхнего состояния в нижнее, отдавая энергию объемному резонатору. Если мощность потерь внутри резонатора меньше мощности излучения молекул, то наступает самовозбуждение, при котором мощность в резонаторе растет до величины, определяемой эффектом насыщения. Таким образом самовозбуждение наступит, если

$$N_{\text{акт}}h\nu > E_{\text{пот}}, \quad (25)$$

где $E_{\text{пот}}$ — мощность потерь в объемном резонаторе, а именно

$$E_{\text{пот}} = 2\pi\nu E_{\text{зап}}/Q. \quad (26)$$

Принимая, что энергия в объемном резонаторе равномерно распределена по объему резонатора, запишем $E_{\text{зап}}$ в виде

$$E_{\text{зап}} = \rho(\nu) V, \quad (27)$$

где V — объем резонатора.

На основании (25)—(27) получим условия самовозбуждения в виде:

$$N_{\text{акт}} > 3Vh(\Delta\nu)^2/2Q|\mu_n^m|^2. \quad (28)$$

Стационарное состояние генератора определяется эффектом насыщения. Предельная величина мощности, которая может быть получена от такого генератора, равна

$$E_{\text{макс}} = \frac{1}{2} N_{\text{акт}}h\nu. \quad (29)$$

Рассмотрим в качестве примера возможность наблюдения вращательного перехода $J=0 \rightarrow J=1$ молекул CsF. Для получения молекулярного пучка необходима температура 575° K, при которой в нулевом вращательном состоянии ($J=0$) находится 0,00025 часть от полного числа молекул.

При угле раствора пучка в 1° можно получить поток 10^{14} молекул в секунду. Из этих молекул в состоянии $J=0$, $\nu=0$ находится $6 \cdot 10^9$ молекул. Примерно такое же число молекул находится в состоянии $J=1$, $M_J=0$, $\nu=0$. Так как в пучке отсутствуют молекулы в состоянии $J=0$, $\nu=0$, то найденное число молекул является числом активных молекул.

Максимальная энергия, которая может быть излучена в резонатор, равна

$$E_{\text{макс}} = 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ W}. \quad (30)$$

Из формулы (28) найдем добротность резонатора, при которой получается самовозбуждение

$$Q > 3Vh(\Delta\nu)^2/2N_{\text{акт}}|\mu_n^m|^2. \quad (31)$$

Пусть $V = 5 \text{ см}^3$, $(\Delta\nu)^2 = 5 \cdot 10^7 \text{ сек.}^{-2}$, тогда в данном случае

$$Q > 7 \cdot 10^6. \quad (32)$$

Так как такой резонатор сделать практически невозможно, то получить самовозбуждение в нашем случае также невозможно. Однако ввиду того, что плотность пучка в нашем случае далеко не является предельной для длины свободного пробега молекул, равной 1 см, режим самовозбуждения можно осуществить при практически достижимых добротностях, значительно повысив плотность молекулярного пучка.

При легко достижимых добротностях $\sim 5 \cdot 10^3$ и при числе активных молекул $\sim 3 \cdot 10^9$ вращательный переход может быть изучен при помощи индуцированного излучения. Найдем величину мощности, которую необходимо иметь для создания в резонаторе оптимальной плотности энергии для индуцированного излучения молекул. Вследствие того, что $|\mu_n^m| = |\mu_m^n|$, величину $P_{\text{опт}}$ можно получить из (21):

$$P_{\text{опт}} = 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ W.} \quad (33)$$

Согласно (24), при $F = 40$, $\Delta f = 0,1$ гц минимально обнаруживаемое изменение мощности равно

$$\Delta P_{\text{мин}} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ W,} \quad (34)$$

т. е. при указанной плотности пучка получается превышение сигнала над шумом в 7 раз.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 января 1954 г.

Литература

[1] Н. К. Hughes. Phys. Rev., 72, 614, 1947.— [2] В. Гайтлер. Квантовая теория излучения, ГИТТЛ, 1940.