

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

У. Горди *)

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	201
II. Аппаратура и экспериментальная методика	204
А. Волновод и относящиеся к нему детали	204
Б. Источники	208
В. Детектирующие системы	214
Г. Определение чувствительности спектрометра	231
Д. Измерения интенсивности	232
Е. Частотные измерения	235
III. Спектры поглощения газов и паров	240
А. Атомарные спектры	240
Б. Молекулярные спектры	242
1. Инверсионные спектры	242
2. Электронные спектры	243
3. Чисто ротационные спектры	247
4. Сверхтонкая структура	257
5. Форма линий	265
6. Штарк-эффект	270
7. Зееман-эффект	271
В. Определение молекулярных и ядерных свойств	274
IV. Изучение жидкостей и твердых тел с помощью микроволн	289
V. Применение микроволновой спектроскопии	291
А. Стабилизация микроволновых генераторов с помощью спектральных линий	291
Б. Спектральные линии в качестве эталонов частоты	292
В. Качественный и количественный анализ газов	292

I. ВВЕДЕНИЕ

Можно привести большое количество примеров из прошлого, когда какой-либо прибор или область исследования, являвшиеся предметом чистой науки, находили затем применение в практических условиях. Обратное соотношение встречается значительно реже. Выдающимся примером такого рода является техника микрорадиоволн, развивавшаяся почти исключительно в связи с узко-практическими задачами радиолокации и оказывающая в настоящее

*) Walter Gordy, Microwave spectroscopy, Rev. of Mod. Phys. 20 668 (1948). Перевод с английского.

время чрезвычайно ценную помощь науке в её стремлении к дальнейшему расширению границ познания природы.

«Микроволновая спектроскопия», превратившаяся ныне в уже довольно обширную и быстро растущую ветвь чистой физики, почти полностью обязана своим существованием созданию микроволновых радиолокаторов. Насколько нам известно, в довоенной литературе имелась лишь единственная статья, посвящённая микроволновой спектроскопии. Она содержала описание первых опытов Клитона и Уильямса¹, применивших полуоптические методы для обнаружения поглощения аммиака в области длин волн около 1,25 см. Однако за последние годы появилось не менее сотни исследований по спектроскопии в микрорадиоволновой области и сейчас представляется вполне своевременным опубликование обзорной статьи по этому вопросу.

Целесообразно начать такой обзор со сравнения или противопоставления оптической и микроволновой спектроскопии. Хотя с помощью обоих методов мы получаем информацию одного и того же типа, поскольку оба они служат для измерения квантованных изменений энергии в атомах и молекулах, однако и экспериментальные приёмы, и аппаратура, применяемая в каждом из них, совершенно различны. Кроме того, области электромагнитного спектра, которые могут быть эффективно исследуемы каждым из этих методов, не перекрываются друг другом.

Хотя электронные приборы и раньше применялись в оптической спектроскопии в качестве таких вспомогательных средств, как автоматические рекордеры, микрофотометры и т. п., основные составные части спектрографа оставались оптическими по своей природе вплоть до появления «микроволновой спектроскопии». В микроволновой спектроскопии диспергирующий элемент—призма или решётка,—являющийся сердцем оптического спектрографа, становится излишним. Это устранение диспергирующего элемента оказывается возможным в результате применения такого принципиально отличного источника излучения, каким является управляемый электронный генератор. Такой генератор создаёт существенно монохроматическое излучение с неизменной фазой, позволяя применить электрически настроенный приёмник или детектор.

Благодаря управляемому источнику и настроенному детектору микроволновый спектрограф является инструментом исключительно высокой чувствительности и разрешающей способности. Его разрешающая способность по порядку величины в 100 000 раз выше разрешающей способности лучшего инфракрасного спектрометра с решёткой. Измерения длин волн или частот также выполняются электронным путём и в настоящее время делаются с точностью до седьмого знака. Индикатором обычно служит электронный прибор, а именно катодный осциллограф. Применяя метод модуляции частоты источника и соответственно синхронизи-

руя развёртку осциллографа, можно получать на экране последнего визуальное изображение спектральных линий.

Поскольку области микроволновой и оптической спектроскопии не перекрываются, то оба метода не конкурируют, а скорее дополняют друг друга. Микроволновая спектроскопия может применяться для изучения тяжёлых молекул, которые не удаётся достаточно эффективно исследовать с помощью оптической методики. Она может быть применена со значительно большим успехом, чем оптические методы, для изучения ядерных эффектов в молекулярных спектрах. Действительно, в силу своей исключительной разрешающей способности микроволновая спектроскопия обещает стать одним из наиболее мощных методов для изучения ядерных спинов и ядерных квадрупольных моментов.

Опыты Клитона и Уильямса 1934 г. представляют интерес не только потому, что они являются первыми спектральными измерениями в микроволновой области, но и потому, что эта первая спектральная работа на стыке между оптическим и радиочастотным участками электромагнитного спектра была сделана с помощью гибридного спектроскопа, в котором существенным образом были использованы как оптический, так и электронный методы. Источником являлся электронный прибор, а именно магнетрон с разрезным анодом, который Клитон и Уильямс сконструировали путём пропорционального уменьшения 9-сантиметровой модели, предоставленной фирмой Вестингауз. Они могли получать излучение с длиной волны до 1 см, что в то время являлось нижним пределом длин волн, генерируемых с помощью электронных приборов. Их лампы были настраиваемыми в пределах около 30%. Авторы пользовались четырьмя лампами для получения инверсионного спектра аммиака при атмосферном давлении в области длин волн от 1,06 до 3,8 см. Коллиматорная система состояла из параболического зеркала, и хотя излучение было существенно монохроматическим, для измерения длин волн применялась решётка-эшелетт. Не употреблялось никакого электрического усиления; сигналы после детектирования с помощью кристаллической пары пирит — фосфористая бронза направлялись прямо на чувствительный гальванометр. Поглощающая ячейка, с которой работали авторы, была, вероятно, единственной в своём роде при спектральных измерениях: она представляла собой просто мешок из прорезиненной материи.

Несмотря на обнадеживающее начало, дальнейших успешных шагов в микроволновой спектроскопии не было сделано вплоть до последних лет.

Хотя границы микроволнового диапазона не вполне отчётливы, его можно определить как часть электромагнитного спектра, лежащую между областью наиболее длинных волн инфракрасного участка, где должны применяться ещё оптические методы, и областью, где становятся эффективными обычные электронные лампы и высокочастотная

радиоаппаратура. Это область, в которой оказываются эффективными и удобными по размерам объёмные генераторы, объёмные волномеры и волноводы. С такой типично микроволновой аппаратурой в настоящее время можно проводить спектральные измерения в пределах длин волн примерно от 3 мм до 20 см. Поскольку линии поглощения молекул в общем преобладают и сильнее выражены в области более коротких волн, миллиметровый диапазон, вероятно, наиболее интересен для микроволновой спектроскопии. Спектральные измерения в миллиметровом диапазоне были осуществлены Берингером²; он пользовался второй гармоникой сантиметровых генераторов для измерения поглощения кислорода в области длин волн от 4,8 до 6,1 мм. Нами³ диапазон измерений был расширен от 6 мм до сантиметровой области в одну сторону и до 3 мм в другую сторону.

II. АППАРАТУРА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Несмотря на новизну этой области физики, в микроволновой спектроскопии находит себе применение весьма широкий круг дисциплин, технических приёмов и аппаратуры. В обзорной статье невозможно дать сколько-нибудь полное рассмотрение всех относящихся сюда вопросов. К счастью, «Выпуски» лаборатории излучения Массачусетского технологического института⁴, которые издаются в настоящее время, а также некоторые другие недавно вышедшие книги⁵ и статьи⁵ образуют вместе весьма полный и стоящий на современном уровне источник информации по теории микроволн и вопросам микроволновой техники и аппаратуры, так что включение в обзор всех деталей становится необязательным. Нашей задачей будет описать приспособление и видоизменение микроволновой радиолокационной аппаратуры для целей микроволновой спектроскопии, показать характер необходимых сведений в этой области, а также указать источники, где эти сведения можно почерпнуть.

А. ВОЛНОВОД И ОТНОСЯЩИЕСЯ К НЕМУ ДЕТАЛИ

Волновод. В микроволновой спектроскопии употребляется обычный прямоугольный волновод. Для перекрытия диапазона, указанного выше, требуется несколько размеров. Верхний предел длин волн для прямоугольного волновода данных размеров определяется по формуле для критической длины волны как функции поперечных размеров волновода a и b :

$$\lambda_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}}. \quad (1)$$

Эта формула справедлива как для поперечно-электрического (TE), так и для поперечно-магнитного (TM) колебания; m и n суть числа,

обозначающие частные колебания. Таким образом, для самого низкого колебания TE_{01} критическая длина волны равна $\lambda_c = 2b$, т. е. удвоенному большему измерению волновода. Та же формула применяется для выбора a и b с целью обрезать высшие типы колебаний, и, таким образом, она определяет полосу пропускания волновода

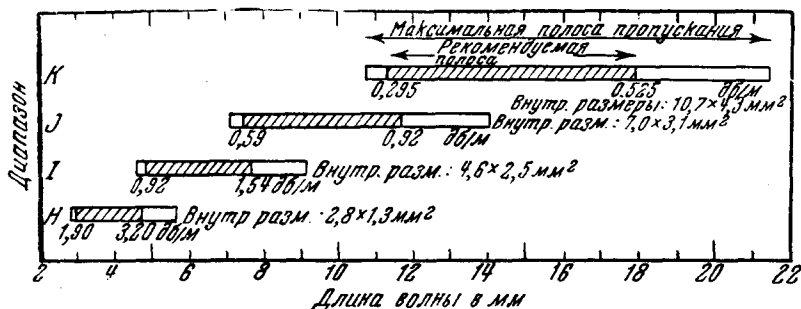


Рис. 1. Размеры волноводов для миллиметровой области и потери в них (серебряный волновод) H, I, J, K — обозначения диапазонов.

для распространения основной волны. На рис. 1 даны размеры волноводов, соответствующие различным участкам миллиметрового диапазона, вместе с указанием потерь для рекомендуемых верхней и нижней границ каждого участка. Следуя установившейся терминологии для сантиметровых волн, удобно обозначить миллиметровые полосы частот, перекрываемые с помощью волноводов различных размеров, индексами H, I, J и т. д. Секции волноводов изображены на рис. 2.

Ослабление основного колебания TE_{01} в прямоугольном серебряном волноводе, выраженное в зависимости от его поперечных размеров a и b и от длины волны λ (все величины в см), дается формулой

$$\alpha_c = 0,142b^{-\frac{3}{2}} \frac{\frac{b}{2a} \left(\frac{2b}{\lambda} \right)^3 + 1}{\sqrt{\left(\frac{2b}{\lambda} \right)^3 - \frac{2b}{\lambda}}} \quad (\text{дб на метр}). \quad (2)$$

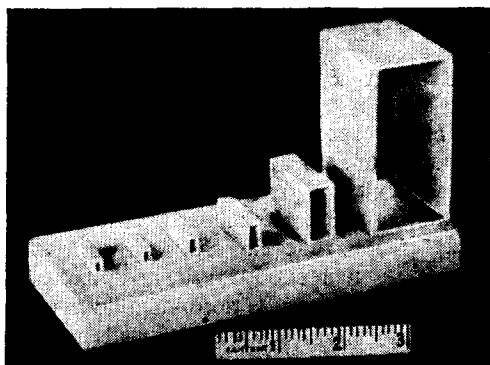


Рис. 2. Слева направо: секции волноводов для H-, I-, J-, K-, X- и S-диапазонов. Внизу показана шкала в сантиметрах.

Для золочёного волновода эти величины должны быть помножены на 1,23, для медного — на 1,03 и для латунного — на 2,08.

Ячейки. Как и большинство деталей микроволновой аппаратуры, поглощающие ячейки могут быть и бывают различных видов. Большей частью используются секции прямоугольного волновода с тонкими слюдяными окошками для обеспечения воздухонепроницаемости ячеек. Поскольку

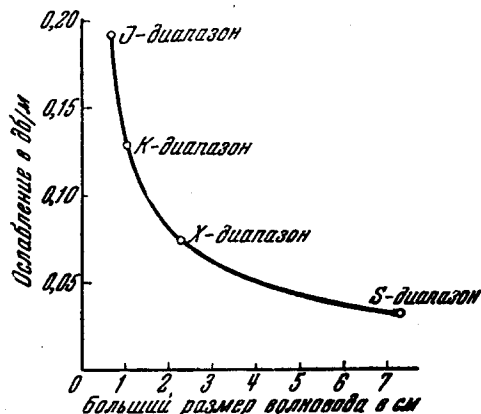


Рис. 3. Экспериментально измеренные для волны в 5 мм потери в прямоугольных волноводах различных размеров. Волноводы для J- и K-диапазонов — серебряные, для X- и S-диапазонов — бронзовые.

в поглощающей ячейке отсутствуют элементы связи, Т-образные соединения, щели и т. п., возможно использование волноводов увеличенных размеров без возбуждения нежелательных типов колебаний. В частности, это целесообразно для области миллиметровых волн, где волновод вследствие малых размеров, необходимых для подавления высших колебаний, сильно ослабляет основную волну. На рис. 3 представлены потери для 5-мм волны в волноводах различных размеров по измерениям А. Г. Смита в нашей лаборатории.

Нами весьма успешно применялся в качестве поглощающей ячейки для области длин волн от 3 до 5 мм волновод $7,68 \times 3,81$ см² S-диапазона. Потери были очень малы даже для наиболее коротких волн, а наличие отражений не создавало каких-либо особых неприятностей. В других диапазонах ячейки увеличенных размеров целесообразны для избежания эффекта насыщения молекул излучением. С помощью постепенно суживающейся секции можно присоединить сверхгабаритный волновод к малому волноводу без неприятных отражений. Поглощение газа, находящегося в волноводной ячейке, в λ_g/λ раз больше чем газа, находящегося в свободном пространстве, при одинаковой длине пути луча. λ здесь означает длину волны в свободном пространстве, а λ_g — длину волны в волноводе; последняя определяется формулой

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2}}, \quad (3)$$

где λ_c есть критическая длина волны, даваемая выражением (1).

Часто в качестве поглощающих ячеек используются также объёмные резонаторы. Можно показать, что эффективная поглощающая длина объёмного резонатора равна по порядку величины $\frac{\lambda^3}{\pi\lambda_g} Q_L$. (Q_L здесь означает добротность нагружённого резонатора.) В случае резонатора с высокой добротностью это эквивалентно очень длинной ячейке. Объёмные резонаторы особенно удобны для изучения Зееман-эффекта, так как легко удаётся приложить магнитное поле. Желательно применять их также в случае исследования инертных газов, ибо можно воспользоваться резонаторами малого объёма.

Могут применяться также незамкнутые ячейки или исследование газа в свободном пространстве. В случае миллиметровых волн широкополосные рупоры для фокусировки и приёма излучения получаются достаточно удобных размеров.

Для модуляции линий электрическим полем можно с успехом применить полузамкнутую ячейку. Рупор, рассчитанный для фокусировки излучения только в одном измерении, питает энергией через небольшой зазор или дроссельное соединение плоскую волноводную ячейку, открытую по сторонам. Ячейка затем питает второй рупор, соединённый с приёмником. Чтобы поместить длинную ячейку такого типа в короткий резервуар (с целью удобства откачки) можно использовать конструкцию в виде лабиринта или же, по предложению У. В. Смита, можно свернуть ячейку в компактную спираль. Ввиду того, что противоположные пластины плоского волновода не находятся в электрическом контакте, между этими пластинами можно приложить электрическое поле. Следует ожидать, что с такой системой получатся меньшие потери и более однородное поле, чем при помощи обычного метода металлической ленты, натянутой на диэлектрических изоляторах посредине прямоугольного волновода. Метод позволяет рассредоточить энергию в ячейке, уменьшая тем самым молекулярное насыщение, несмотря на тесное расположение электродов друг возле друга; при этом для модуляции не потребуется источник высокого напряжения.

Другие детали волновода. Другие необходимые детали волновода, вроде дроссельных или фланцевых соединений, держателей кристаллов, направленных ответвителей, Т-образных соединений и аттенуаторов обычно бывают более узкополосными, чем сам волновод. Вследствие этого для перекрытия рабочего микроволнового диапазона необходимо значительное число однотипных деталей разных размеров. Описание и подробности расчёта этих деталей для некоторых диапазонов длин волн выше 1 см можно найти в других местах^{4,5}. Обычно для миллиметровой области может быть сделан пересчёт. Но с уменьшением длины волны возрастают требования к точности изготовления этих деталей. В связи с этим часто бывает необходимо изменять расчёты. Зачастую в миллиметровом диапазоне много легче сделать хорошее контактное соединение, чем удовлетворительное

дроссельное соединение. В случае круглого волновода и цилиндрического резонатора следует стремиться к использованию колебания TE_{01} . Это колебание обладает тем, единственным в своём роде, свойством, что его затухание фактически уменьшается с повышением частоты. Подробности относительно некоторых существенных деталей применительно к миллиметровому диапазону будут даны в следующих разделах (рис. 4—7).

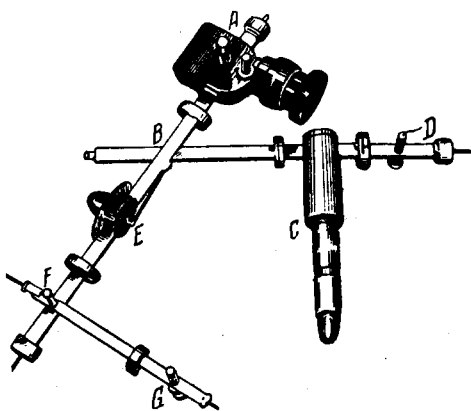


Рис. 4. Некоторые детали микроволновой аппаратуры:

A — генератор для J-диапазона, B — направленный ответвитель, C — волномер, D — кристаллический детектор, E — аттенуатор (все детали для J-диапазона), F — кристаллический преобразователь для J-, I- и H-диапазонов, G — кристаллический детектор для H-диапазона.

Б. ИСТОЧНИКИ

Клистроны и питание к ним. Наиболее распространённым источником излучения является генератор с отражательным клистроном. Хотя эта лампа появилась сравнительно недавно⁶, она в настоящее время хорошо знакома большинству физиков. Существует большое число типов

этой лампы, отличающихся друг от друга конструктивными де-

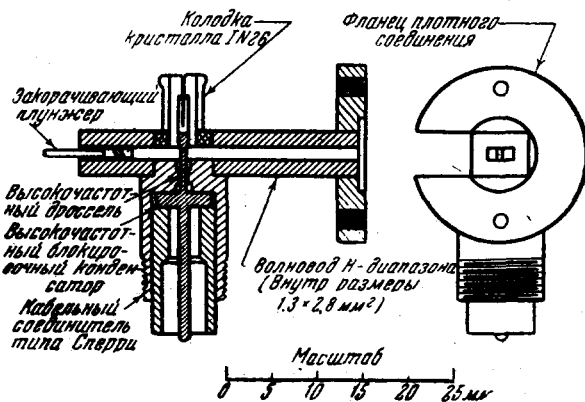


Рис. 5. Детали держателя кристалла для H-диапазона²⁵.

талями, например лампы оксфордские, шеферд-пирские, лампы Неера, Мак-Нелли и др. Они различаются в таких деталях, как

расположение резонатора (внутреннее или внешнее) и способ его настройки. Однако все они работают по одному и тому же принципу модуляции скорости электронного пучка и наличия дрейфового пространства, в котором модулированные по скорости электроны группируются, затем отражаются рефлектором и направляются обратно через ту же резонансную полость в такой фазе, когда они отдают свою энергию осциллирующему полю резонатора. Отражательный клистрон, имеющий только одну полость, значительно легче настраивается, чем прежние модели с отдельными резонаторами для группирования электронов и для генерации энергии. Двухполостный клистрон успешно применялся в качестве умножителя частоты при измерении частот линий поглощения. В этом случае, однако, не появлялось необходимости в перестройке клистрона после того, как он уже настроен на желаемую частоту.

Некоторые черты клистрона делают его особенно подходящим источником излучения для спектроскопии. Хотя он генерирует относительно небольшие мощности, всего несколько милливатт, в сравнении с несколькими мегаваттами пиковой мощности, отдаваемой отдельными магнетронами, это не является особым недостатком ввиду существования у молекул эффекта насыщения, а также в связи с тем, что весьма чувствительные кристаллы, широко применяемые в качестве детекторов, не могут детектировать больших мощностей. В дополнение к достоинствам простоты и лёгкости работы с ним клистрон может быть хорошо стабилизирован по методу Паунда⁷ с помощью внешнего резонатора и таким образом может обеспечить исключительно высокую разрешающую способность. Частота этого стабилизированного монохроматического источника может быть легко изменяема путём подбора стабилизирующего резонатора. Вероятно, наиболее существенной для спектроскопии чертой клистрона является лёгкость, с которой эту лампу можно электрически модулировать по частоте в любых желаемых пределах, от нескольких килогерц до тридцати или сорока меггерц, просто с помощью наложения переменного потенциала на отражатель. Когда применяется метод «качания частоты», генератор не нуждается в стабилизации для получения высокой разрешающей способности, или, иными словами, для получения высокой точности измерений частот линий поглощения, поскольку в этом случае возможно наложение визуальных марок на изображения абсорбционных линий на экране осциллографа. Эти марки могут быть получены путём возбуждения биений между частотно-модулированным источником и посторонней монохроматической частотой, используемой в качестве эталона. Более удобным, но менее точным, является наложение на исследуемую линию «линии поглощения» объёмного волномера.

В настоящее время можно иметь клистронные генераторы с перекрытием микроволнового диапазона примерно от 5,7 мм до 1,6 см и от 2,7 см до ~ 16 см. Первая область — одна из наиболее интересных для молекулярной абсорбционной спектроскопии. Компания

Рейтеон изготавливает серию клистронных ламп для полного перекрытия диапазона 0,57—1,6 см. В таблице I приведены соответствующие характеристики этих ламп. Характеристики других клистронных генераторов для области выше 1 см можно найти в литературе⁸.

Таблица I

Характеристики клистронных ламп Рейтеон

Тип	Рабочее напряжение резонатора, в вольтах	Рабочая мощность на выходе, в ваттах	Перекрыаемый диапазон длин волн, в сантиметрах	Размеры волноводного выхода, в сантиметрах
RK — 2K33	1800	40	1,1—1,6	1,168×0,533 внутр. разм. 1,270×0,635 внешн. »
QK — 140B	2200—2500	18	0,96—1,14	0,711×0,356 внутр. » 0,813×0,457 внешн. »
QK — 140A	2200—2500	18	0,85—1,0	0,711×0,356 внутр. » 0,813×0,457 внешн. »
QK — 141	2200—2500	10	0,80—0,90	0,711×0,356 внутр. » 0,813×0,457 внешн. »
QK — 142	2500—3600	5	0,74—0,85	0,711×0,356 внутр. » 0,813×0,457 внешн. »
QK — 226	2500—3600	~5	0,68—0,80	0,569×0,284 внутр. » 0,625×0,386 внешн. »
QK — 227	2500—3600	~5	0,57—0,70	0,569×0,284 внутр. » 0,625×0,386 внешн. »

На рис. 6 изображена принципиальная схема источника питания, сконструированного для ламп Рейтеон У. Беннетом. Это выпрямитель с электронной стабилизацией, рассчитанный специально для ламп миллиметрового диапазона. Он может быть легко приспособлен для работы с лампами диапазона от 1 до 2 см. Модулирующее напряжение не предусмотрено в этой схеме источника питания, но оно может быть без труда наложено на потенциал отражателя от внешнего источника.

Модулирующее напряжение существенно зависит от характера производимых измерений. Так, при измерениях по методу незатухающих волн лампа обычно модулируется прямоугольными импульсами. При методе качания частоты применяются пилообразные импульсы.

Часто используется двойная модуляция, при которой высокочастотные синусоидальные колебания накладываются на медленные пилообразные колебания, служащие для того, чтобы, соответственно с их формой, периодически изменять частоту лампы. Можно воспользоваться, после небольшого усиления, пилообразными импульсами от того же осциллографа, на котором ведется наблюдение. Обычно при этом способе не требуется никакой стабилизации. Для синусоидальной

модуляции на высоких частотах пригодны коммерческие высокочастотные генераторы. Прямоугольные импульсы можно получать от обычного мультивибратора.

Кристаллические генераторы на гармониках. Для области длин волн около 5 мм в настоящее время неприменимы никакие клистронные генераторы. В качестве источников энергии для перекрытия диапазона от 3 до 7 мм были успешно использованы³ кристаллические умножители, работающие на второй гармонике ламп Рейтеон, приведённых в таблице I. На рис. 7 показана детали-

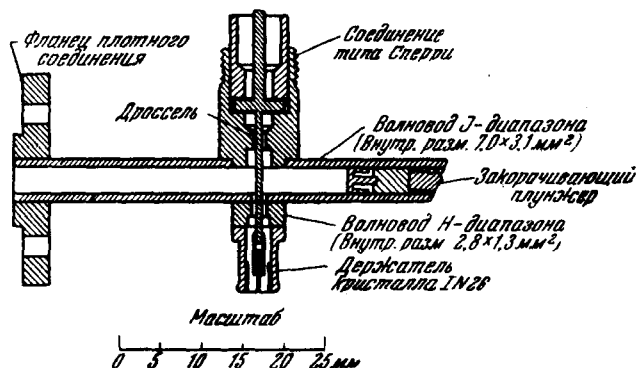


Рис. 7. Детали гармонического преобразователя для J-, I- и H-диапазонов²⁵.

зированная схема конвертера, применявшегося в диапазоне от 3 до 5 мм. Ранняя работа Берингера² с кислородом в 5-миллиметровой области была сделана на кристаллическом генераторе с удвоенной частотой, возбуждаемом от 1-сантиметрового клистронного генератора.

К сожалению, никаких точных измерений для выяснения эффективности генераторов на гармониках в области миллиметровых волн не имеется. Это, конечно, объясняется тем, что до настоящего времени ещё не разработаны приборы для абсолютных измерений мощности, в миллиметровой области. От ламп, работающих на волне 6,4 см, удавалось получать⁹ колебательную мощность в области 3,2 см, причём последняя была на 11—14 дБ ниже мощности на входе (волна 6,4 см). Можно было бы надеяться получить от генератора K-диапазона вторую гармонику, которая была бы на 20—25 дБ слабее основной частоты. Так как с клистроном K-диапазона легко можно иметь мощность на выходе до 20 мвт, то, таким образом, возможно получить в области 5—7 мм колебательную мощность порядка 150 мквт. Эта мощность достаточна для работы спектрометра с видеоприёмником*) и находится на пределе мощности, требуемой от местного гете-

*) Термин «видеоприёмник» означает соединение кристаллического детектора непосредственно с видеоусилителем, т. е. широкополосным усилителем с полосой примерно от 0,1 до 4 Мгц. (Прим. перев.)

родина для работы супергетеродинного приёмника, при условии отсутствия слишком больших потерь преобразования. Для диапазона от 5,7 до 10 мм существуют клистроны с мощностью на выходе до 5 мвт. Делая оптимистическое предположение, что мы имеем возможность получать от них вторую гармонику, мощность которой только на 25 db ниже мощности основного колебания, можно надеяться иметь для спектроскопии в области от 3 до 5 мм мощность около 15 мквт. Это как раз то, что необходимо для работы видеоприёмника или вакуумной термодпары, но в супергетеродинном приёмнике потери преобразования оказываются слишком большими. С кристаллами 1N26, как в качестве умножителя частоты, так и детектора, предельная чувствительность спектрометра при длине волны 3,4 мм получается порядка $3 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹.

Были получены данные¹⁰, указывающие, что сварные германиевые кристаллы, разработанные Г. К. Нортсом¹¹, значительно превосходят кремниевые кристаллы для целей генерации как второй, так и третьей гармоник.

Магнетроны. Уже было указано на применение магнетронов с разрезным анодом в ранней работе Клитона и Уильямса. Позднее магнетроны были использованы для измерения поглощения водяного пара в области К-диапазона¹².

Теоретически чувствительность спектрометра возрастает с мощностью источника, и более высокие мощности, даваемые магнетронами, заставляют предполагать, что они должны быть лучше, чем клистроны, в качестве источников. Однако существуют факторы, препятствующие реализации этого преимущества.

Возможно, что наиболее серьёзным из них является эффект насыщения¹³, который лимитирует энергию, могущую быть поглощённой газом при низком давлении. Можно, конечно, рассеивать энергию по большому объёму газа путём применения сверхгабаритных волноводов, больших объёмных резонаторов или методов работы в свободном пространстве. Но при этом возрастают и экспериментальные трудности.

Кроме того, большая часть чувствительных микроволновых детекторов неспособна выдерживать мощности, даваемые магнетронами. Можно было бы пользоваться балансом по высокой частоте для понижения энергии, падающей на детектор, но при этом снова возрастают экспериментальные трудности. Хотя некоторые типы магнетронов могут настраиваться, но, в общем, они в этом отношении менее удобны, чем клистроны.

По этим причинам магнетроны ещё не получили широкого распространения в микроволновой спектроскопии. Они могут найти своё применение в будущем, когда будут разработаны более практичные способы преодоления отмеченных трудностей.

В самой короткой миллиметровой области, где генерация энергии затруднена, магнетроны могут оказаться наиболее пригодными источниками.

Том VI «Выпусков» лаборатории излучения⁴ и другие издания¹⁴ содержат подробную и современную информацию обо всех различных типах магнетронов.

В. ДЕТЕКТИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Супергетеродинные приёмники. При определении шумового фактора приёмника уровень шумов обычно относят к расчётной мощности джонсоновского шума, $kT\Delta f$. Предполагая, что сигнал минимальной мощности $P_{\min}$, который ещё может быть обнаружен, создаёт на выходе напряжение, как раз равное напряжению всех шумов, будем иметь:

$$P_{\min} = F_r kT\Delta f. \quad (4)$$

Здесь F_r — шумовой фактор приёмника, включая потери преобразования и шум детектора, а также шум, создаваемый усилителем, k — Больцмановская постоянная, T — абсолютная температура и Δf — эффективная полоса частот шума приёмника. Назначение приёмника в микроволновой спектроскопии несколько отлично от назначения локационного приёмника, поскольку от приёмника в микроволновой спектроскопии не требуется обнаружения малых величин энергии сигнала, а скорее необходимо обнаружение малых вариаций, или ослаблений, на фоне относительно большой энергии сигнала. Можно, однако, применить баланс по высокой частоте, чтобы привести к нулю энергию в области линии поглощения и таким образом заставить спектральную линию проявиться в виде небольшой несбалансированной мощности $(\Delta P)'$. Легко показать, что

$$(\Delta P)' \approx \frac{(\Delta P)^2}{4 P_i e^{-\alpha_c l}}, \quad (5)$$

где ΔP — мощность, поглощаемая газом, P_i — мощность на входе ячейки, l — эквивалентная длина ячейки, и α_c — коэффициент ослабления ячейки. Когда входное полное сопротивление приёмника связано с источником, как в случае микроволновой спектроскопии, то к наличной мощности шума добавляется величина $F_s kT\Delta f$ (где F_s есть шумовой фактор источника), так что

$$(\Delta P)'_{\min} = F_r kT\Delta f + F_s kT\Delta f = F kT\Delta f, \quad (6)$$

где F есть уже полный шумовой фактор спектрометра. Комбинируя (5) и (6), получаем:

$$(\Delta P)_{\min} = \sqrt{4 F k \Delta f P_i e^{-\alpha_c l}}, \quad (7)$$

где $(\Delta P)'_{\min}$ выражает минимальную обнаруживаемую несбалансированную мощность, а $(\Delta P)_{\min}$ — величину минимально обнаруживаемого поглощения энергии газом.

Для того чтобы получить оптимальную длину ячейки и минимальный обнаруживаемый коэффициент поглощения газа с приёмником этого типа, следует увеличивать обнаруживаемую энергию $(\Delta P)'$, а не поглощаемую энергию (ΔP) , как это неправильно делал Гершбергер¹⁵. Мы имеем:

$$(\Delta P)' = \frac{1}{4} P_i e^{-\alpha_c l} (1 - e^{-\alpha_g l})^2 \approx \frac{1}{4} P_i e^{-\alpha_c l} (\alpha_g l)^2. \quad (8)$$

Приравнявая $\frac{\partial (\Delta P)'}{\partial l}$ нулю, находим:

$$l_{\text{опт}} = \frac{2}{\alpha_c}, \quad (9)$$

что вместе с (8) даёт:

$$(\Delta P)'_{\text{макс}} = P_i \left(\frac{\alpha_g}{e \alpha_c} \right)^2. \quad (10)$$

Подставляя эту величину в (6), получаем

$$(\alpha_g)_{\text{мин}} = e \alpha_c \sqrt{\frac{F k l \Delta f}{P_i}} \quad (11)$$

в качестве минимального обнаруживаемого коэффициента поглощения газа.

Хотя в приведённом анализе предполагалось наличие баланса по высокой частоте, совершенно те же результаты получаются для приёмника, в котором применяется линейное детектирование без баланса по высокой частоте. Детектирование в обычном супергетеродинном приёмнике линейно. Точно так же детектирование в кристаллическом видеоприёмнике в случае приёма сильных сигналов приблизительно линейно. Мы имеем для них:

$$V_0 = G V_s, \quad (12)$$

где V_0 есть напряжение на выходе, V_s — среднеквадратичное напряжение сигнала, а G — константа, включающая коэффициент усиления усилителя и выигрыш (или потери) при преобразовании в детекторе. Для малого изменения V_s

$$\Delta V_0 = G \Delta V_s. \quad (13)$$

Напряжение шума на выходе приёмника N_0 равно

$$N_0 = G \sqrt{4 F k T R \Delta f}, \quad (14)$$

где F — снова полный шумовой фактор, а R — полное сопротивление входа. Чтобы получить обычный критерий обнаруживаемости, мы приравняем друг другу ΔV_0 и N_0 . Объединяя (13) и (14), получаем:

$$(\Delta V_s)_{\text{мин}} = \sqrt{4 F k T R \Delta f}. \quad (15)$$

Легко показать, что

$$\Delta V_s = \frac{R (\Delta P)}{2V_s} = \sqrt{\frac{R}{4P}} \cdot \Delta P, \quad (16)$$

что вместе с (15) даёт:

$$(\Delta P)_{\min} = \sqrt{16 F k T \Delta f P} = \sqrt{16 F k T \Delta f P_i} e^{-\alpha_c l}. \quad (17)$$

Это выражение совпадает, если не считать множителя 2, с выражением (7), полученным для случая баланса по высокой частоте. Оптимальная длина ячейки снова равна $\frac{1}{2\alpha_c}$ и

$$(\alpha_g)_{\min} = 2 \alpha_c e \sqrt{\frac{F k T \Delta f}{P_i}}. \quad (18)$$

Этот результат показывает, что нет заметного выигрыша в применении баланса по высокой частоте, пока предполагается независимость полного шумового фактора от принимаемой энергии. Такое предположение не соответствует действительности, исключая случай относительно слабых сигналов, поэтому баланс по высокой частоте будет давать преимущество при наличии источников высокой мощности, если при этом применяются ячейки достаточно большого объема для предупреждения молекулярного насыщения.

Хотя Гершбергер¹⁵ был первым, определившим минимальный обнаруживаемый коэффициент поглощения, его результаты являются неправильными по порядку величины вследствие того, что он приравнивал поглощаемую мощность $(\Delta P)_{\min}$ к $F k T \Delta f$. Таунс и Гешвинд¹⁶ указали на эту ошибку и с помощью несколько иного метода получили результаты, в существенном совпадающие с изложенными выше. Эти авторы берут в качестве исходного уровня напряжения шума $\sqrt{2 k T \Delta f}$, а не $\sqrt{4 k T \Delta f}$. Они предполагают, что газ впускается и выпускается из ячейки с постоянной частотой, и используют то положение, что амплитудно-модулированное колебание эквивалентно немодулированному несущему с боковыми полосами, в которых и заключена энергия сигнала.

Оценка ожидаемых качеств спектрографа с гетеродинным приёмником может быть сделана в предположении наиболее легко реализуемых значений параметров: $\alpha_c = 5 \cdot 10^{-4}$ непер на см, $P_i = 10^{-5}$ вт, $f = 300$ гц, $F = 40$ (или 16 дб). Для этих данных:

$$l_{\text{опт}} = 40 \text{ м}$$

и

$$(\alpha_g)_{\min} = 6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{непер}}{\text{см}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}.$$

В области K -диапазона можно иметь значительно больше, чем 10^{-5} вт. Здесь предположено, что применяется волновод K -диапазона и что газ исследуется при таком низком давлении, когда мощности более 10^{-5} вт оказываются неэффективными вследствие молекулярного насыщения. Также предполагается, что выбрана такая полоса пропускания, которая позволяет применить удобную скорость развёртки осциллографа. Чтобы получить оценку вероятных пределов обнаружения, полезно предположить идеализированные значения параметров: $P_i = 5 \cdot 10^{-3}$ вт, $\Delta f = 30$ гц, $F = 2$, $\alpha_c = 10^{-4}$ непер/см. Тогда

$$l_{\text{опт}} = 100 \text{ м}$$

и

$$(\alpha_g)_{\text{мин}} = 3,8 \cdot 10^{-12} \frac{\text{непер}}{\text{см}} = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-1}.$$

Исходя из предположенной мощности, целесообразно применить баланс по высокой частоте для предупреждения чрезмерных шумов в кристалле и ячейку большого объема для предупреждения молекулярного насыщения. В этих оценках пренебрегается потерями, обусловленными такими факторами, как окно выходной ячейки, несогласованность полных сопротивлений и т. д. Ложные сигналы, обусловленные рассогласованием по высокой частоте, могут быть исключены методом, который будет описан ниже, однако не без заметных потерь.

Супергетеродинный приёмник несколько более сложен, чем другие приёмники, пригодные для эффективного использования. В условиях, когда применяются отдельные клистроны для источника и местного гетеродина, необходима некоторая форма автоматической регулировки частоты для сохранения настройки генераторов, особенно если применяется метод «качания частоты». Схемы автоматической регулировки частоты¹⁷, используемые в микроволновых радиолокаторах, осуществимы при медленных скоростях развёртки.

Л. К. Левитт указал нам на возможность применения одного и того же генератора в качестве источника и местного гетеродина, в результате чего не потребуются никакой автоматической регулировки частоты. Способ можно осуществить, предоставив некоторой части энергии источника отразиться от кристалла, модулированного генератором промежуточной частоты. Получатся боковые полосы, обладающие частотами

$$\nu_s + \nu_{if} \text{ и } \nu_s - \nu_{if},$$

где ν_s — частота источника, а ν_{if} — частота указанного генератора. Одна из этих боковых частот может быть затем использована в качестве источника энергии для абсорбционной ячейки, в то время как часть энергии генератора частоты ν_s , которая не идёт через ячейку, используется для питания местного гетеродина. Этот способ стабилизации генераторов с помощью кристаллов применялся Паундом¹⁸.

Используя кристалл 1N23В для X -диапазона, Паунд¹⁹ получил в этом способе преобразования частоты потери преобразования $L = 6$ дб. Представляется вероятным, что аналогичный местный гетеродин может быть получен тем же способом и в случае работы в области K -диапазона и, возможно, также J -диапазона.

Как будет показано ниже, громадное превосходство в чувствительности супергетеродинного приёмника в радиолокаторе над простым видеоприёмником, работающим с квадратичным детектором, не сохраняется в микроволновой спектроскопии, где должны быть обнаруживаемы не малые импульсы энергии, а малые её изменения. По этой причине, а также вследствие сложности супергетеродинного приёмника, которая делает его слишком медленным при отыскании линий, он не нашёл ещё широкого применения в микроволновой спектроскопии.

Кристаллические видеоприёмники. Простой, быстрый и достаточно чувствительный микроволновый спектрограф может быть получен с помощью метода «качания частоты» и кристаллического видеоприёмника. В этом приёмнике кристаллический детектор монтируется в держателе волновода и должен быть согласован с микроволновой линией. Кристалл непосредственно связывается с видеоусилителем. В действительности применяются очень узкополосные усилители звукового канала, но мы здесь сохраняем термин «видеоприёмник».

Шум, возникающий в кристалле в отсутствие постоянной слагающей тока и высокочастотного возбуждения, превышающего $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ вт, является почти целиком джонсоновским. Напряжение шума N_0 от кристалла на выходе видеоприёмника, работающего в квадратичной области, может поэтому быть выражено в виде²⁰

$$N_0 \approx G \sqrt{4 k T (R + R_A) \Delta f}, \quad (19)$$

где R — сопротивление кристалла на видеочастоте, а R_A — такое сопротивление, которое, будучи присоединено последовательно с кристаллом, давало бы шум, эквивалентный шуму, создаваемому усилителем. Обычно R_A бывает ≈ 1000 ом. В квадратичной области напряжение V_d , детектируемое кристаллом, равно

$$V_d = S V_s^2, \quad (20)$$

где S представляет чувствительность детектора, а V_s — среднее квадратичное напряжение на входе. Выходное напряжение приёмника равно

$$V_0 = G S V_s^2, \quad (21)$$

и для малых изменений P

$$\Delta V_0 \approx G S \cdot 2 V_s \Delta V_s \approx G S \cdot R \Delta P, \quad (22)$$

так как G (коэффициент усиления по напряжению) и S суть константы.

Чтобы получить обычный критерий обнаруживаемости, мы приравняем

$$\Delta V_0 = GS \cdot R \Delta P = G \sqrt{4kT(R+R_A)\Delta f}$$

и получаем:

$$\Delta P = \frac{\sqrt{4kT(R+R_A)\Delta f}}{RS} = \frac{\sqrt{4kT\Delta f}}{M}, \quad (23)$$

где

$$M = \frac{RS}{\sqrt{R+R_A}} \quad (24)$$

может быть названо коэффициентом чувствительности системы²⁰. По определению

$$(\Delta P) = P_i e^{-\alpha_c l} - P_i e^{-(\alpha_c + \alpha_g)l} \approx P_i e^{-\alpha_c l} \cdot \alpha_g l. \quad (25)$$

Подставляя в (23) эту величину, мы получим:

$$(\alpha_g)_{\min} = \frac{\sqrt{4kT\Delta f}}{M P_i e^{-\alpha_c l}}. \quad (26)$$

Если предположить, что M не зависит от величины принимаемой энергии $P_i e^{-\alpha_c l}$, то можно определить $l_{\text{опт}}$ из уравнения (26), полагая $\frac{\partial \alpha_g}{\partial l} = 0$. Тогда мы получим:

$$l_{\text{опт}} = \frac{1}{\alpha_c} \quad (27)$$

и

$$(\alpha_g)_{\min} = \frac{2e\alpha_c \sqrt{kT\Delta f}}{P_i M}. \quad (28)$$

Для K -диапазона или миллиметровой области экспериментальных значений для M нет. В 3-сантиметровой области легко получаются коэффициенты чувствительности до 55. Чтобы оценить ожидаемый результат, в 1-сантиметровой области, мы предположим разумные величины: $M = 20$, $P_i = 5 \cdot 10^{-6}$ вт, $\alpha_c = 5 \cdot 10^{-4}$ непер/см, $\Delta f = 300$ гц; тогда

$$l_{\text{опт}} = 20 \text{ м}$$

и

$$(\alpha_g)_{\min} = 3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{непер}}{\text{см}} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}.$$

В том случае, если возможно иметь большую мощность, чем та, которая может эффективно детектироваться, как это обычно бывает, целесообразно использовать ячейку большей длины, чем найденная выше $l_{\text{опт}}$. Предположим, что обнаруживаемая мощность составляет $\approx 10^6$ вт, что можно иметь мощность, значительно превышающую эту

величину, и что молекулярным насыщением можно пренебречь. α_g будет минимальным, если

$$l_{\text{опт}} \approx \frac{6 \ln 10 + \ln P_i}{\alpha_c}.$$

Например, при $P_i = 10^{-4}$ вт оптимальная длина равна $\frac{4,6}{\alpha_c}$. Если эти данные подставить в (28), полагая $\alpha_c = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{непер}}{\text{см}}$, $\Delta f = 300$ гц, $M = 20$, мы получим:

$$l = 92 \text{ м}$$

и

$$(\alpha_g)_{\text{мин}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{непер}}{\text{см}}.$$

Таким образом, оказывается, что для целей обнаружения абсорбционного спектра простой видеоприёмник успешно конкурирует по чувствительности с более сложным супергетеродинным приёмником. Этот результат, вероятно, не имеет общего значения, поскольку известно, что супергетеродинный приёмник обладает много большей чувствительностью для обнаружения радиолокационных импульсов, а именно примерно в 10^5 раз большей, при обычных импульсах длительностью в 1 микросекунду.

То, что $(\alpha_g)_{\text{мин}}$ выражается в виде функции, обратно пропорциональной мощности, как будто заставляет предполагать, что чувствительность можно увеличивать бесконечно путём повышения мощности источника. Это не соответствует действительности вследствие того, что коэффициент чувствительности M остаётся постоянным в микроволновой области только для малых значений энергии.

Миллером, Гринблатом и др.²¹ было получено большое число экспериментальных данных, показывающих, что шумовая «температура» кремниевых кристаллических выпрямителей при низких частотах очень велика в том случае, когда подводимая энергия постоянного или высокочастотного напряжения превышает несколько микроватт, и что она изменяется обратно пропорционально частоте. Во всей области, которая была перекрыта при этих измерениях, от 50 гц до нескольких килогерц, обратная пропорциональность сохранялась. Такая зависимость делает невозможным подавление чрезмерного шума обычным методом медленной развёртки, так чтобы можно было применить узкополосные приёмники. Предположим, например, что частота генератора изменяется в области линии поглощения с такой скоростью, что время развёртки d_t линии равно $1/1000$ гц⁻¹. Оптимальная ширина полосы, дающая наилучшее отношение сигнала к шуму, равна $\approx \frac{1}{d_t} = 1000$ гц. Если линия проходит со скоростью, равной $1/10$ этой величины, то можно использовать полосу шириной только 100 гц. Это означает повышение чувствительности на 10 дб. Однако для

того, чтобы тот же участок микроволнового спектра проходил с более медленной скоростью, частота развёртки должна быть понижена в 10 раз. Частоты компонент Фурье, содержащие сигнал, понижаются в то же число раз. В соответствии с этим нижняя граничная частота приёмника должна быть понижена тоже в 10 раз. Вследствие повышения шумовой «температуры» кристалла с понижением частоты шумовой фактор возрастает в 10 раз. Выигрыш в чувствительности от уменьшения полосы пропускания приёмника при этом ликвидируется. Преимущества супергетеродинного приёмника или одного из ему подобных, о которых будет сказано в следующем параграфе, становятся очевидными в случае, когда можно использовать, не опасаясь молекулярного насыщения, энергию, много большую нескольких микроватт. Однако если являются доступными германиевые кристаллы со сварным контактом, то возможно получение высокой чувствительности с помощью видеоприёмника, работающего при мощностях, много больших нескольких микроватт. С этими кристаллами были получены высокие коэффициенты чувствительности при довольно ощутимом постоянном приложенном напряжении²².

Весьма интересно знать нижний предел энергии при работе кристаллов в миллиметровой области, в частности в области самых коротких волн длиной 3—5 мм, где трудно получить достаточную мощность местного гетеродина для работы супергетеродинного приёмника без больших потерь преобразования. Какие-либо количественные оценки для волн короче 3 см, повидимому, пока невозможны. Качественное теоретическое рассмотрение приводит к приближённому выражению вида²³

$$\beta = \frac{a}{1 + bf^2},$$

где β есть токовая чувствительность кристалла, совпадающая с коэффициентом пропорциональности S в (20), а a и b — две другие константы, зависящие от характеристик кристалла. Для исключения констант a и b мы воспользовались двумя экспериментальными точками, определёнными для 3-сантиметрового кристалла Берингером²⁴ при частотах 9300 МГц и 3300 МГц, и в результате получили:

$$b = \frac{2}{1 + 1,7 \cdot 10^{-20} f^2}.$$

Это соотношение показывает, что коэффициент чувствительности видеоприёмника, в котором используется кристалл, при длине волны в 1 см снижается до 15% величины, имеющей место при 3 см, и до 1,4% той же величины при длине волны 3 мм. Лучшее действие, чем это только что показано, можно получить в миллиметровом диапазоне путём отбора из кристаллов K -диапазона наиболее подходящих для миллиметровых волн. Результаты, полученные в нашей лаборатории²⁵ с кристаллами 1N26, работающими вблизи 3 мм, находятся в приблизительном согласии с расчётом, хотя количественно

ное сравнение всё ещё невозможно. Иногда применяется балансный двухкристальный видеоприёмник^{13, 26}. Один из кристаллов детектирует энергию, проходящую через поглощающую ячейку, тогда как другой детектирует часть энергии источника, не проходящую через ячейку. Сигналы от обоих кристаллов встречаются затем в противоположных фазах и уравниваются аттенюаторами, пока приёмник не окажется сбалансированным (для случая, когда поглощение отсутствует). При методе качания частоты этот тип баланса не вполне удовлетворителен вследствие трудности получения достаточно хорошего согласования полных сопротивлений в широком интервале изменений частоты генератора.

С большим успехом в методе качания частоты используется простой кристаллический видеоприёмник²⁷ с применением усилителя, снабжённого фильтром, достаточно резко обрезающим низкие частоты для устранения влияния медленных изменений амплитуды и паразитных сигналов, вызываемых рассогласованием по высокой частоте. При этой системе давление газа подбирается таким, чтобы сделать линию поглощения возможно более узкой по сравнению с сигналом, вызванным случайным изменением амплитуды, или любым паразитным сигналом, вызванным рассогласованием по высокой частоте. Скорость развёртки выбирается такой, чтобы главные Фурье-компоненты случайных изменений амплитуды и паразитных сигналов лежали в области ниже граничной частоты, в то время как основная часть компонент линии поглощения попадала бы внутрь полосы пропускания усилителя. В этой системе обычно бывает трудно избежать некоторого искажения сигнала. Хотя это не очень существенно в случае системы, служащей только для отыскания линий, данный метод будет непригоден для изучения формы линий. Одной из особенностей этой системы, которая оказывается полезной для возможности отличать линии поглощения от паразитных электронных возмущений, является то обстоятельство, что сигнал линии поглощения может быть немедленно уничтожен путём повышения давления газа в ячейке в 8—10 раз, т. е. настолько, чтобы существенно расширить линию и заставить её главные Фурье-компоненты попасть в область ниже граничной частоты фильтра.

Модуляционные методы. С целью избежать чрезмерных низкочастотных шумов при применении кремневых кристаллов в случае детектирования мощностей выше нескольких микроватт, а также для того, чтобы избавиться от низкочастотных шумов от других источников вроде фликер-эффекта в лампах²⁸, желательно усиливать сигнал на частотах от 100 кГц и выше. Существуют два метода, дающих возможность сделать это без той сложности, которая свойственна супергетеродинному приёмнику. Оба метода принципиально сходны в том отношении, что в них обоих сама абсорбционная линия используется для создания высокочастотной амплитудной модуляции микроволнового излучения, а для усиления сигнала

на частоте модуляции применяется узкополосный коммерческий приёмник. Принцип сходен с известным методом прерывания пучка, дающим возможность в инфракрасной спектроскопии применять усилители переменного тока вместо усилителей постоянного тока. Однако при частотах, которые желательны в интересующем нас случае, использование механического прерывателя невозможно, и поэтому модуляция должна быть достигнута электрическим путём. Мы называем эти два метода электрической модуляции молекулярной модуляцией и модуляцией источника.

Молекулярная модуляция. Вскоре после того, как Штарк-эффект был впервые продемонстрирован в ротационном спектре Дейкином, Гудом и Колсом²⁹, электрическая модуляция линий поглощения на низких радиочастотах была введена Хьюгсом и Уилсоном в качестве вспомогательного метода обнаружения. Легко видеть, что амплитудная модуляция может быть достигнута в этом методе, если мы представим себе генератор источника настроенным на фиксированную частоту в какой-то точке узкой линии поглощения. Если линия поглощения будет смещаться, величина поглощения будет изменяться, и интенсивность излучения, достигающего детектора, окажется промодулированной. На практике частоту генератора источника заставляют изменяться в области линии поглощения со скоростью, малой по сравнению с частотой молекулярной модуляции, так что линии поглощения могут быть наблюдаемы на экране катодного осциллографа обычным образом. В дополнение к повышению чувствительности благодаря исключению низкочастотного шума этот простой метод также полностью устраняет неприятную проблему паразитных сигналов, обусловленных рассогласованием в микроволновой линии. Благодаря тому, что лишь линия поглощения вызывает амплитудную модуляцию микроволн на частоте, на которую настроен весьма селективный приёмник, паразитные сигналы всех типов сводятся к минимуму. Хотя вследствие штарковского расщепления линий наблюдается более сложный спектр, но дополнительные данные, получаемые в этом случае, имеют свою ценность. Если для молекулярной модуляции применяется напряжение в форме прямоугольных импульсов³¹, штарковское расщепление может быть разрешено и использовано для дополнительной идентификации линий. Оно также может быть использовано для определения дипольного момента изучаемых молекул.

Как и в других методах, встречается ряд трудностей. Некоторая часть выигрыша в чувствительности пропадает ввиду расщепления линии на большое число компонент. Далее, при обычных методах осуществления модуляции внутри волноводной ячейки, посредине её располагаются проводящие ленты. Тем самым вводится рассогласование полного сопротивления, а диэлектрические потери в стойках или распорках, поддерживающих проводящие ленты, также способствуют понижению чувствительности. Ячейка, в которой удастся обойти некоторые из этих трудностей, описана в разделе о волноводе

и связанных с ним деталях. Для предупреждения прямой связи между высоковольтным модулирующим источником и высокочувствительным приёмником, настроенным на ту же частоту, необходима тщательная экранировка. Вследствие большой вводимой электрической ёмкости оказывается затруднительным получать необходимую высоковольтную модуляцию с ячейкой оптимальной длины. Это справедливо, в частности, для модуляции прямоугольными импульсами. Основное превосходство в чувствительности этого метода над простым видеоприёмником заключается в возможности детектирования больших энергий без чрезмерного шума. Для того чтобы реализовать это превосходство, необходимо применение ячеек достаточно больших размеров с целью устранения молекулярного насыщения.

Хьюгс и Уилсон⁸⁰ сообщают, что с помощью Штарк-модуляции линия 1,1 в инверсионном спектре $N^{15}H_3$ обнаруживается при наличии N^{15} в естественно встречающейся концентрации 0,37%.

Группа Массачусетского технологического института⁸² применяет Штарк-модуляцию прямоугольными импульсами на звуковой частоте и использует при этом супергетеродинный приёмник. После предварительного усиления на высокой промежуточной частоте 30 Мгц звуковая частота детектируется и усиливается узкополосным звуковым усилителем. Таким образом, на индикаторе появляются только сигналы от линии поглощения. На этой низкой частоте полное сопротивление между электродами ячейки велико, и к молекулам можно прикладывать электрическое поле в несколько тысяч вольт на см. Штарковское расщепление разрешается и может изучаться. Хотя этой системе недостаёт преимуществ в чувствительности, она применяется с большой эффективностью. Рис. 8 изображает блок-диаграмму этого спектрометра.

Теоретический анализ влияния различных форм и частот модуляции на форму линии дан Карплюсом⁸³. Для изучения синусоидальной модуляции см. также работы Меррита⁸⁴, Блохинцева⁸⁵ и Гершбергера¹⁵.

Магнитное поле также может быть использовано для частотной модуляции спектральных линий. Действительно, Зееман-эффект уже применялся в качестве вспомогательного средства обнаружения. (См. раздел о специальных методах.)

Модуляция источника. Горди и Кесслер⁸⁶ и независимо от них Гершбергер¹⁵ показали, что для получения высокой чувствительности без применения гетеродинного приёмника может быть использована высокочастотная модуляция источника *).

*) Повидимому, Уилсон и его сотрудники пытались применить ещё раньше модуляцию источника прямоугольными импульсами на частоте 50 кгц без видимого успеха [неопубликованное сообщение, цитировано R. J. Watts and D. Williams, Phys. Rev. 72, 1122 (1947)]. Уоттс и Уильямс сообщают, что этот метод ими успешно применялся.

На медленно изменяющееся пилообразное напряжение, употребляемое для придания клистрону соответствующего периодического режима, накладывается переменное напряжение гораздо более высокой частоты (до нескольких мегагерц), которое заставляет генератор проделывать быстрые «экскурсы» в область наибольшего поглощения и обратно, в то время как спектральная линия постепенно проходится медленной разверткой. Спектральная линия здесь действует как

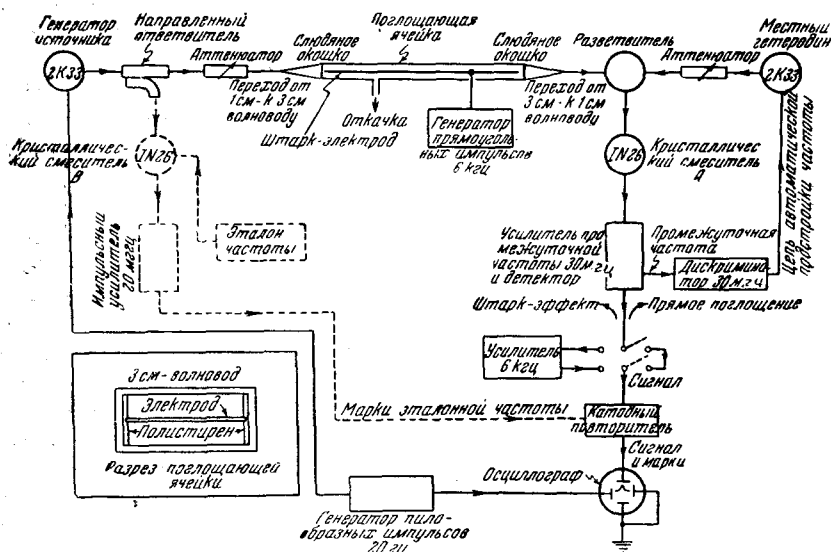


Рис. 8. Блок-диаграмма микроволнового спектрографа, работающего методом Штарк-модуляции³².

дискриминатор, преобразуя частотную модуляцию в модуляцию интенсивности той же частоты*). После детектирования с помощью кристалла сигнал далее усиливается узкополосным высокочастотным усилителем, настроенным на частоту модуляции. Затем он проходит через усилитель звуковой частоты с фильтром, достаточно резко обрезающим низкие частоты и играющим роль дискриминатора в отношении низкочастотных колебаний, возникающих в результате отражений в микроволновой линии**).

Ранние результаты Горди и Кесслера, воспроизведенные на рис. 9, показывают, что с помощью этой системы можно получить хорошее разрешение и хорошую чувствительность.

*) Повидимому, крутой склон линии поглощения можно действительно использовать в качестве дискриминатора для коммерческого приемника частотной модуляции, работающего в микроволновом диапазоне.

**) В качестве возможного варианта можно воспользоваться низкочастотной Штарк-модуляцией в комбинации с высокочастотной модуляцией источника.

Линия $N^{15}H_3$, изображённая здесь превосходящей примерно на 10 дБ уровень шума, означает чувствительность приблизительно 10^{-7} непер/см. Эти результаты были получены с приёмником, имеющим полосу пропускания около 3000 гц, и с ячейкой К-диапазона, которая вследствие молекулярного насыщения несколько ограничивала эффективный уровень мощности. Искажения, заметные на этих фотографиях,

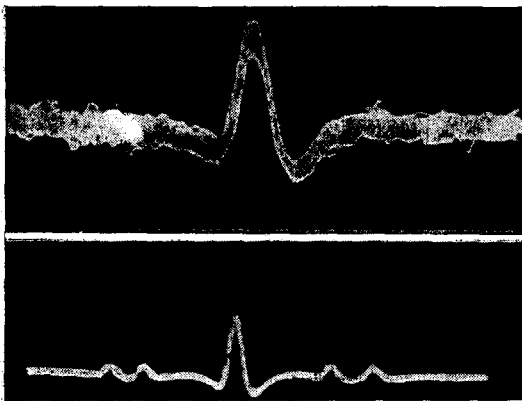


Рис. 9. Верхняя кривая: линия 3,3 аммиака $N^{15}H_3$ при естественной его концентрации (10,3%) в нормальном аммиаке. (Ячейка длиной 3,6 м, давление $2 \cdot 10^{-3}$ мм Hg, источник модулирован частотой 100 кГц). Нижняя кривая: линия 3,3 аммиака $N^{14}H_3$, показывающая структуру спутников; модуляция источника 100 кГц³⁶.

обязаны своим происхождением низкочастотному ограничительному фильтру, упомянутому выше. Для достижения этой низкочастотной фильтрации приходится жертвовать по меньшей мере 3 дБ мощности сигнала.

Специализированные методы. Чувствительная детектирующая система, применённая Робертсом, Бирсом и Хиллом³⁷ для непосредственного наблюдения сверхтонкой структуры спектра паров Cs в 3-сантиметровой области длин волн, может быть использована для многих других целей. В этом методе применяется стабилизатор Паунда, чтобы

привязать микроволновый генератор к частоте внешнего настраиваемого плого резонатора, содержащего газ или пары при низком давлении, порядка 10^{-2} мм Hg. Аномальная дисперсия паров в области линии поглощения слегка изменяет резонансную частоту резонатора. Благодаря тому, что линия поглощения модулируется некоторой частотой с помощью переменного магнитного поля, связанный клистрон будет частотно модулирован этой частотой. Для обнаружения линии поглощения дальше применяется приёмник частотной модуляции.

Несколько более специализированным, но исключительно чувствительным методом является метод атомных пучков, применявшийся Лембом и Ризерфордом³⁸ в известном опыте с водородом на микроволновых частотах. В будущем, несомненно, и некоторые другие разновидности метода атомных и молекулярных пучков³⁹ будут приспособлены для микроволновых частот. Аналогичным образом чувствительные радиочастотные методы⁴⁰, недавно разра-

ботанные для обнаружения ядерного резонанса в твёрдых телах и жидкостях, смогут позже найти себе применение в микроволновой области.

Весьма эффективный метод для изучения Зееман-эффекта в газах описан в работе К. К. Джена^{40а}. В качестве ячейки используется полный резонатор с высокой добротностью. Давление газа таково, что линия поглощения узка в сравнении с резонансной кривой резонатора. Для повышения чувствительности применяется описанный выше метод высокочастотной модуляции источника. Минимальный обнаруживаемый сигнал, по определению Джена, равен

$$\alpha_{\min} = \sqrt{\frac{4kTN\Delta f}{P_0}} \cdot \frac{2\pi}{Q\lambda}, \quad (29)$$

где P_0 — подводимая мощность, N — шумовой фактор приёмника, Δf — полоса пропускания шума приёмника, λ — длина волны в свободном пространстве, Q — обычная добротность резонатора. На рис. 10 изображена блок-диаграмма этого прибора и приведены фотографии спектральных линий, как они видны на экране катодного осциллографа.

Тепловые детекторы. Термопары и болометры ещё не нашли в микроволновой спектроскопии широкого применения в качестве детекторов. Тем не менее, ввиду их способности детектировать относительно большие мощности по сравнению с кристаллами и ввиду их большей, возможно, чем у кристаллов, чувствительности к наиболее коротким миллиметровым волнам, они заслуживают рассмотрения. Серьёзнейшим недостатком, в частности, термопар является их значительная инерционность. В отличие от кристаллов нижний предел чувствительности (порядка микроватт) тепловых детекторов микроволнового излучения не был далеко продвинут за время войны, несмотря на то, что были разработаны довольно совершенные термистровые мосты для измерения мощностей порядка милливатт в области K -, X - и S -диапазонов. Исследовательская и конструкторская работа по тепловым детекторам для микроволновой спектроскопии должна иметь большое значение, в частности, в области миллиметровых волн, где эффективность кристаллов быстро падает с увеличением частоты. Несмотря на то, что приёмники, снабжённые тепловыми детекторами, значительно хуже кристаллических гетеродинных приёмников в смысле обнаружения малых значений энергии сантиметровых волн, что требуется в радиолокаторах, теоретическое рассмотрение показывает, что для обнаружения малых изменений сравнительно больших энергий, как это требуется для наблюдения спектра поглощения, тепловые детекторы оказываются сравнимыми по чувствительности с кристаллами. Если мы предположим, как это мы делали для кристаллов, что тепловые детекторы могут быть согласованы с микроволновой линией и что лимитирующим фактором является джонсоновский шум, то окажется возможным проведение

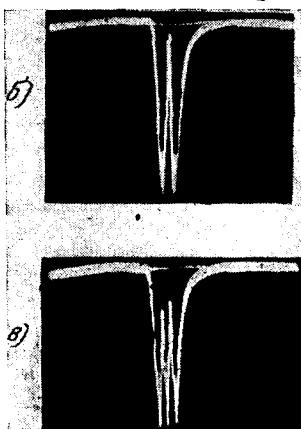
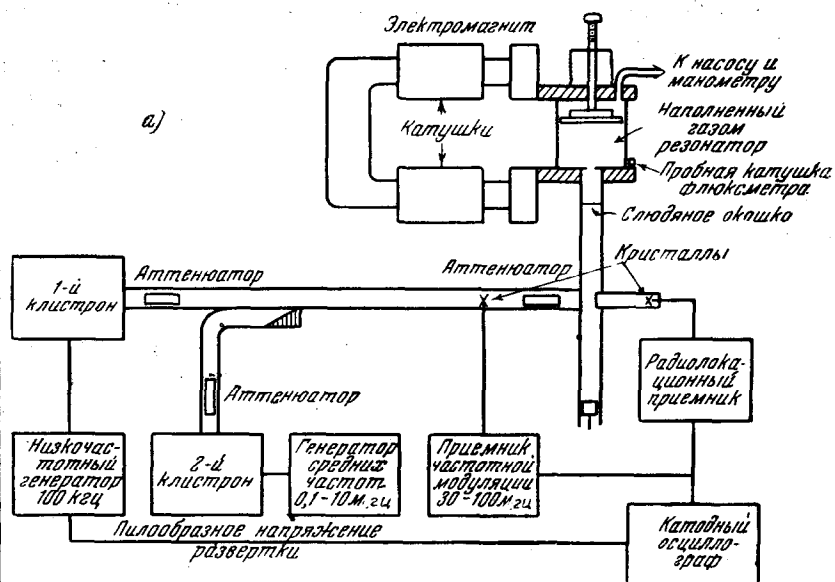


Рис. 10. а — схема микроволнового спектрографа для изучения Зееман-эффекта, б и в — осциллограммы зеемановского расщепления спектральной линии в газе, находящемся в объемном резонаторе^{40а}.

простого анализа. Термоэлектродвижущая сила V , развиваемая в термопаре в результате воздействия мощности P , равна

$$V = SP, \quad (30)$$

где S есть чувствительность термопары. Для малых изменений P

$$\Delta V = S \Delta P. \quad (31)$$

Мы предполагаем при этом, что берётся достаточно большое время отсчёта для того, чтобы S можно было считать постоянным. Приравняв ΔV напряжению джонсоновского шума, из (31) получаем:

$$\Delta P_{\min} = \frac{\sqrt{4kT(R_t + R_A)\Delta f}}{S}, \quad (32)$$

где R_t есть сопротивление термопары, а R_A — сопротивление, которое создавало бы термический шум, равный шуму, возникающему в гальванометре или усилителе, присоединённом к термопаре.

Комбинируя (32) и (25), мы получаем:

$$(\alpha_g)_{\min} = \frac{\sqrt{4kT(R_t + R_A)\Delta f}}{SP_i e^{-\alpha_c l}}, \quad (33)$$

что в случае оптимальной длины ячейки $l_{\text{опт}} = \frac{1}{\alpha_c}$ даёт:

$$(\alpha_g)_{\min} = \frac{2e\sigma_c \sqrt{kT(R_t + R_A)\Delta f}}{SP_i}. \quad (34)$$

Если мы обозначим

$$M = \frac{S}{\sqrt{R_t + R_A}},$$

то это выражение совпадает с (28), причём M теперь представляет коэффициент чувствительности приёмника с термопарой. Сопротивления и чувствительности большого числа микроволновых термопар приведены в IX томе «Выпусков» лаборатории излучения⁴¹. Для одного из вакуумных типов, имеющего предел мощности 5 мвт, S равно 20 мв/мвт и R равно 38 ом. Если эта термопара применяется с усилительной системой, имеющей такое же сопротивление, то можно обнаруживать очень малые α_g при условии, что поглощение газа отличимо от колебаний мощности, вызываемых высокочастотными отражениями. Значение M для этого случая равно 2, и, положив для K -диапазона разумные значения $\Delta f = 30$ гц, $P_i = 5 \cdot 10^{-3}$ вт, $\alpha_c = 10^{-4}$ непер/см, мы получим:

$$(\alpha_g)_{\min} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ непер/см.}$$

Это вполне сравнимо с величиной $3,8 \cdot 10^{-12}$ непер/см, полученной для супергетеродинного приёмника с идеализированным шумовым фактором и с прочими параметрами, равными взятым здесь.

Значительная работа с термопарами и болометрами была проведена для целей обнаружения мощностей порядка долей микроватта в инфракрасной области. Эти данные могут быть использованы для

оценки минимальной обнаруживаемой величины α_g , которую следует ожидать в микроволновой области при условии эффективного поглощения термопарой падающего излучения. В случае квадратичных детекторов можно предположить, что минимальная величина ΔP , которая может быть обнаружена, сравнима с минимальной обнаруживаемой энергией в том интервале энергий, для которого чувствительность остаётся постоянной. Таким образом,

$$(\Delta P)_{\min} \approx P_i e^{-\alpha_c l} \cdot (\alpha_g)_{\min} = P_{\min} \quad (35)$$

или

$$(\alpha_g)_{\min} = \frac{P_{\min}}{P_i e^{-\alpha_c l}} = \frac{e \alpha_c P_{\min}}{P_i},$$

если

$$l = l_{\text{опт}} = \frac{1}{\alpha_c}. \quad (36)$$

$P_{\min}$ здесь означает минимальную мощность, обнаруживаемую с помощью данной термопары или болометра. Для обычных термопар и болометров, работающих в инфракрасной области, минимальная обнаруживаемая мощность равна приблизительно 10^{-8} вт ^{42, 43}. При $P_i = 5 \cdot 10^{-5} \text{ вт}$ и $\alpha_c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ непер/см}$ будем иметь

$$(\alpha_g)_{\min} = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ непер/см}.$$

Как болометрами, так и термопарами удавалось обнаруживать⁴³ мощности порядка 10^{-10} вт . Таким образом, произведённая оценка является, повидимому, заниженной. Если не считать сверхпроводящего болометра Эндрюса, термопары постоянного тока выглядят несколько более чувствительными, чем болометры. Однако для микроволновой спектроскопии это преимущество в чувствительности, пожалуй, оказывается второстепенным ввиду значительно меньшей инерционности болометров. С помощью болометров можно при желании пользоваться модуляцией с частотой больше тысячи. Таким образом, может быть применён метод Штарк-модуляции с тем, чтобы индикатор не реагировал на изменения энергии, не вызванные поглощением газа. Недавно появились^{44, 40} термопары, достаточно малоинерционные для использования их с трансформаторами и усилителями переменного тока. Для работы с ними сконструированы⁴⁵ специальные низкочастотные усилители.

Повидимому, можно построить микроволновый спектрометр с болометрическим детектором, с хорошей стабильностью и высокой чувствительностью и использовать при этом узкополосный запирающий усилитель⁴⁶ и Штарк-модуляцию молекул для нейтрализации изменений в интенсивности луча. Ещё лучше было бы стабилизировать генератор источника, связав его с настраиваемым объёмным резонатором⁷, и употреблять автоматическую запись. В качестве возможного варианта можно применить метод качания частоты в сочетании с катодным осциллографом с медленной развёрткой и послесвечением. Дели и Сезерленд⁴⁷ разработали систему для демонстрации на экране

осциллографа инфракрасного спектра поглощения, применив болометр с временем ответа 0,01 сек.

Отлер и Бекер¹² с хорошим результатом применили термопары для измерения поглощения водяного пара в области 1,32 см. Измерения производились с водяным паром при различных парциальных давлениях в воздухе при одной атмосфере. В качестве источника был использован магнетрон. Водяной пар находился в приблизительно кубической камере объёмом 15,8 м³. Система термопар, использованная для обнаружения, имела 360 спаев. Термопары были распределены по камере и спаи были попеременно покрыты поглощающим материалом. Измерения состояли в определении изменения Q (добротности) камеры вследствие поглощения водяного пара и в вычислении из этого изменения коэффициента поглощения. Чтобы достичь равномерной плотности излучения в камере, применялся «смеситель колебаний» в форме электрического веера, «перемещавшего» большое число типов колебаний в камере. Предполагалось, что установившийся ток термопары пропорционален добротности Q камеры. Теория этого спектроскопа рассмотрена Лембом⁴⁸.

Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОМЕТРА

Методы, употребляемые для измерения шумового фактора радиолокационных приёмников, могут быть применены для контроля работы микроволнового спектрометра. В области K -диапазона для измерения энергии применимы термистровые мосты⁴⁹, а также комбинированные аттенюаторы⁵⁰, с помощью которых измеряемая мощность понижается в определённое число раз, значительно ниже той величины, какую можно измерить непосредственно. С их помощью можно измерять входную мощность, требующуюся для того, чтобы иметь на выходе $F, kT\Delta f$ или для видеоприёмников $\sqrt{4kT\Delta f/M}$ и, таким образом, получать F , или M . Подобные же методы применимы к приёмникам с тепловыми детекторами. P_i легко измеряется термистровым мостом. Зная эту величину, можно рассчитать $(\alpha_e)_{\min}$, ожидаемый для данного спектрометра. Источники высокочастотных шумов и шумов промежуточной частоты также пригодны для удобного определения шумовых факторов⁵¹.

Если измерить независимо шумовой фактор усилителя на промежуточной частоте F_{if} , шумовую «температуру» кристалла t_c и потери преобразования L кристалла, то их можно использовать для подсчёта величины шума гетеродинного приёмника по формуле

$$F_r = 10 \lg L + 10 \lg (t_c + F_{if} - 1). \quad (37)$$

Для промежуточной частоты 30 МГц потери преобразования $10 \lg L$ в случае типичного кристалла 1N26 равны ≈ 7 дБ при работе в области K -диапазона, а t_c приблизительно равно 2. Хорошей величиной шумового фактора на промежуточных частотах является 2 или 3 дБ. Отсюда $F_r \approx 12$ дБ. Если не применяется балансный смеситель,

исключающий шум местного гетеродина, то можно получить величину, на 3—8 дБ большую⁵². Должен быть также учтён шум источника. В системе без баланса по высокой частоте он может повышать общий шум на несколько децибел. Возрастание величины шума, вызванное местным гетеродином или шумом источника, весьма различно для различных типов колебаний клистрона, даже если мощность поддерживается на одном и том же уровне. Доля шума от клистрона минимальна для средней частоты колебаний данного типа; для более низких частот колебаний она менее значительна, чем для более высоких⁵². Поскольку потери преобразования не связаны с шумом местного гетеродина или источника, эти последние шумы могут быть включены в полный шум приёмника увеличением t_c в (36) на подходящую величину.

Самым прямым методом определения полной чувствительности или коэффициента чувствительности M микроволнового спектроскопа слабого типа является измерение отношения сигнала к шуму для слабых спектральных линий с известным коэффициентом поглощения. Для линии 3,3 инверсионного спектра $N^{14}H_3$ многими исследователями^{13, 26, 53} было получено значение коэффициента поглощения около $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Интенсивность линий $N^{15}H_3$ в случае естественно встречающейся концентрации N^{15} , равной 0,37%, обеспечивает в области K -диапазона получение слабых сигналов, интенсивность которых может быть рассчитана из измерений линий $N^{14}H_3$. Линии $N^{14}H_3$ в диапазоне между 7 мм и 1 см удобны для целей калибровки, поскольку они составляют в общем меньше одного процента от линии 3,3⁵⁴. Были подсчитаны коэффициенты поглощения всех измеренных линий аммиака; результаты приведены в таблице II (см. стр. 244) вместе с указанием частот. Подобным же образом могут быть использованы другие молекулы, если измерены ширины их линий, так как затем можно теоретически вычислить создаваемое ими поглощение. Например, наиболее интенсивные линии JCN при C^{13} в его нормальной концентрации 1% едва поднимаются над уровнем шума существующих спектрометров, а линии $JC^{12}N^{15}$ примерно ещё в три раза слабее. Таким образом, малые, но известные заранее концентрации естественно встречающихся изотопов вроде S^{34} , N^{14} и C^{13} образуют полезные калиброванные «аттенюаторы» на много децибел ниже, чем величина поглощения соответствующего наиболее распространённого изотопа.

Д. ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ

Абсолютные интенсивности. В областях резонансного поглощения производились измерения коэффициентов поглощения кислорода², водяного пара⁴⁷ и аммиака^{13, 15}; поглощение некоторых других газов измерялось в нерезонансных областях⁵⁵. Все эти измерения делались на фиксированных частотах (метод неизменной частоты) при относительно высоком давлении газов. При этих усло-

виях задача сходна с измерением обычных потерь в микроволновой линии передачи или в полном резонаторе, за исключением того, что в данном случае надо ещё учитывать влияние окошек ячейки и диэлектрических эффектов в газе. Следовательно, могут быть полезными все те сведения относительно измерения поглощения, которые накопились в процессе разработки радиолокаторов⁴⁹.

Измерение в волноводной ячейке. Одним из простейших методов является измерение поглощения газа в волноводной ячейке. Детектор, «ответ» которого пропорционален энергии, располагается у выхода ячейки, и после него применяется линейный усилитель. Отсчёт по индикатору берётся до и после того, как газ впускается в ячейку. Коэффициент поглощения равен

$$\alpha = \frac{10\lambda}{L\lambda_g} \lg \frac{d - \Delta d}{d} \text{ дБ на единицу длины,}$$

причём d есть отклонение или отсчёт по индикатору перед пуском газа, а Δd есть изменение, вызванное газом. Чаще всего применяется балансный детектор. Изменение длины волны в ячейке, обусловленное изменением диэлектрической постоянной вследствие впуска газа, может вызвать ошибки, если в линии имеют место отражения. Эти и другие посторонние эффекты детально рассматриваются Берингером², а также Блини и Пенрозом⁵⁶. Необходимость в квадратичном детекторе и линейном усилителе отпадает в случае употребления калиброванного микроволнового аттенюатора для возвращения показания индикатора после впуска газа к его величине до впуска. Поглощение газа при этом будет равно разности положений аттенюатора. Этим методом пользовался Гуд⁵¹. Таунс¹³ для определения α_g измерял изменение коэффициента стоячей волны, происходящее вследствие поглощения газа в укороченной волноводной ячейке. Для того чтобы избежать возможных ошибок детектора и усилителя, он применял калиброванный аттенюатор, приводивший показания индикатора к одной и той же величине в максимуме и минимуме. Точность, достижимую этим методом, Таунс оценивает примерно в $2 \cdot 10^{-5}$ непер/см.

Метод настроенного резонатора. Для измерения абсолютного поглощения NH_3 Блини и Пенроз⁵³ пользовались настроенным объёмным резонатором. При заданной длине волны коэффициент поглощения равен

$$\alpha_g = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right), \quad (38)$$

где Q_0 и Q_1 есть эффективные добротности резонатора до и после впуска газа *).

*) Возможна простая проверка этого уравнения. По определению

$$Q = \frac{2\pi W}{\frac{dW}{dt}},$$

Q_0 и Q_1 измеряются путём расстройки резонатора. По оценке Блини и Пенроза, этим способом можно измерять без стабилизации частоты величины α порядка $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Похожим, но более чувствительным методом, применявшимся теми же авторами, является измерение энергии, при помощи слабо связанного кристаллического детектора, в вершине резонансной кривой резонатора при наличии и в отсутствие газа. При указанных условиях

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \sqrt{\frac{d_1}{d_0}}, \quad (39)$$

где d_1 и d_0 — показания индикатора при наличии и в отсутствие газа внутри объёмного резонатора. Подставляя (39) в (38), мы получаем:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda Q_1} \left(1 - \sqrt{\frac{d_1}{d_0}} \right) = \frac{2\pi}{\lambda Q_0} \left(\sqrt{\frac{d_0}{d_1}} - 1 \right). \quad (40)$$

Чувствительность зависит в первую очередь от постоянства мощности генератора. Блини и Пенроз этим методом могли обнаруживать поглощение до $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Недавно Вейднер⁵⁷ с помощью того же метода достиг чувствительности $6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ в области $4^{1/2}$ -сантиметровых волн.

Применение стабилизатора частоты Паунда должно дать улучшение этого типа измерений с полыми резонаторами. Эффективным будет также применение метода качания частоты. При этом резонансная кривая резонатора может быть получена на экране катодного осциллографа. В случае если давление газа таково, что линия поглощения очень широка в сравнении с резонансной кривой объёмного резонатора, видимые изменения этой кривой после впуска газа можно использовать для расчёта коэффициента поглощения с помощью вышенаписанных уравнений.

Другие методы. Мы уже указывали на применение большой нерезонансной камеры Беккером и Отлером¹². Этот, довольно кропотливый метод отличается хорошей чувствительностью. Другие методы, разработанные специально для измерений поглощения газов в атмосфере⁵⁸, мы здесь рассматривать не будем. Однако принцип усилите-

где W есть запасённая энергия, а $\frac{dW}{dt}$ — скорость потери энергии. По определению α_g :

$$\alpha_g = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dW}{dx} = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dW}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} = -\frac{1}{W} \cdot \frac{dW}{dt} \cdot \frac{1}{c}.$$

Комбинируя оба выражения, имеем:

$$Q_g = \frac{2\pi\nu}{\alpha_g c} = \frac{2\pi}{\alpha_g \lambda}.$$

Далее

$$\frac{1}{Q_1} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_g} = \frac{1}{Q_0} + \frac{\alpha_g \lambda}{2\pi},$$

что после перестановки совпадает с (37).

ля с фазовой синхронизацией (phase-lock-in amplifier), применённый в остроумном микроволновом радиометре Дика⁵⁸, может быть приспособлен к различного рода лабораторным приборам, измеряющим спектры поглощения. Этот принцип действительно уже был использован Берингером² при указанных выше измерениях поглощения кислорода.

Относительные интенсивности. Описанные только что методы получения абсолютных значений коэффициентов поглощения неприменимы для измерений при низких давлениях порядка 10^{-3} мм Hg или ниже. При таких давлениях ширина линий поглощения составляет долю мегагерца, и даже для самых грубых измерений потребовалась бы исключительная стабильность частоты генератора. Обычно изучение при низких давлениях ведётся с применением частотно-модулированного источника и с наблюдением линий на экране катодного осциллографа. При помощи некоторых из методов, описанных в разделе о детектирующих системах, можно обнаруживать узкие и исключительно слабые линии поглощения, но эти методы не дают непосредственно абсолютных значений α_g . Однако удаётся получать относительные интенсивности группы линий, локализованных в одной спектральной области, путём сравнения высоты различных линий при одних и тех же условиях мощности, коэффициента усиления приёмника и чувствительности. Если линии сильно отличаются по интенсивности, коэффициент усиления можно изменять с помощью калиброванного аттенюатора. Трудности возникают при контроле подводимой мощности и чувствительности приёмника. Обычные контрольные приборы (мониторы) сами чувствительны к изменениям частоты. Но чаще всего условия в пределах нескольких мегагерц мало меняются, и при тесно расположенных линиях можно производить исключительно точное сравнение. Получаемая точность обычно достаточна, чтобы позволить идентифицировать различные компоненты сверхтонкой структуры путём сравнения с теоретическими интенсивностями. Наилучшие результаты получаются при применении приёмника с высокой точностью воспроизведения. Высокочастотная Штарк-модуляция или модуляция источника в сильной степени увеличивают неопределённость относительных интенсивностей.

Е. ЧАСТОТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Для многих задач в микроволновой спектроскопии вполне подходящим является простой объёмный волномер, допускающий быстрый отсчёт. Тем не менее, если при определении структуры многоатомных молекул приходится иметь дело с различными изотопами одного и того же элемента, то точность определения молекулярных размеров зависит, среди прочих условий, от относительной точности, с которой устанавливается различие в частотах, получаемых для разных изотопов. Эти разности часто бывают порядка 100 Мгц. Таким обра-

зом, если бы для измерений применялся обычный объёмный волномер, структурные определения были бы столь неточными, что являлись бы почти бесполезными, в то время как с помощью эталонов частоты, описываемых в последующих параграфах, эти разности могут быть легко измерены с точностью до 0,1%. Подобная же необходимость в точных измерениях имеет место при определении ядерных квадрупольных факторов связи, которые также зависят от относительно небольших различий в частоте. Если эталон частоты недоступен, то зачастую могут оказаться эффективными более простые методы, применяемые для измерения разностей частот.

Резонансные объёмные волномеры. Для области длин волн выше 1 см разработаны различные объёмные волномеры, имеющие пределы точности примерно от ± 3 до ± 10 Мгц. Детали конструкции и различные сведения о них можно найти в другом месте^{59, 60}. Коаксиальный тип является самокалибрующимся и может быть сделан настраивающимся в очень широком диапазоне частот. Цилиндрический резонатор, работающий в режиме колебания TE_{01n} , проще по конструкции, особенно для миллиметрового диапазона; вследствие более высокой добротности он даёт лучшую точность по сравнению с коаксиальным типом, так и с цилиндрическим резонатором в режиме TE_{11n} .

Частоты различных типов колебаний цилиндрического резонатора даются формулой

$$f = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{2x_{1m}}{\pi D}\right)^2 + \left(\frac{n}{L}\right)^2}, \quad (41)$$

где c — скорость света в свободном пространстве, D и L — соответственно диаметр и длина цилиндра. Для колебаний TM x_m представляет собой m -й корень бесселевой функции $J_l(x) = 0$, а для колебаний TE — m -й корень $J_l'(x) = 0$. Таблицы корней бесселевых функций, а также картины колебаний, очень полезные при расчёте объёмных волномеров, можно найти в различных работах^{59, 60}. Поскольку при колебании TE_{01n} отсутствуют аксиальные токи, для получения высокой добротности нет необходимости предусматривать дроссели в плунжерах и устраивать плотно пригнанный поршень. Это упрощает конструкцию и делает возможным подавление нежелательных колебаний просто с помощью слабо пригнанного поршня. Обычно за поршнем располагается демпфирующее кольцо, способствующее подавлению этих колебаний. Для случая колебания типа TE_{01n} уравнение (41) переходит в

$$f = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{7,6634}{\pi D}\right)^2 + \left(\frac{n}{L}\right)^2}. \quad (42)$$

Это выражение может быть использовано для целей градуировки, которая в большинстве случаев достаточно точна для идентификации линий поглощения, уже измеренных более точными методами. Эти

спектральные линии затем могут быть использованы для получения более точной градуировки волномера или же последний можно проградировать с помощью эталона частоты, описываемого в следующем параграфе. Вследствие того, что посторонние колебания не полностью подавляются, волномеры такого типа следует применять с известной осторожностью. На рис. 11 показан поперечный разрез цилиндрического объёмного волномера для колебания TE_{01n} и даны размеры цилиндра для различных областей миллиметрового диапазона.

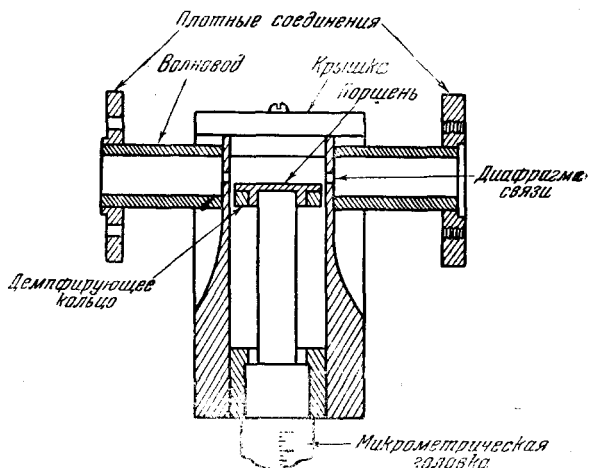


Рис. 11. Разрез объёмного волномера для колебания TE_{01n} . Диаметр цилиндра: 14,33 мм для верхней части J -диапазона (длина волны $\sim 8,1$ —11,0 мм), 11,91 мм для I — J -области (длина волны $\sim 7,0$ —8,5 мм), 9,52 мм для верхней части I -диапазона (длина волны $\sim 5,5$ —7,1 мм).

В случае серебряного цилиндрического резонатора, работающего в режиме TE_{01n} , добротность Q , определяющая остроту настройки, может быть приближённо определена из уравнения

$$Q = \frac{2,73 \cdot 10^8 \left[1 + 0,168 \left(\frac{D}{L} \right)^2 n^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{f} \left[1 + 0,168 \left(\frac{D}{L} \right)^3 n^2 \right]}, \quad (43)$$

где f указано в мегагерцах. Эту величину будет несколько понижать наличие окошка связи. Точность волномера зависит от полуширины его резонансной кривой, которая равна

$$\Delta f = \frac{f}{Q_{\text{эфф}}}, \quad (44)$$

где $Q_{\text{эфф}}$ есть эффективная добротность или добротность в нагруженном состоянии. Таким образом, при заданной точности требуемая величина Q возрастает с частотой. Колебание TM_{11n} , которое представляет собой вырождение TE_{01n} , может понизить Q для последнего, если имеет место перекрёстная связь. (О мерах предупреждения этого см. ⁵⁹.) Волномеры, которые были нами сконструированы для диапазона от 5 до 10 мм, имеют экспериментально измеренные добротности около 30 000.

Для 1,2-сантиметрового диапазона были сконструированы⁵⁹ цилиндрические объёмные волномеры, использующие колебания типа TE_{11n} . Они являются самокалибрующимися и имеют то дополнительное преимущество, что посторонние колебания можно исключать, ограничивая диаметр резонатора. Вследствие наличия дросселей, необходимых в плунжере, они при миллиметровых волнах более сложны в конструктивном отношении. Достижимая добротность также несколько ниже, чем для колебания TE_{0n} .

Волномеры можно удобно присоединять к микроволновой линии с помощью направленных ответвителей или Т-образных соединений. Обычно между волномером и генератором должно существовать ослабление на несколько децибел во избежание увеличения частоты генератора. При методе модуляции частоты «пик» волномера накладывается на линию поглощения, появляющуюся на экране осциллографа.

Эталонные умножители частоты. Были созданы точные эталоны частот для области сантиметровых волн, получаемые путём умножения эталонных низких частот, поддерживаемых с точностью, превосходящей $1:10^7$. Хотя эти эталоны были созданы для калибровки вторичных эталонов вроде объёмных волномеров, один из них применяется для непосредственного измерения спектральных линий⁶¹. Описания этих эталонов имеются в литературе^{62, 63, 64}.

Одна из систем⁶⁴ была разработана для получения эталонов в миллиметровой области и для прямых измерений линий поглощения. Начальная частота задаётся от генератора в 10 Мгц с температурной компенсацией, контролируемого станцией, передающей стандартные частоты (WWV-станция). С помощью фигуры Лиссажу достигается непрерывный контроль, как это показано на рис. 12. Частота 10 Мгц умножается до 270 Мгц с помощью обычных электронных ламп. Для превращения 270 Мгц в 2970 Мгц используется клистронный умножитель Sperry 2K47. Эта выходная частота умножается кристаллом в некоторое число раз до желаемой области. Таким способом получают интенсивные марки, отстоящие друг от друга на расстояние 2970 Мгц.

Кристалл модулируется также частотой 270 Мгц и дополнительно частотой 90 Мгц, накладываемой параллельно клистрону. Боковые частоты, создаваемые при этой модуляции, дают марки, покрывающие микроволновую область с интервалами в 90 Мгц.

Градурованный обычный радиоприёмник, также контролируемый радиостанцией WWV, используется для интерполяции между марками 90 Мгц следующим путём. Колебания маркера смешиваются с колебаниями источника в подходящем микроволновом кристаллическом смесителе. Приёмник настраивается на частоту биений между колебаниями генератора источника, облучающего ячейку, и эталонными колебаниями, ближайшими к линии поглощения. При методе качания частоты легко путём смешения двух сигналов наложить «пики» от приёмника на

линию поглощения, появляющуюся на экране осциллографа (см. рис. 12). Область настройки приёмника покрывает 90 МГц, так что возможен отсчёт от марок, расположенных по обе стороны от спектральной линии.

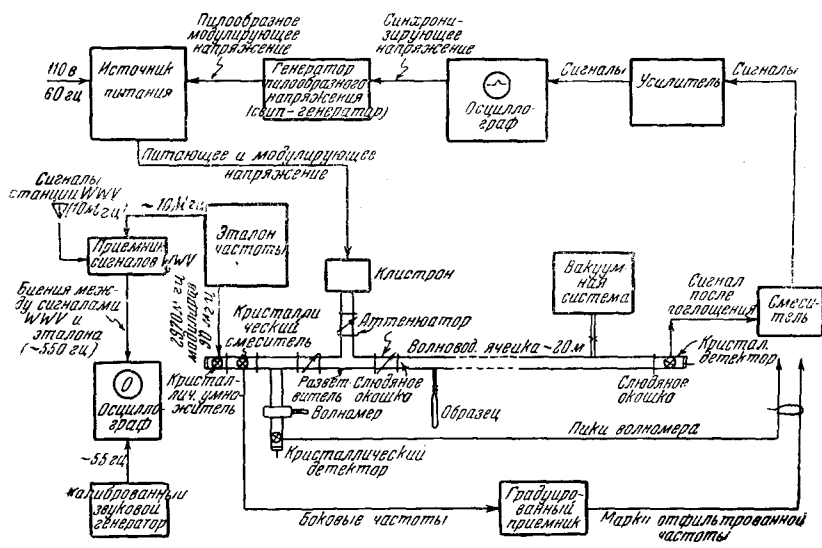


Рис. 12. Блок-диаграмма микроволнового спектрометра 64.

Поскольку сделанные таким образом два отсчёта должны дополнять друг друга до 90, обеспечивается постоянный контроль точности. Для идентификации марок применяются объёмные волномеры.

Линии NH_3 в миллиметровом диапазоне были измерены⁶⁴ при помощи описанной системы до линии 16,16, соответствующей 39 941,5 Мгц. На этих частотах ещё получались интенсивные марки. Можно думать, что мощность, достаточная для работы, может быть получена по крайней мере до 20-й гармоники*) частоты клистрона в 2970 Мгц, так что представляются осуществимыми прямые измерения до 5 мм. Если для облучения ячейки используется вторая гармоника, то измеряют на выходе генератора источника первую гармонику и частоту удваивают. При таком способе возможны точные измерения в области длин волн короче 5 мм.

С помощью описанного эталона спектральные линии можно измерять с точностью около 50 кГц на частоте 25 000 МГц и около

*) В другом эталоне⁶¹ используются гармоники кристалла вплоть до 35-й, дающей марки на частоте 32 256 Мгц.

кгц на частоте 40 000 Мгц. Гуд и Колс⁶³ приводят точность 0 кгц для линий NH_3 , измерявшихся в области 25 000 Мгц. Описания других эталонов частоты см.⁶⁵

Измерение разностей частот. Дели и другие⁶⁶ предложили метод получения изображения линий поглощения путём частотной модуляции генератора источника калиброванным настраиваемым низкочастотным генератором. Этот способ использовался для точного измерения малых интервалов между тесно расположенными линиями поглощения, вроде сверхтонких компонент инверсионного спектра аммиака.

Картер и Смит⁶⁷ предложили употреблять вторичный генератор незатухающих колебаний, настроенный в диапазоне, перекрываемом генератором источника при периодическом изменении его частоты. Они нашли, что интерференция обоих генераторов должна создавать острые сигналы. С помощью модуляции вторичного генератора вырабатываются боковые частоты, дающие сетку марок варьируемой и известной густоты. Эти способы более просты в осуществлении, чем эталонные умножители частоты, и могут применяться для точного измерения малых различий в частоте.

Для измерения больших различий в частоте удобным методом⁶⁸ является применение градуированного приёмника, измеряющего частоту биений между двумя генераторами, один из которых выбирается в качестве фиксированного генератора с постоянной частотой. Этот способ можно использовать для абсолютных измерений частоты при условии, что фиксированный генератор установлен на частоту известной линии поглощения. Однако для получения высокой точности фиксированный генератор должен быть стабилизирован на частоте этой известной линии.

III. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ *)

А. АТОМАРНЫЕ СПЕКТРЫ

$$\lambda = 20 \text{ см} \quad \sim 5 \text{ мм}$$

Границы от 0,05 до $3,5 \text{ см}^{-1}$, примерно указывающие (в числах волн на сантиметр) область доступных микрорадиоволн, охватывают разности энергий между многими термами как тонкой, так и сверхтонкой структуры большого количества атомов. Например, в результате взаимодействия ядерных магнитных моментов с магнитным полем валентных электронов основные состояния Na^{23} , Rb^{87} и Cs^{133} расщепляются на дублеты с разностью уровней в $0,059$, $0,228$ и $0,307 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Разности уровней дублетной тонкой структуры $2^2P_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ для H и Li составляют соответственно $0,365$ и $3,338 \text{ см}^{-1}$. Преимущества, которыми обладают микроволновые методы по сравнению с оптическими в отношении точности измерения таких интервалов, не нуждаются в подчёркивании. Однако экспери-

*) См. также обзор В. Л. Гинзбурга, УФН 31, вып. 3, 320 (1947). (Ред.)

ментальные трудности наблюдения атомных спектров в микроволновой области весьма велики. Каким образом в отдельных случаях удаётся преодолеть эти трудности, иллюстрируют наблюдения сверхтонкой структуры цезия Робертсом, Биром и Хиллом³⁷ и классические опыты Лемба и Ризерфорда с водородом³⁸. В опытах Робертса, Бира и Хилла удалось промерить 14 компонент переходов Cs. Применённый ими метод был описан в предыдущем разделе.

Результаты, полученные Лембом и Ризерфордом, имеют выдающееся значение, ибо они выявили первое отчётливое расхождение опыта с современной квантовой теорией. Согласно Дираку уровни с одинаковыми l и j должны быть вырождены, т. е. уровень $2^2 S_{1/2}$ должен совпадать с уровнем $2^2 P_{1/2}$ и т. д. Напротив, Лемб и Ризерфорд показали, что состояние $2^2 S_{1/2}$ в действительности выше, чем состояние $2^2 P_{1/2}$, примерно на 1000 Мгц.

Хотя их опыты были сделаны в микроволновой области, Лемб и Ризерфорд не измеряли непосредственно перехода с уровня $2^2 P_{1/2}$ на уровень $2^2 P_{3/2}$, соответствующего длине волны 2,74 см. Они воспользовались методом атомного пучка с детектором, чувствительным только к атомам, находящимся в возбуждённом состоянии. Детектор регистрировал атомы, находящиеся в метастабильном состоянии $2^2 S_{1/2}$. Когда эти атомы проходили сквозь слабое микроволновое излучение соответствующей частоты, некоторые из них поднимались в состояние $2^2 P_{3/2}$, из которого они могли затем быстро опуститься в основное состояние $1^2 S_{1/2}$. Это вело к убыванию индикаторного тока, так как детектора достигало меньшее количество возбуждённых атомов. Измерения велись с компонентами зеемановского расщепления перехода $2^2 S_{1/2} \rightarrow 2^2 P_{3/2}$ в слабом поле и путём экстраполяции определялась разность энергий в отсутствии поля.

Бете⁷⁰ показал, что аномалия в тонкой структуре водорода может быть результатом взаимодействия электрона с полем излучения. Эта возможность была указана Швингером, Вейскопфом и Оппенгеймером⁷⁰. Исходя из такого взаимодействия, Бете предсказал для уровня $2S$ смещение 1050 Мгц и пренебрежимо малое смещение для уровня $2P$, что находится в хорошем согласии с результатами измерений Лемба и Ризерфорда. Согласно теории Бете это электромагнитное смещение уровней возрастает с Z и быстро убывает с n . Так, смещение уровня $2^2 S_{1/2}$ для He^+ должно быть много больше, чем для водорода. (Согласно предсказанию Бете больше в 13 раз.) Смещение уровня $3S$ должно быть меньше, чем смещение уровня $2S$ того же атома. Это заключение может служить для проверки справедливости теории Бете*). Повидимому Лемб и Ризерфорд предполагают исследовать He^+ .

*) После того как этот раздел был написан, появилась заметка Фоуля (G. R. Fowle, Phys. Rev 74, 219 (1948)), в которой сообщается, что предсказанное смещение S -уровня ионизированного гелия было обнаружено в оптическом спектре.

Б. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

1. Инверсионные спектры

а) Аммиак. Инверсионный спектр аммиака является не только первым спектром, исследованным в микроволновой области, но и наиболее изученным теоретически микроволновым спектром. Как хорошо известно, молекулы аммиака поглощают микроволновое излучение вследствие их способности «выворачиваться наизнанку». Два равновесных положения атома азота, расположенные по обе стороны плоскости, определяемой тремя атомами водорода, разделены потенциальным барьером около $0,38 \text{ см}^{-1}$. Вследствие квантово-механического резонанса атом азота может проникнуть через барьер («туннельный эффект»). Это явление было рассмотрено теоретически⁷¹ и исследовано в инфракрасной области спектра по его влиянию на чисто ротационный спектр⁷². Инверсионный спектр аммиака состоит из нескольких отдельных линий, создаваемых молекулами, находящимися в различных ротационных состояниях. Эта тонкая структура была обнаружена Х. С. Хоу⁷³, теоретически объяснена Шенгом, Баркером и Деннисоном⁷⁴, Гудом⁷⁶ и, позднее, многими другими исследователями.

Формула для тонкой структуры, полученная Шенгом, Баркером и Деннисоном⁷⁴, содержит недостаточно членов для получения хорошего соответствия с микрорадиоспектроскопическими данными. Для вычисления тонкой структуры инверсионного спектра аммиака была применена Гудом⁷⁶ и, позднее, Симонсом и Горди⁵⁴ формула четвертой степени

$$\nu = \nu_0 + A J(J+1) + BK^2 + CJ^2(J+1)^2 + DJ(J+1)K^2 + EK^4, \quad (45)$$

использованная Славским и Деннисоном⁷⁷ для расчёта чисто ротационных спектров нежёстких симметричных молекул. Работа последних из упомянутых исследователей содержит измерения в области миллиметровых волн для линий вплоть до $J=16$, $K=16$ и формулу для тонкой структуры линий в специальной форме:

$$\nu(\text{в Мгц}) = 23,787 - 151,3 \cdot J(J+1) + 211,0K^2 + 0,5503 J^2 - 1,531J(J+1)K^2 + 1,055_5 K^4. \quad (46)$$

Эта формула удовлетворяет результатам измерений с точностью до 25 Мгц. Таким образом, удовлетворительное согласие должно иметь место и для термов ещё более высокого порядка. Наблюдённые положения линий тонкой структуры приведены в таблице II. Стрендберг, Киль, Вентик и Гильгер⁶¹ отметили аномалию в положении линий $K=3$. Эта аномалия была объяснена Нильсеном и Деннисоном⁷⁸ на основании K -расщепления этих уровней.

Формула Ван-Флека-Вейскопфа⁷⁹, специализированная для инверсионного спектра аммиака, принимает для отдельных линий при резонансной частоте и температуре $T = 300^\circ \text{C}$ вид, весьма близкий к

$$\alpha = 18\nu^2 [K^2(2J+1)/J(J+1)] g \times \\ \times \exp [-0,0475J(J+1) + 0,0174K^2], \quad (47)$$

где $g=1$ для $K=1, 2, 4, 5, \dots$, $g=2$ для $K=3, 6, 9, \dots$ и ν измеряется в Мгц .

При этой специализации пренебрегается ядерным квадрупольным сверхтонким расщеплением линий, а также принимается, что полуширина линий $\Delta\nu$ составляет 13 Мгц для давления в 1 мм ртутного столба. Блини и Пенроз⁷⁵ получили эмпирическое подтверждение того, что полуширина линий изменяется как $[K^2/J(J+1)]^{\frac{1}{3}}$. Этим изменением, однако, можно здесь пренебречь. В преобразовании, сделанном выше, принято

$$\mu_J^2 = (1,44 \cdot 10^{-18})^2 [K^2/J(J+1)].$$

Уравнение (47) было использовано для выяснения коэффициентов поглощения NH_3 , приведённых в таблице II.

Сверхтонкая структура N^{14}H_3 , форма линий и другие свойства спектра NH_3 будут обсуждены в следующем разделе.

б) Другие молекулы. Хотя инверсионный спектр был столь тщательно исследован только для NH_3 , ясно, что этот тип спектра может быть наблюден в микроволновой области и для некоторых других молекул. В инфракрасной области Сезерланд, Ли и Ву⁸⁰ наблюдали расщепление в $2,4 \text{ см}^{-1}$ для возбуждённого вибрационного состояния ν_2 молекулы PH_3 . Оно обусловит микроволновый спектр в области длин волн около 4,2 мм . При комнатной температуре только около одного процента молекул находится в состоянии ν_2 . Тем не менее, небольшим нагреванием этот спектр может быть сделан легко наблюдаемым. Аналогично, было бы возможно наблюдать инверсионный спектр для состояния ν_2 ND_3 , который, на основании инфракрасных исследований⁸¹, следует ожидать в области длин волн около 4,1 мм . Населённость состояния ν_2 ND_3 составляет около трёх процентов. Спектры инверсионного типа других молекул⁸¹, таких, как H_2O_2 , также могут хорошо выявляться в микроволновой области.

2. Электронные спектры

Кислород. В отличие от большинства микроволновых спектров поглощения, спектр кислорода⁸² возникает в большей мере в результате магнитной, чем в результате электрической связи с полем излучения. Вследствие своей симметрии молекула O_2 не имеет постоянного электрического дипольного момента, но зато имеет в своём

Таблица II

Микроволновые частоты и коэффициенты
поглощения аммиака

J	K	Частоты в Мгц			Коэффициент поглощения в см ⁻¹ ·10 ⁶ ****)
		Гуд и Колс *)	Стрендберг и др. **)	Симонс и Горди ***)	
N ¹⁴ H ₃					
1	1	23 694,49	23 694,48		140
2	2	23 722,63	23 722,59		320
2	2	23 098,79	23 098,78		62
3	3	23 870,13	23 870,09		720
3	2	22 834,17	22 834,02		130
3	1	22 234,53	22 234,49		30
4	4	24 139,41	24 139,38		390
4	3	22 688,29	22 683,73		340
4	2	21 703,36	21 703,32		77
4	1	21 134,29	21 134,46		14
5	5	24 532,98	24 532,90		370
5	4	22 653,00	22 653,00		170
5	3	21 285,27	21 285,32		150
5	2	20 371,46	20 371,51		28
6	6	25 056,02	25 056,06		320
6	5	22 732,43	22 732,47		150
6	4	20 994,61	20 994,63		54
6	3	19 757,57	19 757,55		63
7	7	25 715,17	25 715,11		260
7	6	22 924,94	22 924,88		240
7	5	20 804,83	20 804,76		56
7	4		19 218,52		26
8	8			26 518,91	190
8	7	23 232,24	23 232,16		10
8	6	20 719,21	20 719,19		80
9	9			27 478,00	230
9	8	23 657,48	23 657,44		58
9	7	20 735,44	20 735,47		26
10	10			28 604,73	83
10	9	24 205,29	24 205,20		72
10	8	20 852,51	20 852,50		16
11	11			29 914,66	55
11	10	24 881,90			19
11	9	21 070,70	21 070,76		17
12	12			31 424,97	50
12	11	25 695,23			11
12	10		21 391,55		4,6
13	13			33 156,95	16
13	12			26 655,00	12
14	14			35 134,44	8,8
14	13			27 772,52	2,8

Окончание табл. II

J	K	Частоты в Мгц			Коэффициент поглощения в см ⁻¹ · 10 ⁶ ****)
		Гуд и Колс *)	Стрендберг и др. **)	Симонс и Горди ***)	
N ¹⁴ H ₃					
15	15			37 385,18	8,3
15	14			29 061,14	1,3
16	16			34 941,54	2,0
N ¹⁵ H ₃					
1	1	22 624,96			6,0
2	2	22 649,85			12,8
2	1	22 044,28			2,3
3	3	22 789,41			27,1
3	2	21 783,98			5,0
3	1	21 202,30			1,1
4	4	23 046,10			14,7
4	3	21 637,91			12,8
4	2	20 682,87			2,9
5	5	23 421,99			13,5
5	4	21 597,86			6,4
5	3	20 272,04			5,7
6	6	23 922,32			11,7
6	5	21 667,93			5,6
7	7	24 553,42			9,0
7	6	21 846,41			8,9
8	8	25 323,51			6,8
8	7	22 134,89			0,38
9	8	22 536,26			2,2
10	9	23 054,97			2,7

*) W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. 71, 383 (1947).

**) M. W. P. Strandberg, R. Kyhl, T. Wentink, Jr. and R. E. Hillger, Phys. Rev. 71, 326 (1947).

***) J. W. Simmons and W. Gordy, Phys. Rev. 73, 713 (1948).

****) Для концентрации изотопов, имеющей место в естественных условиях.

основном состоянии $^3\Sigma$ постоянный магнитный дипольный момент, равный двум магнетонам Бора. Резонансное поглощение, выявляемое в области длин волн порядка 5 мм, соответствует не переходам между различными вращательными уровнями, но переходам между термами тонкой структуры данных вращательных уровней. Эта тонкая структура появляется вследствие взаимодействия между вращательным моментом молекулы, характеризуемым квантовым числом K , и полным электронным спиновым моментом, определяемым квантовым числом S . Поскольку в Σ -состоянии электронный орбитальный момент отсутствует, квантовое число полного момента J имеет вид

$$J = K + S, K + S - 1, \dots, K - S.$$

Правила отбора суть $\Delta J = \pm 1$ и $\Delta K = 0$. Для O_2 $S = 1$ и, следовательно, возможны три значения J для каждого данного значения K . Поэтому каждый вращательный уровень K расщепляется в триплет. Интервалы между компонентами триплета зависят от природы и величины связи S с осями молекулы⁸³.

Формула для интервалов между линиями сверхтонкой структуры, выведенная Крамерсом⁸⁴ и исправленная и дополненная Шлаппом⁸⁵, даёт для микроволновых частот

$$\begin{aligned} \nu \text{ (в см}^{-1}\text{)} &= -(2K + 3)B + \lambda + [(2K + 3)^2 B^2 + \\ &\quad + \lambda^2 - 2\lambda B]^{\frac{1}{2}} - \mu(K - 1) \\ \text{для } J = K + 1 \rightarrow K & \qquad \qquad \qquad (48) \\ \text{и } \nu \text{ (в см}^{-1}\text{)} &= (2K - 1)B + \lambda - [(2K - 1)^2 B^2 + \\ &\quad + \lambda^2 - 2\lambda B] + \mu K \\ \text{для } J = K - 1 \rightarrow K. & \end{aligned}$$

Здесь $K = 1, 3, 5, 7, \dots$, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$, I_B — момент инерции молекулы, λ и μ — коэффициенты связи, значения которых должны быть определены опытным путём. Из оптических данных они имеют следующие значения: $B = 1,43777 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 1,985 \text{ см}^{-1}$ и $\mu = 0,00837 \text{ см}^{-1}$ ^{82, 83}.

Приведённые выше формулы предсказывают две серии тесно расположенных линий. Все они, кроме одной, должны находиться в области длин волн порядка 5 мм. Линия $K = 1$, соответствующая переходу $J = K - 1 \rightarrow K$, должна иметь длину волны, близкую к 2,5 мм. Берингер² измерял поглощение кислорода *) в области от 4,8 до 5,9 мм при столь высоких давлениях, что структура не могла быть разрешена. Измерения линий при более низких давлениях

*) См. U. R. L. L a m o n t, Phys. Rev. 74, 353 (1948).

ныне вполне осуществимы. Их можно было бы использовать для получения более точных значений интервалов между компонентами тонкой структуры и параметров λ и μ .

Ван-Флек⁸² вычислил поглощение микрорадиоволн кислородом как в резонансной, так и в нерезонансной областях и сравнил результаты вычислений с измерениями Берингера² и др. Согласие между теорией и опытом было найдено удовлетворительным. Он принял $\Delta\nu = 0,02 \text{ см}^{-1}$ в качестве наиболее вероятного значения для полуширины линий при атмосферном давлении. Измеренное Берингером максимальное поглощение чистого кислорода в области длин волн порядка 5 мм при атмосферном давлении составляет около 67 дб/мм или $7,7 \cdot 10^{-5}$ непер/см.

Хотя кислород является единственным известным примером этого типа спектра, выявляющегося в микроволновой области, не исключена возможность, что подобное поглощение может попасть в доступную микроволновую область спектра и в случае других молекул, имеющих неспаренные электроны, например S_2 , SO или Se_2 .

3. Чисто ротационные спектры

а) Двухатомные и линейные многоатомные молекулы. Вращательные частоты двухатомных молекул с удовлетворительной для наших целей точностью даются формулой⁸⁵

$$\nu \text{ (в см}^{-1}\text{)} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3, \quad (49)$$

где $J=0, 1, 2, \dots$; $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$, $D = \frac{4B^3}{\omega^2}$, I — момент инерции и ω — собственная частота колебаний.

Для J , меньших примерно 3, вторым членом в (49) обычно можно пренебречь. Для JCl, например, при $J=4$ второй член составляет только 80 кГц, но для $J=10$ достигает уже 1,6 МГц. Достаточно точные значения D могут быть получены из микроволновых измерений вращательных спектров только в том случае, если могут быть измерены вращательные линии с J , большим чем примерно $J=10$. Таким образом, некоторые колебательные частоты могут быть определены из вращательных спектров.

В случае двухатомных молекул измерение положения только одной ротационной линии, соответствующей низшему значению J , позволяет точно определить меядерное расстояние для основного колебательного состояния. Если измерения также могут быть сделаны с молекулами, находящимися в возбужденном колебательном состоянии, могут быть получены равновесные значения параметров. В первом приближении⁸⁶

$$B_n = B_e - \alpha \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

где n — колебательное квантовое число и a — малая постоянная. Если, как это обычно бывает, используются и основное и первое возбуждённое состояния, то

$$B_e = \frac{1}{2}(3B_0 - B_1), \quad \alpha_e = B_0 - B_1.$$

Единственной двуатомной молекулой, чей чисто вращательный спектр был исследован в микроволновой области, является моноклорид иода. Впервые об обнаружении этого спектра сообщил Вейднер⁵⁷, наблюдавший в области длин волн порядка 4,5 см переход $J=0 \rightarrow 1$. Позднее он был более детально изучен Тоунесом, Мерриттом и Райтом⁸⁷ в области длин волн порядка 1,2 см. Определённые ими молекулярные и ядерные постоянные приведены в таблицах IV — IX.

Из микроволновых вращательных спектров двуатомных молекул можно также определить отношение масс различных изотопов. Разность частот, соответствующих различным изотопам в основном колебательном состоянии, исправленная с учётом ядерного квадрупольного и ядерного магнитного возмущений, равна⁸⁸

$$\Delta \nu_r = \nu_r - \nu_r^i = 2B_e(J+1)(1-\rho^2) - \alpha_e(1-\rho^3)(J+1) - 4D(1-\rho^4)(J+1)^3, \quad (50)$$

где B_e , α_e и D относятся к изотопу, соответствующему ν_r и $\rho = \left(\frac{\mu}{\mu_i}\right)^{1/2}$. Таким образом, из (50) может быть получено значение ρ и, тем самым, определено отношение масс. Кроме того, если используются линии с низшими J , то последним членом в (50) можно пренебречь. Применяя микроволновые методы к JCl, Тоунес, Мерритт и Райт⁸⁰ получили для отношения масс $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ значение $0,945\,980\,1 \pm 0,000\,005\,0$. Это согласуется со значением, данным Астоном⁸⁹: $0,945\,980\,6 \pm 0,000\,030\,0$, но не с более поздним значением, опубликованным Маттаухом⁹⁰: $0,945\,944\,1 \pm 0,000\,006\,5$. Нет сомнения, что в будущем подобным образом будут определены значения отношений масс многих других изотопов.

Вращательные частоты линейных многоатомных молекул даются тем же уравнением (49). Значение параметра D не всегда может быть получено из колебательных частот, однако в тех случаях, когда D не пренебрежимо мало, его значение может быть определено из измерений микроволновых вращательных спектров. Равновесные значения B в первом приближении⁹¹ даются уравнением

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(n_i + \frac{d_i}{2} \right),$$

где суммирование распространяется на все колебания, причём вырожденные колебания учитываются только один раз. n_i означают колебательные квантовые числа, d_i — степени вырождения колебаний

и α_i — малые постоянные, соответствующие различным типам колебаний. Таким образом, значение B_e можно получить путём измерений с молекулами, находящимися в $m+1$ различных колебательных состояниях, где m — число типов колебаний, присущих данной молекуле. Вследствие взаимодействия между колебаниями и вращениями, имеющего место в случае вырожденных типов колебаний, связанных с изменением валентных узлов, возникает удвоение вращательных линий, называемое l -удвоением. Расстояние между компонентами дублетов возрастает с ростом J и определяется соотношением⁹²

$$\Delta\nu = 2q(J+1),$$

где q — малая постоянная, значение которой было теоретически найдено Нильсеном и Шефером⁹³.

Эта постоянная была определена для некоторых молекул непосредственно из микроволновых измерений^{94, 95}. Согласие со значениями, полученными на основании теоретических расчётов, оказалось только приблизительным.

Поскольку линейные многоатомные молекулы, вообще говоря, характеризуются $n-1$ независимыми молекулярно-структурными параметрами, их структура не может быть определена, исходя из одного только момента инерции, как это делается в случае двуатомных молекул. С очень хорошим приближением, однако, междядерные расстояния остаются неизменёнными при замене данного атома различными изотопами. Производя измерения с молекулами в $n-1$ различных изотопических комбинациях, возможно определить структуру молекулы полностью. Вследствие различия нулевых колебательных энергий для различных изотопов средние междядерные расстояния в основном колебательном состоянии для молекул, содержащих различные изотопы, совпадают не полностью. В большинстве случаев, однако, это различие не вызывает в структурных определениях ошибок, превышающих несколько тысячных долей.

Если пренебречь сверхтонкой структурой или иным расщеплением, то коэффициент поглощения для отдельной микроволновой вращательной линии при резонансной частоте оказывается очень близким к величине

$$\alpha \text{ (в см}^{-1}\text{)} = \frac{8\pi^2 N F_\nu \nu^3 |\mu_J|^2}{3ckT\Delta\nu} \cdot \frac{g_I g_J}{Q_r} \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right). \quad (51)$$

Это выражение применимо к линейным, как симметричным, так и асимметричным молекулам. Здесь:

N — число молекул в 1 см³ поглощающей среды;

ν — частота вращательной линии в гц ;

$|\mu_J|^2$ — квадрат матричного элемента для момента, соответствующего переходу (средний для всех ориентаций J);

c , k и T — скорость света, постоянная Больцмана и абсолютная температура, соответственно;

$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$ — полуширина линии, т. е. половина её ширины между точками, соответствующими половине максимальной интенсивности; τ — среднее время пробега между соударениями, возмущающими молекулярные колебания;

$F_v = \frac{g_l}{Q_v} \exp\left[-\frac{\omega_l hc}{kT}\right]$ — доля молекул, находящихся в определённом колебательном состоянии; g_l — статистический вес состояния; $\omega_l hc$ — избыток энергии по сравнению с основным колебательным состоянием; Q_v — колебательная функция распределения;

$\frac{g_l g_J}{Q_r} \exp\left[-\frac{E_r}{kT}\right]$ — доля молекул, находящихся в нижнем вращательном состоянии перехода; $g_l g_J$ — вес состояния и Q_r — вращательная функция распределения.

Для несимметричных двуатомных и линейных многоатомных молекул, которые представляют здесь интерес,

$$g_n = 1, \quad g_J = 2J + 1, \quad |\mu_J|^2 = \mu^2 \frac{J+1}{2J+1},$$

$$Q_r = \frac{kT}{hcB}, \quad E_r = hcBJ(J+1),$$

и приведённое выше соотношение принимает вид

$$\alpha = \frac{4\pi^2 N F_v hc \nu^3 \mu^2}{3 (kT)^2 \Delta\nu} \exp\left[-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right], \quad (52)$$

где α , B , ν и $\Delta\nu$ выражены в см^{-1} и μ (дипольный момент) в электростатических единицах. В этом выражении J относится к нижнему состоянию. Из кинетической теории следует, что среднее время свободного пробега τ пропорционально $\sqrt{T}$ и обратно пропорционально давлению. Экспериментально хорошо установлено, что в условиях, когда молекулярные соударения являются основной причиной уширения линий и давления не превышают 10 см ртутного столба, полуширина линии пропорциональна давлению. Для этого случая мы можем написать:

$$\Delta\nu = (\Delta\nu)_1 P_{mm} \sqrt{\frac{300}{T}}, \quad (53)$$

где $(\Delta\nu)_1$ — полуширина линии при давлении в 1 мм ртутного столба и температуре 300° К. При этом предполагается, что все соударения в равной мере эффективны в отношении прерывания молекулярных колебаний независимо от скорости молекул. Число молекул в 1 см^3 поглощающей толщи даётся соотношением

$$N = 9,68 \cdot 10^{18} \frac{P_{mm}}{T}.$$

С помощью этих выражений полученное выше уравнение приводится

к виду, удобному для вычислений:

$$\alpha = \frac{76,7 \cdot 10^{-3} F_{\nu} \mu^{3/2}}{T^{5/2} (\Delta\nu)_1} \cdot \exp \left[-0,72 \frac{J_{\nu}}{T} \right], \quad (54)$$

где μ выражено в дебаевских единицах, а $\nu, (\Delta\nu)_1$ и α попрежнему в см^{-1} . Некоторые из значений полуширины линий содержатся в таблице IV. Приведенные уравнения показывают преимущества изучения молекул при низких температурах и высоких частотах вследствие более сильного поглощения при этих условиях.

Некоторое количество линейных молекул уже исследовалось в микроволновой области спектра. Полученные результаты сведены в таблицы VI и VII.

Молекулы типа симметричного волчка. Вращательная энергия нежёсткой молекулы типа симметричного волчка была найдена Славским и Деннисоном⁷⁷ и в записи Герцберга⁹⁶ имеет вид

$$\frac{E_r}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4, \quad (55)$$

где $A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}$, (I_A — момент инерции относительно оси симметрии), $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$ (I_B — момент инерции относительно оси, перпендикулярной к оси симметрии), D_J , D_{JK} и D_K — коэффициенты дисторсии — постоянные, крайне малые по сравнению с A и B .

Применяя обычные боровские соотношения для правил отбора

$$\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0,$$

получаем вращательные частоты

$$\nu_r (\text{в } \text{см}^{-1}) = 2B(J+1) - 4D_J(J+1) - 2D_{JK}(J+1)K^2, \quad (56)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

Для нижних вращательных состояний последними членами можно пренебречь и

$$\nu_2 = 2B(J+1) = 1677929 \frac{J+1}{I_B},$$

где ν_2 и B выражены в Мгц и I_B — в $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot 10^{-40}$ и где принято значение $\hbar = 6,6242 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$.

Приведенное выше выражение не включает возмущений ядер частыми столкновениями. Однако это может быть учтено добавлением к нему соответствующего члена, который будет дан в разделе, посвященном сверхтонкой структуре. Точно так же оно перестает быть строго справедливым для молекул, находящихся в возбужденных колебательных состояниях. Формулы для возбужденных колебательных состояний были получены. Их обсуждение см.⁹⁷.

Коэффициент абсорбции данной вращательной линии при резонансной частоте может быть вычислен с помощью формулы (51) при следующих значениях параметров (отличающихся от значений параметров в случае линейных молекул)^{98, 99}:

$$|\mu_J|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)},$$

$$E_J = hcBJ(J+1) + (A-B)K^2,$$

$$g_J = \begin{cases} 2(2J+1) & \text{для } K \neq 0, \\ 2J+1 & \text{для } K=0. \end{cases}$$

Для случая молекул с тремя одинаковыми атомами, расположенными по углам (типа PF_3 или CH_3Cl),

$$G_I = \begin{cases} \frac{1}{3}(2I+1)(4I^2+4I+3) & \text{для } K, \text{ делимых на } 3, \\ \frac{1}{3}(2I+1)(4I^2+4I) & \text{для } K, \text{ неделимых на } 3, \end{cases}$$

$$Q_r = \frac{(2I+1)^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{B^2A} \cdot \left(\frac{KT}{hc}\right)^3},$$

где I — ядерный спин тождественных атомов, расположенных по углам.

Были изучены микроволновые вращательные спектры ряда молекул типа симметричного волчка. Полученные результаты собраны в таблице молекулярных и ядерных констант. Поскольку из измерений получаются только значения I_B , для более полного выяснения молекулярной структуры прибегают к использованию молекул с различным изотопическим составом.

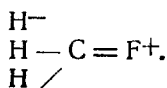
Строение метилгаллоидов в течение длительного времени оставалось предметом спекуляций. Наиболее надёжные оценки расстояния $\text{C}-\text{NaI}$ (с погрешностью около трёх процентов) были сделаны с помощью дифракции электронов. Однако этим путём, вследствие слабого рассеяния электронов водородом, не могут быть определены ни валентные углы, ни расстояния $\text{C}-\text{H}$. Точные значения I_A и I_B порознь не могут быть получены из инфракрасных вращательно-колебательных спектров. Но, используя соотношение Джонсона и Деннисона¹⁰⁰

$$\sum \Delta v_i = \left(\frac{6}{I_A} - \frac{7}{I_B} \right) \frac{h}{8\pi^2 c},$$

можно выразить один момент через другой путём измерения расщепления линий в колебательных полосах, соответствующих трём основным взаимно перпендикулярным колебаниям молекулы.

Если теперь I_B точно определить из микроволнового вращательного спектра, то с помощью приведённой формулы может быть вы-

числено I_A . С помощью указанного приёма и путём микроволновых измерений с молекулами различного изотопического состава было произведено полное определение структур всех четырёх метил-галондов^{101, 102}. Как и следовало предполагать, расстояния C—H у этих молекул оказались не одинаковыми, но монотонно изменяющимися от F до J. Расстояния C—H располагаются в последовательность, обратную последовательности возрастания постоянных сил связи. За исключением C—F, связи C—Hal длиннее, чем ожидалось. Они значительно длиннее, чем ковалентные радиусы простых связей, если использовать предположенное Паулингом¹⁰³ значение радиуса C, равное 0,77 Å. Согласие становится лучше, если использовать изменённый радиус C, равный 0,79 Å, предложенный автором¹⁰⁴ на основании рассмотрения работы Мюликена, Рике и Броуна¹⁰⁵ по углеводородам. Исклчительно короткое расстояние C—F во фтористом метиле, равное 1,385 Å, указывает на то, что связь имеет в значительной мере характер двойной связи, соответствующей структуре типа



Шомекер-стивенсоновская¹⁰⁶ поправка на ионный характер связи ($0,09 |x_1 - x_2|$) может объяснить некоторое уменьшение расстояния C—F по сравнению с суммой радиусов, но для других галоидозамещённых эта поправка существенно ухудшает согласие с измеренными значениями. Пока полное определение структур частично зависит от данных, почерпнутых из инфракрасных спектров, некоторое улучшение в точности определения расстояния C—H и валентных углов может быть достигнуто путём микроволновых измерений с молекулами, содержащими дополнительные изотопические комбинации. На этом пути полное определение структур может быть сделано, опираясь только лишь на микроволновые данные. Подобные измерения уже планируются Дж. У. Симмонсом.

Метил-цианид¹⁰⁷, метил-изоцианид¹⁰⁷, метил-ацетилен¹⁰⁸ и карбонил бора¹⁰⁹, как было показано, имеют симметричные структуры. Другие методы уже указывали на симметричность структуры, но слабая асимметрия не могла быть обнаружена методом, применявшимся ранее. В предварительном сообщении нашей лаборатории¹¹⁰ было отмечено, что дополнительные линии для перехода $J=1 \rightarrow 2$ у CH_3NC , возможно, указывают на слабую асимметрию структуры. В настоящее время доказано, что эти дополнительные линии создаются молекулами, находящимися в возбуждённых колебательных состояниях. Некоторые из молекулярных параметров были определены, и их можно найти в таблицах VI и VII.

Дальнейшие работы развиваются в направлении изучения названных соединений с молекулами, содержащими различные изотопы угле-

рода. Имеется надежда, что структура каждого из этих соединений вскоре будет полностью определена.

Результаты, полученные для этих и других молекул типа симметричного волчка, собраны в таблицах VI и VII. Ядерные эффекты будут рассмотрены ниже.

Молекулы типа асимметричного волчка. Вращательная энергия для молекул типа асимметричного волчка была выражена Уангом¹¹¹ в виде

$$\frac{E_r}{hc} = \frac{1}{2} (B + C) J(J - 1) + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] W_\tau, \quad (57)$$

где

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}$$

и где I_A , I_B , I_C — три главных момента инерции, не совпадающих между собой. W_τ является здесь аналогом K^2 для симметричного волчка. Однако в отличие от K^2 W_τ не ограничивается целочисленными значениями, но в общем случае является сложной алгебраической функцией моментов инерции. Каждому значению J соответствует $2J + 1$ значений W_τ , отмечаемых квантовым номером τ , принимающим целочисленные значения, лежащие между $-J$ и $+J$. Алгебраические выражения для W_τ в функции параметра $b = \frac{C - B}{2A - (B + C)}$ были получены для значений J вплоть до $J = 10$ Нильсеном¹¹² и для $J = 11$ — Рендаллом, Деннисоном, Гинсбергом и Вебером¹¹³. Эти уравнения воспроизведены для значений J вплоть до $J = 6$ Герцбергом¹¹⁴. Степени этих уравнений возрастают с J . Поэтому точное решение возможно только для очень низких значений J .

Кингом, Гейнером и Кроссом¹¹⁵ были составлены таблицы, предназначенные для облегчения многих утомительных вычислений, связанных с анализом молекул типа асимметричного волчка. Они были первоначально составлены применительно к инфракрасным спектрам, и для того, чтобы стать удобными при исследованиях в микроволновой области, нуждаются в значительном расширении. Несмотря на это, они весьма полезны и в их современном виде. Авторы выражали вращательную энергию в виде

$$\frac{E_r}{hc} = \frac{1}{2} (A + C) J(J + 1) + \frac{1}{2} (A - C) E_\tau^J, \quad (58)$$

где A и C имеют их обычные значения, и третий момент инерции выражается как неявная функция E_τ^J . E_τ^J раскрывается как функция x , где

$$x = \frac{2B - (A + C)}{A - C}.$$

В таблице I упомянутой работы¹¹⁵ даны значения E_τ^J для 11 значений параметра x , лежащих между -1 (симметричный волчок) и 0 (полностью асимметричный волчок), и для J вплоть до $J = 12$. Интер-

поляция*) между значениями E_{τ}^J , имеющимися в таблице, обычно недостаточно точна для микроволновых спектров.

Таблица II названной работы даёт разложение E_{τ}^J в ряд по степеням x :

$$E_{\tau}^J = \Sigma A_{\tau n} x^n.$$

Разложение проводится только до второго порядка, следовательно, применимо только для очень малых значений x , т. е. для наиболее асимметричных типов молекул. Таблица III в той же работе даёт E_{τ}^J в виде степенного ряда по δ :

$$E_{\tau}^J = \Sigma B_{\tau n} \delta^n,$$

где

$$\delta = \frac{x+1}{2} = \frac{B-C}{A-C}.$$

Разложение проводится до третьего порядка. Оно применимо только для очень слабо асимметричных ротаторов, т. е. для очень малых δ , и для сравнительно малых значений J , поскольку для высоких J ряд сходится медленно.

Недавно Гольден¹¹⁶ развил метод, позволяющий в ряде случаев точно определить уровни асимметричного ротатора для высоких J . Им показано, что решения уравнения Матье (которые уже протабулированы) могут быть преобразованы таким образом, что они в хорошем приближении дают значения уровней энергии для больших J , соответствующих в предельном случае симметричного волчка малым K . Для получения точных значений уровней используются методы возмущений. Соответствующий принцип был также применён¹¹⁷ для получения удовлетворительных решений для слабо асимметричного ротатора при больших J , соответствующих в предельном случае симметричного волчка большим K . В дополнение к другим трудностям центробежная дисторсия для состояний с большими J крайне увеличивает трудности интерпретации спектров асимметричного ротатора. Это разбирается во втором сообщении Гольдена¹¹⁸.

Помимо трудоёмкости задачи получения численных решений, проблема правильного определения уровней весьма сложна. Выдающееся значение при этом приобретает эффект Штарка¹¹⁹.

Правила отбора для слегка асимметричного ротатора могут быть получены непосредственно из идентификации уровней с соответствующими K для предельного симметричного ротатора. Обсуждение различных случаев можно найти в работах Герцберга¹²⁰ и Кросса, Гейнера и Кинга¹²¹.

Кросс, Гейнер и Кинг составили также таблицы¹²¹, позволяющие легко вычислять интенсивности линий асимметричных ротаторов. При-

*) Метод для осуществления быстрой интерполяции при помощи перфорированных карточек описан G. W. King, P. C. Cross and G. B. Thomas, J. Chem. Phys. 14, 35 (1936).

ведённое выше уравнение (51) может быть использовано вместе с этими таблицами для отыскания коэффициентов поглощения, если положить

$$\mu_J = \mu^2 |\Phi|^2,$$

где μ — постоянный дипольный момент молекулы и где, в обозначениях авторов,

$$|\Phi|^2 = \sum_{X, Y, Z} \sum_{M''} \sum_{M'} |(\Phi_{F_g} A) J'', \tau'', M''; J', \tau', M'|^2.$$

Численные значения этой функции даны в указанных исследованиях для J вплоть до $J=12$ и для пяти различных значений x (степени асимметрии). Эти авторы¹²² вычислили микроволновые коэффициенты поглощения специально для H_2O , HDO , D_2O и подобных молекул.

До сих пор опубликовано только два полных структурных анализа асимметричных молекул по микроволновым спектрам (см. табл. VII). Однако вследствие изобилия сравнительно простых асимметричных молекул нет сомнения, что в ближайшем будущем будет проделана в этом направлении большая работа. Изучение некоторых других молекул этого типа уже производится, и некоторые предварительные результаты собраны в таблицах VI и VII. Большое количество труда, необходимое для анализа асимметричного ротатора, частично вознаграждается обилием получаемых сведений. Поскольку все моменты инерции могут быть определены из одних чисто ротационных спектров, можно, например, определить структуру трёхатомных молекул, не прибегая к различным изотопическим комбинациям.

Внутренние вращения. Представляют интерес молекулы, одна часть которых может вращаться относительно другой части. Можно ожидать, что те из них, у которых одна из вращающихся частей имеет дипольный момент с компонентой, перпендикулярной к оси вращения, и достаточно большой момент инерции, будут иметь микроволновые внутренние вращательные спектры.

Пока не опубликовано ни одного свободного внутреннего вращательного спектра в микроволновой области, хотя опубликованы спектры, вызываемые, по видимому, связанными внутренними вращениями группы OH в CH_3OH и группы NH_2 в CH_3NH_2 .

Теория внутренних вращений была разработана для случая симметричного волчка Нильсеном¹²⁴ (см. также Колер и Деннисон¹²⁵). Эта теория применима также и к слегка асимметричному ротатору. Она предсказывает две серии линий, даваемых в записи Герцберга¹²⁶ как

$$\nu = A_1 - B \pm 2BK \pm 2A_1K_1, \quad (59)$$

причём

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad A_1 = \frac{h}{8\pi^2 c I_{A_1}},$$

где I — момент инерции относительно оси симметрии внутренней

вращающейся части, имеющей дипольный момент, и где K_1 — абсолютное значение квантового числа для этого вращения. Для симметричных молекул, таких, как $\text{H}_3\text{C} - \text{CF}_3$, нельзя ожидать внутренних вращательных спектров, но внутренние вращения, тем не менее, можно обнаружить косвенным путём по центробежным эффектам в обычном вращательном спектре.

Серии линий для CH_3OH и CH_3NH_2 были обнаружены Гершбергером и Туркевичем¹²³ в области около 1,2 см. Серии линий CH_3OH изучались Дейли³¹ и Колсом¹²⁷. Линии были интерпретированы Беркхедом и Деннисоном*) как возникающие в результате связанных внутренних вращений группы OH, соответствующих переходам $J = 2 \rightarrow 2$ и $K = 2 \rightarrow 1$. Линии, соответствующие свободным внутренним вращениям OH, должны попадать в инфракрасную область спектра¹²⁸. Однако энергия ограниченных вращений¹²⁵, могущая быть отрицательной, достаточна, чтобы линии оказались в области около 1 см, если только высота барьера имеет соответствующую величину. Высота барьера, выбранная Беркхедом и Деннисоном путём подбора, равна 320 см^{-1} , — несколько ниже, чем предыдущие определения из инфракрасных спектров¹²⁸. Они трактовали молекулу как асимметричный волчок со связанными внутренними вращениями. Путём должного выбора трёх параметров в их формуле они смогли вычислить положения десяти линий, наблюдаемых около 1,2 см, со средней погрешностью, составлявшей только 0,18 Мгц. Некоторые особенности спектра метилового спирта остались невыясненными. Одна из них — это правильная интерпретация группы линий в области около 6 мм, наблюденной Эдвардсом, Гилиамом и Горди¹²⁹, которые, по видимому, соответствуют переходам $J = 0 \rightarrow 1$ и $K = 0 \rightarrow 0$.

4. Сверхтонкая структура

Ядерное квадрупольное взаимодействие. Гуд⁷⁶ открыл в инверсионном спектре аммиака отчётливую сверхтонкую структуру. Наблюденная спутная структура была позднее интерпретирована Колсом и Гудом¹³⁰ и Дейли, Килем, Стрендбергом, Ван-Флеком и Уилсоном⁶⁶ как обусловленная взаимодействием ядерного квадрупольного момента N^{14} с молекулярным полем. Со времени этого открытия сверхтонкая структура, обусловленная ядерным квадрупольным взаимодействием, была обнаружена в микроволновых спектрах большого числа молекул. Действительно, ясно, что подобную сверхтонкую структуру можно с уверенностью ожидать для всех молекул, имеющих атомы с ядерным спином, превышающим $\frac{1}{2}$. Ядерное

квадрупольное взаимодействие было, конечно, обнаружено предварительно в атомных спектрах и, с помощью радиочастотного метода

*) Сообщение об этой работе было сделано Д. М. Деннисоном в Ohio State Symposium on Molecular Spectroscopy, June, 1948. Теория ещё не опубликована.

исследования молекулярных пучков, для некоторых двуатомных молекул. Теория этого взаимодействия, развитая Казимиром¹³¹, была применена к молекулам типа симметричного волчка Колсом и Гудом¹³⁰ и Ван-Флеком^{66, 132}. Конечная формула для энергии взаимодействия имеет вид

$$E_Q = eQ \frac{\partial^3 V}{\partial z^3} \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) \cdot \frac{4}{2} \frac{C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{(2J+3)(2J-1)I(2I-1)}, \quad (60)$$

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1),$$

$$F = J+I, \quad J+I-1, \dots, |J-I|,$$

где I — спин взаимодействующего ядра, e — заряд электрона, Q — ядерный квадрупольный момент и $\frac{\partial^3 V}{\partial z^3}$ — дивергенция вдоль молекулярной оси молекулярного поля во взаимодействующем ядре. Соответствующие правила отбора суть:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0, \quad \Delta F = 0, \pm 1.$$

Формула применима также к линейным молекулам, если положить $K=0$. Она применима к молекулам, имеющим только одно взаимодействующее ядро.

Приведённая выше формула несколько отличается от формулы, полученной в оригинальной работе. В литературе она встречается в различных формах вследствие существования различных определений единичной квадрупольной связи¹³³. Форма, приведённая выше, является в настоящее время, повидимому, общепринятой, и факторы квадрупольного взаимодействия, определяемые ранее, все уже преобразованы в соответствии с ней. В качестве иллюстрации теории нами вычерчена в деталях диаграмма уровней энергии и теоретический спектр CH_3J ¹²⁷ для перехода $J=1 \rightarrow 2$ (рис. 13). Для сравнения даётся наблюдаемый спектр. Некоторые из уровней здесь случайно вырождены. Эффекты второго порядка, упомянутые ниже, были учтены, чтобы привести наблюдаемый и вычисленный спектры к согласию. Однако эти эффекты, хотя и большие по сравнению с экспериментальными погрешностями, слишком малы, чтобы быть заметными на графике такого рода. В качестве дальнейшей иллюстрации на рис. 14—16 показаны линия $1,1 \text{ N}^{14}\text{H}_3$ и избранные участки спектров JCN и HCN .

Эффекты второго порядка. Было найдено^{87, 134, 139}, что ядерное квадрупольное взаимодействие первого порядка не полностью объясняет сверхтонкую структуру ряда молекул. В случаях JCN и CH_3J были обнаружены отклонения порядка мегациклов. Однако теория, распространённая Бэрдином и Таунсом¹³⁴ на второй порядок, оказалась в согласии с наблюдениями. В таблице III приведены наблюдаемые и вычисленные эффекты второго порядка

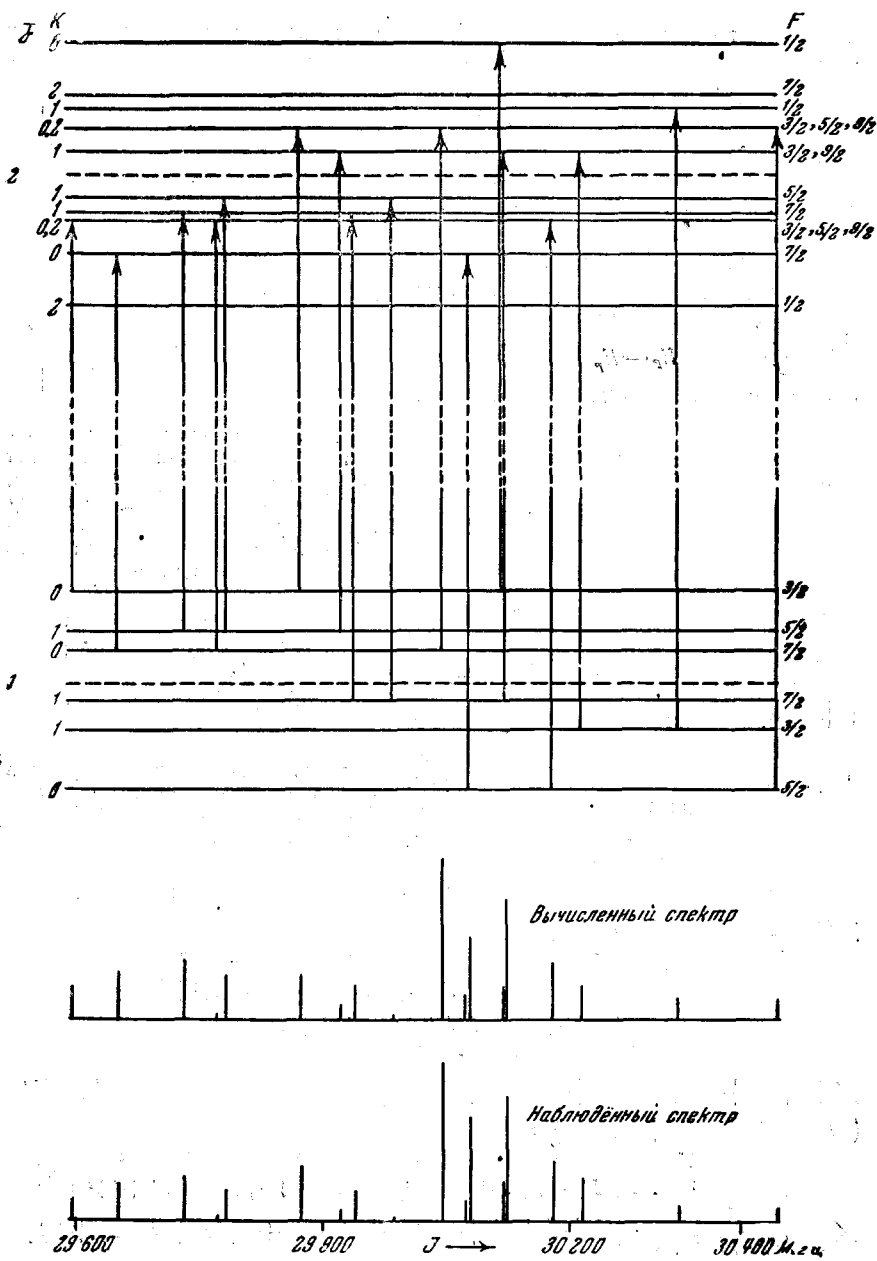


Рис. 13. Схема сверхтонкой структуры для молекулы типа симметричного волчка. Переход $J=2 \rightarrow 3$ $\text{C}^{13}\text{H}_8\text{J}^{127}$ (см. 101).

для одного из переходов CH_3J , заимствованные из сообщения Горди, Симмонса и Смита¹⁰¹. Очевидно, что эффекты второго порядка могут часто иметь заметную величину, так как у многих молекул ядерное взаимодействие достаточно велико, чтобы обусловить этот эффект. Энергия взаимодействия второго порядка в том виде, в каком она получена Бэрдином и Таунсом, представляется выражением¹³⁴

$$E_Q = \sum_{J'} \frac{(IJFM_F | H_Q | I'J'FM_F)}{E_r - E_{r'}} \quad (61)$$

где J' может отличаться от J на



Рис. 14. Сверхтонкая структура линии 1,1 молекулы N^{14}H_3 ; $J=1$, $K=1^4$.

1 или 2. Физически это выражение представляет взаимодействие между уровнями с различными J , но одинаковыми полными моментами F и одинаковыми M_F . Формулы для численного определения квадратов матричных элементов на вычислительной машине имеют вид

$$(IJFM_F | H_Q | IJ+1FM_F)^2 = \\ = \left[3eQ \frac{\partial^3 V}{\partial z^3} \frac{K}{8I(2I-1)J(J+2)} \right]^2 \left[1 - \frac{K^2}{(J+1)^2} \right] \times \\ \times \frac{[F(F+1) - I(I+1) - J(J+2)]^2}{(2J+1)(2J+3)} \times \\ \times (I+J+F+2)(J+F-I+1)(I+F-J)(J+I-F+1), \quad (62)$$

$$(IJFM_F | H_Q | IJ+2FM_F)^2 = \\ = \left[3eQ \frac{\partial^3 V}{\partial z^3} \frac{1}{16I(2I-1)(2J+3)} \right]^2 \left[1 - \frac{K^2}{(J+1)^2} \right] \left[1 - \frac{K^2}{(J+2)^2} \right] \times \\ \times \frac{1}{(2J+1)(2J+5)} (F+I+J+5)(F+I+J+2)(J+I-F+2) \times \\ \times (J+I-F+1)(J+F-I+2)(J+F-I+1) \times \\ \times (I+F-J)(I+F-J-1). \quad (63)$$

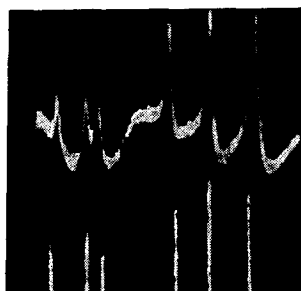


Рис. 15. Теоретически рассчитанная и наблюдаемая сверхтонкая структура $F_1 \rightarrow F_1+1$ линии, соответствующей вращательному переходу $J=7 \rightarrow 8$ молекулы $\text{J}^{127}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$ в области длин волн около 5,61 мм.

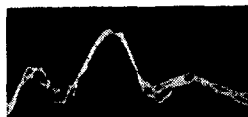


Рис. 16. Сверхтонкая структура вращательного перехода $J=0 \rightarrow 1$ молекулы $\text{HC}^{12}\text{N}^{14}$ в области длин волн около 3,38 мм²⁵.

Таблица III

Эффекты второго порядка в сверхтонкой структуре линии CH_3I , соответствующей переходу $J=1 \rightarrow J=2$, $K=0 \rightarrow K=0$ в основном колебательном состоянии. Частоты указаны в МГц относительно наиболее сильной линии, соответствующей переходу $F=\frac{7}{2} \rightarrow F=\frac{9}{2}$, $K=0 \rightarrow K=0$;

$eQ \frac{d^2V}{dz^2} = -1934 \text{ МГц}$. [Заимствовано из W. Gordy, J. W. Simmons and A. G. Smith, Phys. Rev. 74, 243, (1948).]

F-переход	Опыт	Теория первого порядка	Опыт минус теория первого порядка	Теория второго порядка
$3/2 \rightarrow 1/2$	+ 74,33	+ 74,59	- 0,26	- 0,27
$3/2 \rightarrow 3/2$	- 174,47	- 174,06	- 0,41	- 0,37
$3/2 \rightarrow 5/2$	- 448,01	- 450,35	+ 2,31	+ 2,19
$5/2 \rightarrow 3/2$	+ 406,47	+ 406,14	+ 0,33	+ 0,40
$5/2 \rightarrow 5/2$	+ 132,72	+ 129,85	+ 2,87	+ 2,95
$5/2 \rightarrow 7/2$	+ 32,73	+ 33,15	- 0,42	- 0,39
$7/2 \rightarrow 5/2$	- 273,04	- 276,29	+ 3,25	+ 3,35
$7/2 \rightarrow 7/2$	- 373,04	- 372,99	- 0,05	0
$7/2 \rightarrow 9/2$	0	-	-	-

Уровни, расположенные как выше, так и ниже данного уровня, взаимодействуют с ним. Однако, так как матричный элемент симметричен относительно J и J' , приведёнными формулами исчерпывается всё необходимое для расчётов. Матричные элементы исчезающе малы, если J' отличается от J более чем на 2.

Квадрупольная связь, обусловленная двумя ядрами. Случай двух ядер, принадлежащих одной и той же молекуле и обуславливающих квадрупольное взаимодействие, также был рассмотрен Бэрдином и Таунсом¹³⁶. Если энергия взаимодействия одного из ядер (E_1) велика по сравнению с энергией взаимодействия другого ядра (E_2), последняя может рассматриваться как возмущение первой, и энергия выражается как

$$E_Q = E_1(F_1) + \sum_{F_2} c(F_1 F_2)^2 E_2(F_2), \quad (64)$$

где

$$F_1 = J + I_1, \quad J + I_1 - 1, \dots, \quad |J - I_1|$$

и

$$F_2 = J + I_2, \quad J + I_2 - 1, \dots, \quad |J - I_2|.$$

$E_1(F_1)$ и $E_2(F_2)$ получаются подстановкой F_1 и F_2 в формулу (60). Коэффициенты преобразования $c(F_1 F_2)$ даются Бэрдином и Таунсом для случаев

$$1) \quad I_1 = 1; \quad I_2 \text{ и } J \text{ произвольны,}$$

$$2) \quad I_1 = \frac{3}{2}; \quad I_2 \text{ и } J \text{ произвольны.}$$

Полный момент

$$\begin{aligned} F &= J + I_1 + I_2, \quad J + I_1 + I_2 - 1, \dots, \quad J - I_1 - I_2 = \\ &= F_1 + I_2, \quad F_1 + I_2 - 1, \dots, \quad F_1 - I_2. \end{aligned}$$

Таким образом, для $J \geq I_1 + I_2$ каждый J -уровень расщепляется на $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)$ уровней сверхтонкой структуры. Так как, по предположению, $E_1(F_1)$ велико по сравнению с $E_2(F_2)$, каждый уровень F_1 может рассматриваться как расщепленный на $(2I_2 + 1)$ подуровней.

Суммирование в приведённой формуле распространяется на все значения F_2 при данных F и F_1 .

Было установлено, что теория первого порядка сохраняет достаточную точность для $\alpha < 0,1$ или $\frac{1}{\alpha} < 0,1$, где α — отношение квадрупольных связей двух ядер. Для SiCN $\alpha = 0,05$, и отклонения от теории первого порядка совершенно пренебрежимы. Смит, Ринг, Смит и Горди¹⁸⁷ применили теорию к JCN и N_2O , где отношения связей центрального и оконечного атомов составляют 0,0015 и 0,261 соответственно. Квадрупольные эффекты, обусловленные двумя атомами, входящими в одну и ту же молекулу, иллюстрируются рис. 17.

Квадрупольная связь в случае асимметричного волчка. Теоретическое рассмотрение ядерного квадрупольного взаимодействия в случае молекул типа асимметричного волчка было проведено Бреггом¹⁸⁸ и Найтом и Фельдом¹⁸⁹. Матричные элементы оператора связи $F(I, J)$ являются теми же самыми, что и в случае линейных и двуатомных молекул, но фактор $(3 \cos^2 \theta - 1)_{\text{ср}}$ отличен

и включает два параметра молекулярной связи $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ и $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$, где x , y и z — координаты относительно главных молекулярных осей, а V — потенциал взаимодействующих ядер. Детали вычислений ещё не опубликованы.

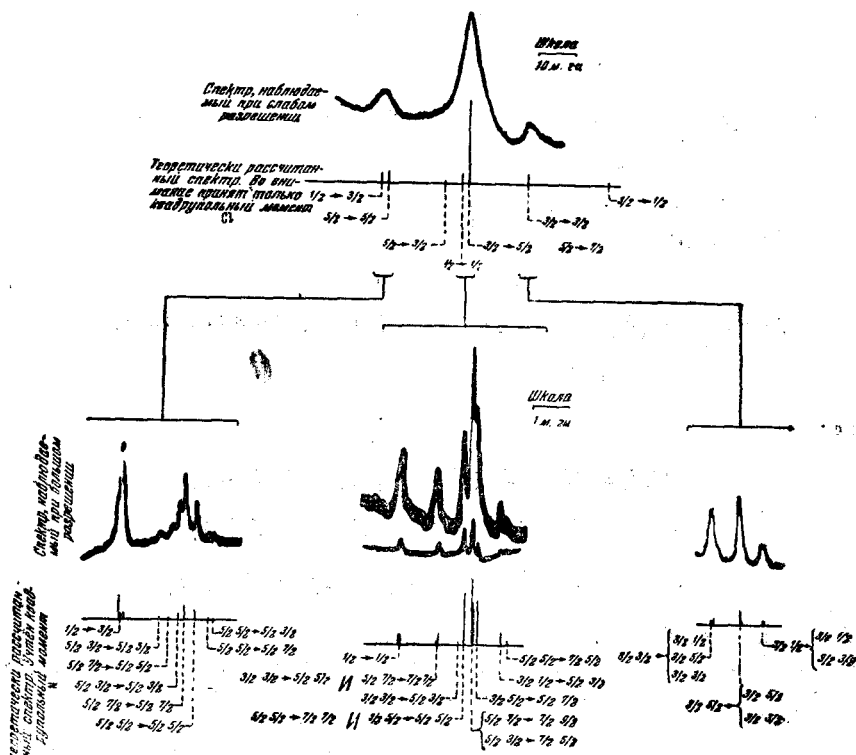


Рис. 17. Квадрупольное расщепление, обусловленное двумя ядрами: сверхтонкая структура перехода $J=1 \rightarrow 2$ молекулы $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{N}^{14}$. Верхняя кривая показывает расщепление, обусловленное Cl^{35} с неразрешённым расщеплением, обусловленным N^{14} . Нижние кривые показывают расщепление, обусловленное своим существованием влиянию ядра N^{14} , в разрешённом виде.

Интенсивность. Относительная интенсивность различных компонент сверхтонкой структуры данного вращательного перехода может быть определена из весов $2F+1$ верхних и нижних уровней сверхтонкой структуры методами, обычно применяемыми в атомной спектроскопии.

Соответствующие формулы для вычислений имеют вид

$$\left. \begin{aligned} I_{+} &= \frac{1}{F} \cdot Q(F) Q(F-1) \\ \Delta F &= +1, \\ I_0 &= \frac{2F+1}{F(F+1)} \cdot P(F) Q(F) \\ \Delta F &= 0, \\ I_{-} &= \frac{1}{F} P(F) P(F-1) \\ \Delta F &= -1 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \\ & \Delta J = +1, \\ & \\ & \text{чисто вращательный спектр.} \end{aligned} \quad (65)$$

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \frac{2F+1}{F(F+1)} R^2(F) \\ \Delta F &= 0, \\ I_{\pm} &= \frac{1}{F} P(F) Q(F-1) \\ \Delta F &= \pm 1 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \Delta J = 0, \\ & \text{спектр инверсионного типа,} \end{aligned} \quad (66)$$

где

$$\begin{aligned} P(F) &= (F+J)(F+J+1) - I(I+1), \\ Q(F) &= I(I+1) - (F-J)(F-J+1), \\ R(F) &= F(F+1) + J(J+1) - I(I+1). \end{aligned}$$

J и F в этих формулах относятся к верхнему состоянию. Для значений J вплоть до 6 и значений I вплоть до $7/2$ численные значения относительных интенсивностей протабулированы в различных местах^{141, 142}. Для молекул типа симметричного волчка относительные интенсивности, соответствующие различным значениям K для данного перехода J , должны предварительно определяться с помощью теории Деннисона (обрисованной выше в разделе о симметричном ротаторе), так как K не входит в приведенные формулы. Эти формулы обычно применяются при отождествлении различных линий сверхтонкой структуры.

Однако современные методы измерения относительной интенсивности в микроволновой области недостаточно точны для апробирования теории.

Магнитное взаимодействие. Исследования Симмонсом и Горди⁵⁴ инверсионного спектра аммиака выявили, что одно только ядерное квадрупольное взаимодействие не в состоянии надлежащим образом объяснить сверхтонкую структуру. В этом случае вращательные уровни оказываются настолько широко раздвинутыми по

сравнению с ядерным квадрупольным расщеплением для взаимодействия второго порядка того типа, который обсуждался выше, что это не может быть оставлено без внимания. В качестве возможной причины этого дополнительного возмущения было предположено взаимодействие ядерного магнитного момента азота с магнитным полем, создаваемым вращением молекулы. Количественные расчёты Яуха¹⁴³ и Гендерсона¹⁴⁴ показали, что это объяснение, весьма возможно, является правильным. Энергия такого взаимодействия, как установлено Гендерсоном, равна

$$\Delta E = \left(\frac{aK^2}{J(J+1)} + b \right) [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)], \quad (67)$$

где $a = 0,0011$ и $b = 0,0057$. Квадрупольная связь $eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, использованная для получения лучшего согласия, составляет 4,10.

Гендерсон и Ван-Флек¹⁴⁵ разработали теорию связи электронных спинов во вращающихся многоатомных молекулах. Эта теория оказывается особенно полезной в случае, когда в микроволновой области исследуются молекулы с непарными электронами — такие, как NO_2 , NO и ClO_2 . Гендерсон отметил, что теория может быть применена и к случаю, когда с электронными орбитальными моментами взаимодействуют не электронные, а ядерные спины.

5. Форма линий

а) Естественная ширина. Естественная ширина линий, обусловленная только спонтанным излучением, столь мала в микроволновой области частот, что совершенно не имеет значения по сравнению с другими факторами, определяющими ширину линий. Для K -диапазона она составляет по порядку величины около 10^{-8} гц.

б) Уширение, обусловленное давлением. Самыми значительными из факторов, влияющих на форму линий, в случае, если давление не слишком низкое, являются молекулярные соударения. Наиболее общее выражение для формы линий, уширенных вследствие соударений, недавно получено Ван-Флеком и Вейскопфом⁷⁹. Это выражение для молекулярного коэффициента поглощения в микроволновой области (где $h\nu \ll kT$) имеет вид

$$\alpha = \frac{4\pi^3 \nu N}{3ckT} \frac{\sum_i \sum_j |\mu_{ij}|^2 \nu_0 f(\nu_0, \nu) \exp\left(-\frac{W_j}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{W_j}{kT}\right)}. \quad (68)$$

Форм-фактор линии в этом уравнении

$$f(\nu_0, \nu) = \frac{\nu}{\pi \nu_0} \left[\frac{\Delta \nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Delta \nu^2} + \frac{\Delta \nu}{(\nu_0 + \nu)^2 + \Delta \nu^2} \right]. \quad (69)$$

Для частот, близких к резонансной частоте ν_0 , он преобразуется к обычному лорентцевскому выражению

$$f(\nu_0, \nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}. \quad (70)$$

При резонансе $f(\nu_0, \nu)$ превращается в $\frac{1}{\pi\Delta\nu}$, и уравнение поглощения принимает вид, используемый для вычисления коэффициентов поглощения в максимуме. Ван-Флек⁶² отметил, что для очень широких линий уравнение становится подобным по форме дебаевскому выражению для резонансного поглощения. Теория была подтверждена для давлений порядка атмосферного исследованиями Берингера² по поглощению кислорода. Однако результаты Блини и Пенроза⁶⁶, относящиеся к NH_3 и подтвердившие теорию для давлений около 10 см рт. ст., показали, что для давлений порядка 60 см рт. ст. имеют место отчётливые отклонения от теории. Измерения с NH_3 при давлениях, изменявшихся от 10 до 538 см рт. ст. в области длин волн от 0,86 до 3,2 см, были проделаны Вейнгартеном¹⁴⁶. В согласии с Блини и Пенрозом он нашёл, что при больших давлениях резонансная частота смещается в сторону низших частот и что ширина линий перестаёт быть прямо пропорциональной давлению. Особо он нашёл, что ширина линий остаётся существенно постоянной в интервале давлений от 76 до 228 см рт. ст. Предварительные результаты Вейднера^{57, 147}, относящиеся к JCl при давлениях от 2 до 20 мм рт. ст., показывают, что поглощение в крыльях линий превышает предсказанное Ван-Флеком и Вейскопфом⁷⁹ на фактор, близкий к 5.

В таблице IV приведены значения полуширины линий для ряда молекул. Они могут быть использованы совместно с уравнением (51) для вычисления пиковой интенсивности линий в области давлений, для которой ширина линий изменяется с давлением линейно. Поскольку нам известно, до сих пор не сообщалось ни о каких значительных отступлениях от линейного закона при средних давлениях, т. е. примерно от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^2$ мм рт. ст. Полуширина линий может быть также использована в кинетической теории для вычисления «оптического поперечного сечения» или диаметра соударений. Опти-

ческий диаметр пропорционален $M^{\frac{1}{4}}(\Delta\nu)^{\frac{1}{2}}$, где M — масса соударяющихся частиц (или $\frac{Mt}{m+M}$ для неодинаковых молекул). Представляет интерес большое различие оптических диаметров молекул. Оптический диаметр JCN более чем в 7 раз превышает оптический диаметр O_2 . Это различие, конечно, в значительной мере обусловлено большим дипольным моментом JCN. Блини и Пенроз^{147a} провели систематическое изучение влияния примесей различных неполярных газов на ширину линий инверсионного спектра NH_3 . Некоторые из их результатов суммированы в таблице V. Отмечает-

Таблица IV

Полуширина линий

Молекула	$\Delta\nu$ в Мгц	Давление	Температура	$\Delta\nu$ для давления в 1 мм Hg *)
O ₂	600—1000 ^{а)}	1 атм	27° С	0,8—1,3
	6,65 ^{б)}	1,2 мм Hg	—15° С	5,5
JCl	2400 ^{в)}	1 атм	Комнатная	3,2
HCN	25 ^{г)}	1 мм Hg	27° С	25
ClCN	25 ± 4 ^{д)}	1 мм Hg	Комнатная	25
BrCN	21 ± 3 ^{д)}	1 мм Hg	"	21
JCN	2,0 ± 3 ^{д)}	0,1 мм Hg	0° С	20
H ₂ O	0,72 ^{е)}	0,103 мм Hg	Комнатная	7
	6,10 ^{ж)}	0,5 мм Hg	"	12—20
NH ₃	(в зависимости от значений J и K)	•		
	29,2 ^{з)}	1 мм Hg	"	29,2

*) Приведено к давлению в 1 мм Hg в предположении линейной зависимости $\Delta\nu$ от давления.

а) R. Beringer, Phys. Rev. **70**, 53 (1946).

б) C. H. Townes, F. R. Merritt and B. D. Wright, Phys. Rev. **73**, 1334 (1948).

в) R. T. Weidner, Phys. Rev. **72**, 1268 (1947).

г) A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons and W. V. Smith (подготовлено к печати).

д) C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt (частное сообщение).

е) C. H. Townes and F. R. Merritt, Phys. Rev. **70**, 558 (1946).

ж) B. Beaneу and R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. **5**, 418 (1947).

з) C. H. Townes, Phys. Rev. **70**, 665 (1946).

ся грубая корреляция между диаметрами соударений и поляризуемостью.

в) Соударения со стенками сосуда. Соударения со стенками сосуда становятся значительным фактором уширения линий при таких давлениях, когда средняя длина свободного пробега молекул делается сравнимой с размерами сосуда. Легко показать, что для

Таблица V

Некоторые данные об уширении линий аммиака, обусловленном соударениями молекул NH_3 с молекулами неполярных газов
 [B. Bleaney and R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. 60, 540 (1948)].

Газ, подмешанный к NH_3	Поляризуе- мость в 10^{-24} см^3	Эффективный диаметр молекул для соударений, приводящих к уширению линий (в Å)	
		измеренный	вычисленный по газокинетической теории
Гелий	0,21	2,35	3,20
Водород	0,78	3,50	3,58
Азот	1,72	6,4	4,09
Кислород	1,51	4,85	4,02
Аргон	1,74	4,6	4,04
Сероуглерод	8,6	7,5	—
Аммиак	— •	13,8	4,4

длинной прямоугольной волноводной ячейки с размерами поперечного сечения a и b

$$2\Delta\nu = \frac{2}{3\pi} \left(\frac{a+b}{ab} \right) \left(\frac{2RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,54 \cdot 10^3 \left(\frac{a+b}{ab} \right) \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ гц} \quad (71)$$

или для объемного резонатора с объемом V , имеющего поверхность стенок S ,

$$2\Delta\nu = \frac{S}{3\pi V} \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = 7,7 \cdot 10^2 \frac{S}{V} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ гц}, \quad (72)$$

где $2\Delta\nu$ — ширина линий, измеренная между точками, в которых интенсивность равна половине максимальной, и обусловленная только соударениями со стенками, M — молекулярный вес и T — абсолютная температура. Для NH_3 в волноводе K -диапазона при комнатной температуре полуширина линий составляет 113 кгц.

г) Допплеровское расширение. Уширение линий, вызываемое только эффектом Допплера, определяется выражением

$$2\Delta\nu = 72 \cdot 10^{-8} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ гц}, \quad (73)$$

где T — абсолютная температура и M — молекулярный вес. Для

$N^{14}H_3$ и JCN при $\nu = 24\,000$ Мгц и $T = 300^\circ K$ $2\Delta\nu$ составляет соответственно 70 и 30 кгц.

д) Эффекты насыщения. Эффекты насыщения молекул при резонансном излучении были впервые отмечены в микроволновой области Таунсом¹³ и Блини и Пенрозом¹⁴⁸. Основной результат эффекта насыщения заключается в уменьшении коэффициента поглощения и уширении линий поглощения. Эти эффекты, являющиеся следствием нарушения статистического равновесия, были подтверждены несколько раз^{149—151} и теоретически объяснены Карплюсом и Швингером¹⁵² и менее точно другими. Уширение, вызванное насыщением, иллюстрируется рис. 18, полученным Картером и Смитом¹⁵⁰.

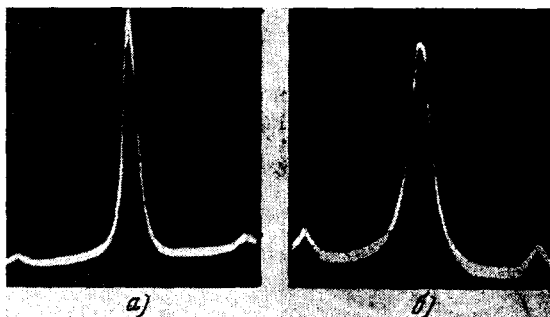


Рис. 18. Уширение, обусловленное насыщением. Линия $3,3NH_3$. а — входная мощность $1,5 \cdot 10^{-6}$ вт, б — входная мощность $150 \cdot 10^{-6}$ вт¹⁵⁰.

Эффект насыщения делается заметным, когда падающая мощность достаточна, чтобы число молекул, совершающих переходы с нижнего рассматриваемого состояния в верхнее, было бы сравнимо с числом молекул, возвращающихся в основное состояние. Так как соударения с другими молекулами являются основным фактором, ведущим к релаксации молекул, эффект делается значительным только при сравнительно низких давлениях. Предельная мощность, которая может быть поглощена, определяется, очевидно, мощностью, потребляемой в результате термической релаксации:

$$P_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \frac{N_1 - N_2}{\tau} h\nu, \quad (74)$$

где N_1 и N_2 — населённости двух рассматриваемых уровней, τ — среднее время релаксации и $h\nu$ — разность энергий между состояниями. Для чисто вращательного спектра

$$P_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \frac{N_J \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) h\nu}{\tau} \approx \frac{1}{2} \frac{N_J (h\nu)^2}{kT\tau}, \quad (75)$$

где N_J — населённость нижнего состояния. Коэффициент поглощения, если его выразить через коэффициент поглощения в отсутствии насыщения α_0 , имеет согласно Картеру и Смит¹⁵⁰ вид

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_0}\right)^2 + 1 + \frac{AP}{(\Delta\nu_0)^2}} \quad (76)$$

Ширина линий с учётом насыщения $2\Delta\nu$, выраженная через ширину линий в отсутствии насыщения $\Delta\nu_0$, равна

$$2\Delta\nu = 2\Delta\nu_0 \sqrt{1 + \frac{AP}{(\Delta\nu_0)^2}} \quad (77)$$

где $A = \frac{8\pi(\mu_{ij})^2}{3ch^2}$ и $(\mu_{ij})^2$ — квадрат матричного элемента момента, соответствующего данному переходу, усреднённый по зеемановским компонентам. Карплус и Швингер¹⁵² показали, что следует усреднять поглощение, вызываемое отдельными зеемановскими компонентами, а не квадраты матричных элементов.

е) Влияние внешних полей. На форму линий поглощения могут, конечно, оказывать влияние и внешние магнитные или электрические поля. Влияние некоторых типов модуляции на форму линий было установлено теоретически Карплюсом³³. См. также работы Блохинцева³⁵ и Таунса и Меррита³⁴.

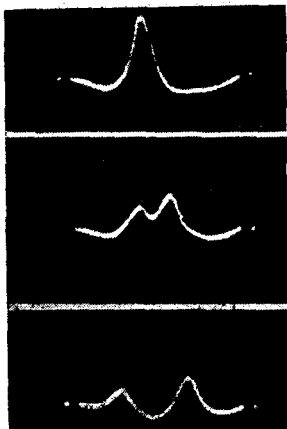


Рис. 19. Штарк-эффект для вращательной линии. Переход $J=1 \rightarrow 2$ молекулы OCS. Верхняя кривая в отсутствии поля, средняя — при напряжённости поля 750 в/см, нижняя — при напряжённости поля 1070 в/см²⁹.

6. Штарк-эффект

Ещё на ранней стадии развития микроволновой спектроскопии Дейкин, Гуд и Колс²⁹ наблюдали влияние электрического поля на линии поглощения. Рис. 19 является репродукцией оригинальной фотографии и убедительно показывает мощь микрорадиоволнового метода для исследования Штарк-эффекта в чисто вращательных спектрах. Упоминалось о применении этого эффекта в качестве вспомогательного приёма для обнаружения линий. Он также применим для идентификации линий и обеспечивает возможность достаточно точного измерения дипольных моментов молекул газов как в возбуждённом, так и в основном состояниях.

Теория Штарк-эффекта во вращательных спектрах¹⁵³ была развита уже много лет назад, но эффективное применение её стало возможным только с появлением микроволновой спектроскопии. Для линейных молекул в Σ -состоянии эффект первого порядка не проявляется. Второй порядок вращательной энергии возмущения для основного колебательного состояния даётся выражением

$$W_M^{(2)} = \frac{4\pi^2\mu E^2 l}{h^2} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)},$$

где E — напряжённость применённого электрического поля, μ — моле-

кулярный дипольный момент и $|M| = J, J-1, \dots, 0$. Для электрических дипольных переходов применимо обычное правило отбора $\Delta J = \pm 1, \Delta M = 0$, когда наложенное поле параллельно электрическому вектору микрорадиоволны, и $\Delta M = \pm 1$, когда оно перпендикулярно к этому вектору. Обычно наблюдается случай $\Delta M = 0$ (переход π -типа), ибо параллельные поля удобнее использовать в волноводе, чем перпендикулярные. Штарк-эффект для некоторых линейных молекул ныне уже исследован. Определённые этим путём дипольные моменты собраны в таблице VIII.

Для молекул типа симметричного волчка штарковская энергия возмущения первого и второго порядков даётся соотношениями

$$W_{JM}^{(1)} = \frac{-\mu E M k}{J(J+1)},$$

$$W_{JM}^{(2)} = \frac{4\pi^3 \mu^2 E^2}{h^2} \left\{ \frac{(J^2 - M^2)(J^2 - K^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - M^2][(J+1)^2 - K^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\},$$

где применимы правила отбора для линейных молекул с добавочным требованием $\Delta K = 0$. Насколько нам известно, Штарк-эффект для молекул типа симметричного волчка в микроволновой области спектра ещё не был до сих пор исследован.

Для теоретического обсуждения Штарк-эффекта в инверсионном спектре аммиака отсылаем читателя к работе Яуха¹⁵⁴. Штарк-эффект асимметричного ротатора рассматривался Гольденом и Уильсоном^{119b}.

7. Зееман-эффект.

Расщепление линий поглощения магнитным полем в микроволновой области спектра было впервые осуществлено Колсом и Гудом¹³⁰ с линиями инверсионного спектра аммиака. Работа была продолжена К. К. Дженом^{40a}, который путём усовершенствования экспериментальной техники и интерпретации своих результатов продемонстрировал на нескольких молекулах значение Зееман-эффекта в микроволновой спектроскопии.

Энергия взаимодействия с внешним магнитным полем молекулы, имеющей молекулярный фактор g и единственное ядро, связанное с молекулярной осью, как установил Джен, определяется выражением

$$\Delta W = -M\mu_0 H(\alpha_J g_{\text{моль}} + \alpha_I g_N), \quad (78)$$

где

$$\alpha_J = \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)},$$

$$\alpha_I = \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)},$$

$$M = F, F-1, F-2, \dots, -F,$$

μ_0 — ядерный магнетон, $g_{\text{моль}}$ — фактор g для молекулы вдоль J , g_N — фактор g рассматриваемого ядра, H — внешнее магнитное поле.

Пренебрегая взаимодействиями высших порядков, найдем, что эта энергия просто добавляется к энергии колебаний, вращений и ядерного квадрупольного взаимодействия. Положения линий поглощения

определяются путём использования соответствующих правил отбора. Теория применима к большому количеству молекул, представляющих интерес.

Как отметил Джен, рассмотренный выше случай полностью аналогичен ядерному Зееман-эффекту в атомных спектрах, исключая то, что здесь отсутствует фиксированное соотношение между $g_{\text{моль}}$ и g_N . Действительно, эта формула аналогична впервые полученной Баком и Гоудсмитом¹⁵⁵ для эффекта Зеемана в сверхтонкой структуре атомов. Простой вывод её можно найти в¹⁵⁶.

Правила отбора суть: $\Delta M = \pm 1$ для H , параллельного вектору E поля излучения, $\Delta M = 0$ для H , перпендикулярного к вектору E поля излучения; правила интенсивности те же, что и для атомных спектров.

Существует, однако, интересное различие в применениях зеемановского эффекта в микроволновых молекулярных и оптических атомных спектрах. В последнем случае $g_I \ll g_J$, в то время как в молекулярных спектрах часто $g_N \gg g_{\text{моль}}$. Вообще поле, необходимое для образования разрешимого расщепления в оптических спектрах, должно быть столь сильным, что IJ -связь нарушается и обычно наблюдается эффект Бака-Гаудсмита (аналогичный эффекту Пашена-Бака в тонкой структуре). В отличие от этого в микроволновой области могут наблюдаться эффекты крайне слабых полей. С помощью микрорадиоволн возможно обнаружить очень малые магнитные моменты молекул в основном $^1\Sigma$ -состоянии. Интересным является случай молекулы, для которой $g_N = 0$. Для неё

$$\Delta W = \mu_0 g_{\text{моль}} H M, \quad (79)$$

откуда для параллельного поля ($\Delta M = \pm 1$) получаем дублетное расщепление:

$$\Delta \nu = \pm \frac{\mu_0 g_{\text{моль}} H}{h}. \quad (80)$$

В поле 1670 гс Джен обнаружил уширение вращательных линий SO_2 , но не смог разрешить предсказанного расщепления. Поле, в 10 раз более сильное, без сомнения, позволит исследовать большее число молекул этого типа.

Молекулы, для которых $g_N \neq 0$ и $g_{\text{моль}} \neq 0$, но у которых связь между I и J пренебрежимо мала, также можно рассматривать с помощью простого уравнения (79). Здесь, конечно, I прецессирует около H , но это не обуславливает заметных изменений вращательных частот вследствие слабой связи с J . Примером этого типа молекул может служить молекула N^{15}H_3 , исследованная Дженем. Наблюдалось дублетное расщепление, соответствующее указанному предположению относительно $g_{\text{моль}}$.

Существеннее случай, когда $g_{\text{моль}} \approx 0$ и одно ядро связано с молекулярной осью посредством своего ядерного квадрупольного момента. В этом случае расщепление уровней сверхтонкой структуры даётся (78), где $g_{\text{моль}}$ полагается равным нулю. Рис. 20, воспроиз-

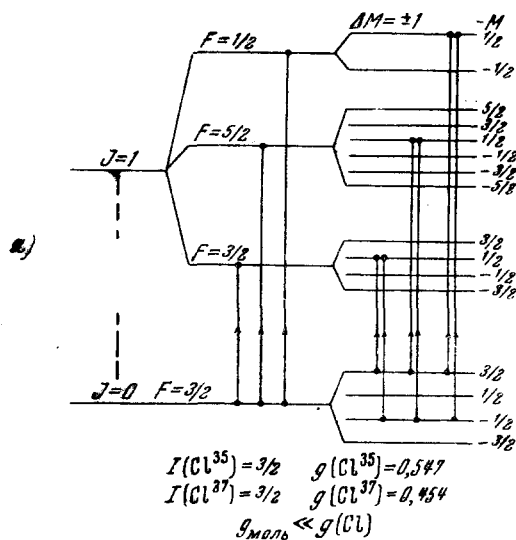


Рис. 20а. Диаграмма энергетических уровней и зеемановского расщепления для CH_3Cl .

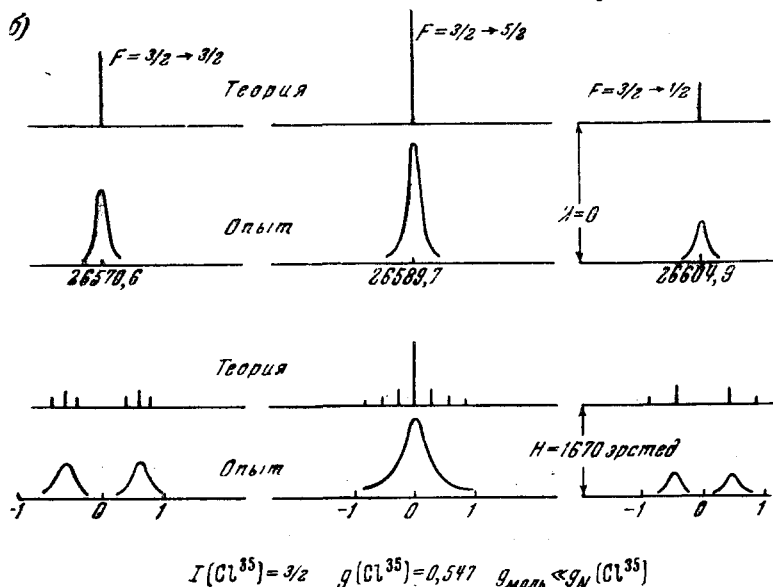


Рис. 20б. Зееман-эффект. Переход $J=0 \rightarrow 1$ молекулы $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$ в отсутствии и в присутствии магнитного поля.

ведённый из работы Джена, иллюстрирует в деталях микрорадиоволновый эффект Зеемана для молекул этого типа. Хотя ядерные g -факторы для обоих ядер Cl^{35} и Cl^{37} уже точно известны, этот пример иллюстрирует путь, на котором метод может быть применён в других случаях для определения неизвестных ядерных магнитных моментов. Так как для измерений может быть использована ячейка с малым объёмом, метод применим к радиоактивным ядрам. Например, ядерный g -фактор J^{131} мог быть определён с помощью измерений CH_3J^{131} .

Хотя аммиак, хлорный метил и двуокись серы являются единственными молекулами, которые исследовались столь основательно, эти немногие, удачно выбранные объекты изучения показали, что Зееман-эффект в микроволновой спектроскопии, очевидно, явится предметом многих исследований.

В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ЯДЕРНЫХ СВОЙСТВ

Структура молекул. В таблицах VI и VII собраны определённые до сих пор значения B и молекулярные размеры. Некоторые факторы влияют на точность определения молекулярных структур. Когда используются молекулы с различными изотопическими комбинациями, различия в нулевой энергии, возможно, обуславливают увеличение ошибок. Это обстоятельство было указано Стрендбергом, Вентинком и Килем¹⁵⁷ и подчеркнуто Таунсом, Гольденом и Мерритом⁹⁵. Ошибки, обусловленные этими причинами, весьма сильно меняются от молекулы к молекуле и трудно поддаются оценке, так как зависят от ангармоничности колебательной потенциальной функции, так же как и от различий в нулевых энергиях изотопов. Мерой точности может служить, однако, степень внутренней сходимости межатомных расстояний, определённых из нескольких различных изотопических комбинаций. Были найдены отклонения около одного процента, но обычно согласие значительно лучше.

Дипольные моменты. Дипольные моменты газов могут быть точно измерены с помощью Штарк-модуляции линий поглощения, как указано выше. Моменты, определённые таким путём, приведены в таблице VIII. Так как можно наблюдать штарковское расщепление вращательных линий молекул в возбуждённых колебательных состояниях, то можно наблюдать и изменения в дипольных моментах, обусловленные колебаниями. Дипольные моменты могут также измеряться по интенсивности линий, но точность, полученная при этом, не столь велика, как в случае штарковского метода.

Ядерные связи. В таблице IX приведены определённые до настоящего времени факторы связи $eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. Так как eQ остаётся постоянной, различия в связях данного ядра в различных молекулах указывают на различия в электронной структуре молекул.

Таблица VI

Чисто вращательные спектры

Молекулы	J-переход	Наблюденные частоты в МГц	B_0 в МГц	Литературные ссылки
Л и н е й н ы е м о л е ку л ы				
$J^{127}\text{Cl}^{35}$	0 → 1	Сверхтонкая структура не разрешена	(B _e = 3122,300)	а
	3 → 4	21 линия между 27 194,75 и 27 357,73 Н *)		б
$J^{127}\text{Cl}^{37}$	0 → 1	Сверхтонкая структура не разрешена	44 336	а
$\text{HC}^{13}\text{N}^{14}$	0 → 1	Триплет около 88 671 Н		в
$\text{Cl}^{35}\text{C}^{13}\text{N}^{14}$	1 → 2	17 линий между 23 862,57 и 23 984,60 Н	5970,820	г
	2 → 3	4 линии между 35 805,05 и 35 835,75 Н	5970,823	д
$\text{Cl}^{37}\text{C}^{13}\text{N}^{14}$	1 → 2	5 линий между 23 372,72 и 23 412,47 Н	5847,260	г
	2 → 3	4 линии между 35 067,97 и 35 091,87 Н	5847,243	д
$\text{Cl}^{35}\text{C}^{18}\text{N}^{14}$	2 → 3	4 линии между 35 615,88 и 35 649,58 Н	5939,795	д
$\text{Cl}^{35}\text{C}^{13}\text{N}^{14}$	2 → 3	34 889,05 (F = 7/2 → 9/2) Н	5814,710	д
$\text{Br}^{79}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$	2 → 3	10 линий между 24 583,00 и 24 884,57 Н	4120,190	г
	3 → 4	5 линий между 32 801,56 и 32 956,78 Н	4120,224	д
$\text{Br}^{81}\text{C}^{13}\text{N}^{14}$	2 → 3	11 линий между 24 465,87 и 24 717,19 Н	4096,760	г
	3 → 4	7 линий между 32 643,10 и 32 913,52 Н	4096,797	д
$\text{Br}^{79}\text{C}^{18}\text{N}^{14}$	3 → 4	4 линии между 32 581,71 и 32 601,53 Н	4073,355	д
$\text{Br}^{81}\text{C}^{18}\text{N}^{14}$	3 → 4	4 линии между 32 392,56 и 32 409,12 Н	4049,606	д

*) Сноску и литературные ссылки к таблице см. на стр. 281.

Молекулы	<i>J</i> -переход	Наблюдённые частоты в МГц	ν_0 в МГц	Литературные ссылки
$\text{J}^{17}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$	4 → 5	9 линий между 31 848,77 и 32 386,29 Н	3225,555	д
$\text{J}^{17}\text{C}^{18}\text{N}^{14}$	4 → 5	6 линий между 31 718,28 и 31 793,46 Н	3177,035	д
$\text{O}^{16}\text{C}^{13}\text{S}^{34}$	1 → 2	24 325,92	6081,480	е, ж
	1 → 2	24 355,49 ($\nu_2 = 1, l = 1$)		ж
	1 → 2	24 355,50 ($\nu_2 = 1, l = 1$)		г
	1 → 2	24 380,70 ($\nu_2 = 1, l = 2$)		ж
	1 → 2	24 381,07 ($\nu_2 = 1, l = 2$)		г
	2 → 3	36 488,82	6081,470	ж
	3 → 4	48 651,64	6081,455	ж
	4 → 5	60 814,08	6081,408	ж
$\text{O}^{18}\text{C}^{12}\text{S}^{32}$	1 → 2	4 линии между 24 013,04 и 24 032,75 Н	6005,053	з
$\text{O}^{16}\text{C}^{13}\text{S}^{34}$	1 → 2	23 731,53		е
	3 → 4	47 462,40		ж
$\text{O}^{16}\text{C}^{18}\text{S}^{32}$	1 → 2	24 247,82		ж
	1 → 2	24 247,69	6061,955	ж
	1 → 2	24 275,25 ($V_2 = 1, l = 1$)	6061,923	г
	1 → 2	24 301,05 ($V_2 = 1, l = 2$)		ж
$\text{O}^{16}\text{C}^{18}\text{S}^{34}$	1 → 2	23 646,92	5911,730	г

Молекулы	<i>J</i> -переход	Наблюдённые частоты в Мгц	B_0 в Мгц	Литературные ссылки
$O^{16}C^{14}S^{32}$	$1 \rightarrow 2$	24 173	6 043,25	и
	$1 \rightarrow 2$	24 197 ($V_3 = 1, l = 1$)		и
	$1 \rightarrow 2$	24 224 ($V_2 = 1, l = 2$)		и
$N^{14}N^{14}O^{16}$	$0 \rightarrow 1$	25 123,03 ($F = 1 \rightarrow 1$)	12 561,64	
		25 123,28 ($F = 1 \rightarrow 2$) <i>H</i>		
		25 123,64 ($F = 1 \rightarrow 0$)		
$N^{15}N^{14}O^{16}$	$0 \rightarrow 1$	24 274,53 ($F = 1 \rightarrow 1$)	12 137,31	
		24 274,61 ($F = 1 \rightarrow 2$) <i>H</i>		
		24 274,73 ($F = 1 \rightarrow 0$)		
OCS _e	$2 \rightarrow 3$	Несколько линий наблюдепо между 23 500 и 24 500		л
Молекулы типа симметричного волчка				
PF ₃	$1 \rightarrow 2$	31 279,60	7 819,90)	м
	$2 \rightarrow 3$	46 918,90		м
AsF ₃	$1 \rightarrow 2$	12 линий около 23 500 <i>H</i>	5 883,0	и
HCF ₃	$1 \rightarrow 2$	41 394,95	41 394,96	о

Молекулы	J-переход	Наблюдённые частоты в Мгц	B_0 в Мгц	Литературные ссылки
$C^{12}H_3F$	$0 \rightarrow 1$	51 071,69	25 535,85	о
$C^{13}H_3F$	$0 \rightarrow 1$	49 724,73	24 862,37	о
$C^{12}H_3Cl^{35}$	$0 \rightarrow 1$	26 570,77 ($F = 3/2 \rightarrow 1/2$) 26 589,49 ($F = 3/2 \rightarrow 5/2$) <i>H</i> 26 604,57 ($F = 3/2 \rightarrow 3/2$)	13 292,89	п
$C^{12}H_3Cl^{37}$	$0 \rightarrow 1$	26 164,5 ($F = 3/2 \rightarrow 1/2$) 26 179,30 ($F = 3/2 \rightarrow 5/2$) <i>H</i> 26 191,13 ($F = 3/2 \rightarrow 3/2$)	13 088,19	п
$C^{12}H_3Br^{79}$	$1 \rightarrow 2$	12 линий между 38 128,40 и 38 417,09 <i>H</i>	9 568,100	п
$C^{12}H_3Br^{81}$	$1 \rightarrow 2$	12 линий между 38 006,47 и 38 247,77 <i>H</i>	9 531,743	п
$C^{12}H_3J^{127}$	$1 \rightarrow 2$	17 линий между 29 598,95 и 30 179,71 <i>H</i>	7 501,250	п
$C^{12}H_3J^{127}$	$1 \rightarrow 2$	11 линий между 28 069,99 и 28 687,21 <i>H</i>	7 119,040	п
$B^{10}H_3CO$	$1 \rightarrow 2$	8 линий между 35 917,61 и 35 920,16 <i>H</i>	8 979,90	р
$B^{11}H_3CO$	$1 \rightarrow 2$	7 линий между 34 627,24 и 34 629,32 <i>H</i>	8 657,21	р
$C^{13}H_3C^{12}C^{13}H$	$2 \rightarrow 3$	15 линий между 51 260 и 51 464	8 544	с
$C^{13}H_3C^{12}N^{14}$	$1 \rightarrow 2$	11 линий между 36 942,15 и 36 793,64 <i>H</i>	9 198,845	т
$C^{13}H_3N^{14}C^{13}$	$1 \rightarrow 2$	6 линий между 40 210,27 и 40 424,49	10 052,79	т

Молекулы	J-переход	Наблюденные частоты в Мгц	B_0 в Мгц	Литературные ссылки
$C^{13}H_8N^{14}C^{13}$	1 → 2	38 782,20 38 783,21	9 695,802 5 185	т у
CH_3CF_3	1 → 2	20 741		
Молекулы типа асимметричного волчка				
H_2O	$5_{-1} \rightarrow 6_{-5}$	22 235,22	$I_c^0 = 95,14 \cdot 10^{-40}$ $I_b^0 = 81,16 \cdot 10^{-40}$ $I_a^0 = 13,78 \cdot 10^{-40}$	ф
HDO	$5_{3,3,0} \rightarrow 5_{3,2,1}$	22 307,67		ф
SO_2	$13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$	20 420		х
	$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$	23 413		х
	$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,6}$	24 037 или 24 083		х
	$7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$	25 392		х
	$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$	29 460	х	

Молекулы	<i>J</i> -переход	Наблюденные частоты в Мгц	B_0 в Мгц	Литературные ссылки
$\text{HNC}^{13}\text{S}^{32}$	$1 \rightarrow 2$	23 464	$\frac{1}{2} (B + C) = 5\,866,0$	ц
$\text{DNC}^{12}\text{S}^{32}$	$1 \rightarrow 2$	21 897	$\frac{1}{2} (B + C) = 5\,474,3$	ц
$\text{HNC}^{18}\text{S}^{32}$	$1 \rightarrow 2$	23 389	$\frac{1}{2} (B + C) = 5\,847,3$	ц
$\text{DNC}^{18}\text{S}^2$	$1 \rightarrow 2$	21 839	$\frac{1}{2} (B + C) = 5\,459,8$	ц
$\text{HNC}^{13}\text{S}^{34}$	$1 \rightarrow 2$	22 915	$\frac{1}{2} (B + C) = 5\,728,8$	ц
CH_3OH	$0 \rightarrow 1$	7 линий между 47 840 и 48 010	$\frac{1}{2} (B + C) = 24\,353,85$	ч
CH_3OD	$0 \rightarrow 1$	47 346 47 266 47 052	$\frac{1}{2} (B + C) = 23\,673$	
CH_3NH_2	$0 \rightarrow 1$	45 324,24 45 324,94	$\frac{1}{2} (B + C) = 22\,662,12$	ч ч

*) Буква *H* означает, что сверхтонкая структура наблюдается.

- а) R. T. Weidner, Phys. Rev. **72**, 1268 (1947); **73**, 254 (1948).
- б) C. H. Townes, F. R. Merritt and B. D. Wright, Phys. Rev. **73**, 1334 (1948).
- в) A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons and W. V. Smith (подготовлено к печати).
- г) C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt (частное сообщение).
- д) A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, Phys. Rev. **74**, 370 (1948).
- е) T. W. Dakin, W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. **70**, 560 (1946).
- ж) M. W. P. Strandberg, T. Wentink, Jr. and R. L. Kyhl, Tech. Report No 59, Research Lab. of Electronics, M. I. T., May 13, 1948.
- з) C. H. Townes and S. Geschwind (частное сообщение).
- и) A. Roberts, Phys. Rev. **73**, 1405 (1948).
- к) D. K. Coles, E. S. Elyash and J. C. Gorman, Phys. Rev. **72**, 973 (1947).
- л) M. W. P. Strandberg and T. Wentink, Jr., Bull. Am. Phys. Soc. **23**, No 2, 17 (1948).
- м) O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy (подготовлено к печати).
- н) B. P. Dailey, K. Rusinow, R. G. Shulman and C. H. Townes, Bull. Am. Phys. Soc. **23**, No. 3, 53 (1948).
- о) O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy (подготовлено к печати).
- п) W. Gordy, J. W. Simmons and A. G. Smith, Phys. Rev. **74**, 243 (1948).
- р) W. Gordy, H. Ring and A. B. Burg (подготовлено к печати).
- с) H. Ring and W. Gordy (подготовлено к печати).
- т) M. Kessler, H. Ring and W. Gordy (подготовлено к печати).
- у) F. Edgel and A. Roberts (частное сообщение).
- ф) S. Golden, T. Wentink, Jr., R. Hillger and M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. **73**, 92 (1948).
- х) B. P. Dailey, S. Golden and E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **72**, 871 (1947).
- ц) C. I. Beard and B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **15**, 762 (1947).
- ч) H. D. Edwards, O. R. Gilliam and W. Gordy (подготовлено к печати).

Таблица VII

Молекулярные структуры, определённые с помощью
микроволновой спектроскопии

Молекула	Расстояние в основном состоянии (в Å)	Угол
Линейные молекулы		
HCN ^{a)}	C — H = 1,59 (предположительно)	
ClCN ^{b, в)}	C = N = 1,157 C — Cl = 1,630	
BrCN ^{b, в)}	C — N = 1,163 C — Br = 1,789	
JCN ^{b, в)}	C — N = 1,163 C — J = 1,995	
OCS ^{в, г, д)}	C — N = 1,159 C — O = 1,161 C — S = 1,560	
N ₂ O ^{e)}	N — N = 1,126 N — O = 1,191	
Молекулы типа симметричного волчка		
PF ₃ ^{ж)}	P — F = 1,546 ± 0,038	∠FPF = 104° ± 3° (предположительно)
AsF ₃ ^{з)}	As — F = 1,712 ± 0,006	∠FAsF = 100° ± 5° (предположительно)
HCF ₃ ^{и)}	C — F = 1,322	
CH ₃ F ^{и)}	C — H = 1,111 (предположительно)	∠FCF = 111° (предположительно)
	C — F = 1,384	
CH ₃ Cl ^{к)}	C — H = 1,111 C — Cl = 1,779	∠HCH = 110°6'
CH ₃ B ₃ ^{к)}	C — H = 1,109 C — J = 1,936	∠HCH = 110°0'
CH ₃ J ^{к)}	C — H = 1,104 C — J = 1,139	∠HCH = 110°15'
CH ₃ NC ^{л)}	C — H = 1,100 C — N = 1,426 N — C = 1,167 C — H = 1,093 (предположительно)	∠HCH = 110°58'
		∠HCH = 109°28' (предположительно)

Окончание табл. VII

Молекула	Расстояние в основном состоянии (в Å)	Угол
$\text{BH}_3\text{CO}^{\text{м)}}$	$\text{B} - \text{H} = 1,20$ (предположительно) $\text{C} - \text{O} = 1,13$ (предположительно) $\text{B} - \text{C} = 1,540$	$\angle \text{HBH} = 113^\circ 52'$ $\angle \text{OSO} = 119,5^\circ$
Молекулы типа асимметричного волчка		
$\text{SO}_2^{\text{н)}}$ $\text{HNCS}^{\text{о)}}$	$\text{S} - \text{O} = 1,433$ $\text{H} - \text{C} = 1,2 \pm 0,1$ $\text{N} - \text{C} = 1,21 \pm 0,01$ $\text{C} - \text{S} = 1,57 \pm 0,01$	$\angle \text{HNC} = 112^\circ \pm 10^\circ$
а) A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons and W. V. Smith (подготовлено к печати). б) A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, Phys. Rev. 74, 370 (1948). в) C. H. Townes, A. N. Holden and D. K. Coles (частное сообщение). г) T. W. Dakin, W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. 71, 640 (1947). д) M. W. P. Strandberg, T. Wentink, Jr. and R. L. Kuhl, Tech. Report No. 59, Research Lab. of Electronics, M. I. T., May 13 (1948). е) D. K. Coles, E. S. Elyash and J. G. Gorman, Phys. Rev. 72, 973 (1947). ж) O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy (подготовлено к печати). з) B. P. Dailey, K. Rusinow, R. G. Shulman and C. H. Townes, Bull. Am. Phys. Soc. 23, No. 3, 53 (1948). и) O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy (подготовлено к печати). к) W. Gordy, J. W. Simmons and A. G. Smith, Phys. Rev. 74, 243 (1948). л) M. Kessler, H. Ring and W. Gordy (подготовлено к печати). м) W. Gordy, H. Ring and A. B. Burg (подготовлено к печати). н) B. P. Dailey, S. Golden and E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. 72, 871 (1947). о) C. I. Beard and B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 15, 762 (1947).		

Таблица VIII

Дипольные моменты газов по микрорадиоволновым данным

Молекула	Дипольный момент (в $CGSE \times 10^{-18}$)	Метод
JCl ^{a)}	0,65	Интенсивность
ClCN ^{b)}	2,54 $\pm$ 0,25	"
	0,732 $\pm$ 0,007 для O ¹⁶ C ¹³ S ³²	
OCS ^{a)}	0,722 $\pm$ 0,007 для O ¹⁶ C ¹³ S ³²	Штарк-эффект
OCS ^{c)}	0,752 $\pm$ 0,007. Основное колебательное состояние	"
	0,728 $\pm$ 0,007. ν_1 -состояние	
H ₂ O ^{d)}	1,94 $\pm$ 0,06	"
HDO ^{e)}	1,78 $\pm$ 0,06	"
NH ₃ ^{ж)}	1,5	"

а) C. H. Townes, F. R. Merritt and B. D. Wright, Phys. Rev. 73, 1334 (1948).

б) C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt (частное сообщение).

в) M. W. P. Strandberg, T. Wentink, Jr. and R. L. Kyhl, Tech. Report No. 59, Research Lab. of Electronics, M. I. T. См. также T. W. Dakin, W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. 70, 560 (1946).

г) T. Wentink, Jr., M. W. P. Strandberg and R. Hillger, Bull. Am. Phys. Soc. 23, No. 2, 18 (1948).

д) S. Colden, T. Wentink, Jr., R. Hillger and M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. 73, 92 (1948).

е) M. W. P. Strandberg, T. Wentink, Jr., R. E. Hillger, G. H. Wannier and M. L. Deutsch, Phys. Rev. 73, 188 (1948).

ж) D. K. Coles and W. E. Good, Phys. Rev. 70, 979 (1946).

Из таблицы IX видно, что имеют место значительные различия. Например, связь N¹⁴ варьирует от—0,27 Мгц до—4,7 Мгц. Когда будет собрано больше данных, корреляция значений $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ с другими молекулярными свойствами, без сомнения, прольёт соответствующий свет на природу химической связи. Уже были сделаны попытки связать $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ с величиной s - p -гибридизации^{158, 159}.

Ядерные квадрупольные моменты. Для определения ядерных квадрупольных моментов по микроволновым данным необходимо фактор $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ определить из других источников. Достаточно точные вычисления этой величины не могут быть выполнены ни в одном случае, за исключением простейшей водородной молекулы. Для тяжёлых атомов, связанных простой ковалентной p -связью,

Таблица IX

Ядерное квадрупольное взаимодействие

Молекула	Атом	$eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ (в МГц)	Литератур- ные ссылки
NH ₃	N ¹⁴	$\begin{cases} 4,08 & *) \\ 4,10 & *) \\ 4,26 & *) \\ 4,08 & \end{cases}$	а б в г
NNO	N ¹⁴	-0,27 центральный атом -0,84 оконечный атом -1,03 оконечный атом	д е ж
HCN	N ¹⁴	-4,7	з
ClCN	N ¹⁴	-3,63	з
BrCN	N ¹⁴	-3,83	е
JCN	N ¹⁴	-3,80	и
CH ₃ CN	N ¹⁴	-4,67	и
CH ₃ NC	N ¹⁴	< 0,5	и
CH ₃ NH ₂	N ¹⁴	< 1 ~ 1	к
BH ₃ CO	B ¹¹	-1,55	л
	B ¹⁰	-3,30	л
AsF ₃	As ⁷⁵	-235	м
OCS	S ³³	-28,5	н
JCl	Cl ³⁵	-82,5	о
			п
ClCN	Cl ³⁵	$\begin{cases} -83,5 \\ -83,2 \end{cases}$	з
CH ₃ Cl	Cl ³⁵	-75,13	р
ClCN	Cl ³⁷	$\begin{cases} -65,0 \\ -65,7 \end{cases}$	п з
CH ₃ Cl	Cl ³⁷	-59,93	р
BrCN	Br ⁷⁹	$\begin{cases} +686,0 \\ +686,5 \end{cases}$	п з
CH ₃ Br	Br ⁷⁹	+577,0	р
BrCN	Br ⁸¹	$\begin{cases} +573,0 \\ +573,5 \end{cases}$	п з
CH ₃ Br	Br ⁸¹	+482	р
JCN	J ¹³⁷	-2420	с, п, з
CH ₃ I	J ¹³⁷	-1934	р
JCl	J ¹²⁷	-2920	о

*) О преобразовании этих значений в такую форму см. В. Т. Feld, Phys. Rev. **72**, 1116 (1947).

а) D. K. Coles and W. E. Good, Phys. Rev. **70**, 979 (1946).

б) B. P. Dailey, R. L. Kyhl, M. W. P. Strandberg, J. H. Van Vleck and E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **70**, 984 (1946).

в) R. J. Watts and D. Williams, Phys. Rev. **72**, 263 (1947).

г) J. W. Simmons and W. Gordy, Phys. Rev. **73**, 713 (1948).

д) D. K. Coles, E. S. Elyash and J. G. Gorman, Phys. Rev. **72**, 973 (1947).

- е) A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, Phys. Rev. **73**, 663 (1948).
 ж) A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons and W. V. Smith (подготовлено к печати).
 з) C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt (частное сообщение).
 и) H. Ring, H. D. Edwards, M. Kessler and W. Gordy, Phys. Rev. **72**, 1262 (1947).
 к) H. D. Edwards, O. R. Gilliam and W. Gordy (подготовлено к печати).
 л) W. Gordy, H. Ring and A. B. Burg (подготовлено к печати).
 м) B. B. Dailey, K. Rusinow, R. G. Shulman and C. H. Townes, Bull. Am. Phys. Soc. **23**, No. 3, 53 (1948).
 н) C. H. Townes and S. Geschwind, Phys. Rev. **74**, 626 (1948).
 о) C. H. Townes, F. R. Merritt and B. D. Wright, Phys. Rev. **73**, 1334 (1948).
 п) A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, Phys. Rev. **74**, 370 (1948).
 р) W. Gordy, J. W. Simmons and A. G. Smith, Phys. Rev. **74**, 243 (1948).
 с) J. Barden and C. H. Townes, Phys. Rev. **73**, 627 (1948).

Таунс¹⁵⁹ предположил, что применима формула *) $\frac{8e\Delta\nu}{15ZR^2a_0^3}$, используемая для определения ядерных квадрупольных моментов из атомных спектров. Здесь $\Delta\nu$ — расщепление линий тонкой структуры атома в соответствующем p -состоянии. Это предположение, когда оно может быть применено, является только приближенным. Опыт показывает, что степень и тип связи в высшей степени зависят от взаимодействия. Когда природа связи известна, можно оценить поправку для степени s - p -гибридизации и т. д. В таблице X собраны некоторые квадрупольные моменты, определённые с помощью атомной орбитальной аппроксимации из микроволновых данных для различных молекул.

Даже если численное определение моментов оказывается невозможным, обычно возможно определение их знака. Это даёт качественную информацию о ядерной структуре. Положительные квадрупольные моменты указывают, что ядро вытянуто вдоль оси спина, т. е. оно продолговато. Отрицательные квадрупольные моменты свидетельствуют, что ядро сжато вдоль оси спина, т. е. оно сплющено.

Ядерный спин. Микроволновая спектроскопия является превосходным методом для определения ядерных спинов. Для спинов, превышающих $\frac{1}{2}$, сверхтонкая структура, обусловленная ядерным

*) См. Н. А. Bethe and R. F. Bacher, Rev. Mod. Phys. **8**, 226 (1936).

Т а б л и ц а X

Ядерные квадрупольные моменты (в 10^{-26} с.м²)

Атом	Микроволновые значения *)	Другие методы
N ¹⁴	$\sim +2^a)$	
S ³³	$\sim -5^b)$	
Cl ³⁵	$-6,6^b)$, $-6,0^r)$	$7,921 \pm 0,5^a)$
Cl ³⁷	$-5,2^b)$, $-4,7^r)$	$6,189 \pm 0,5^a)$
Br ⁷⁹	$+28^b)$, $+24^r)$	
Br ⁸¹	$+23^b)$, $+19^r)$	
I ¹²⁷	$-75^b)$, $-59^r)$	$-45^e)$

*) С атомным орбитальным приближением $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, С. Н. Townes, Phys. Rev. **71**, 909 (1947).

а) С. Н. Townes, Bull. Am. Phys. Soc. **23**, № 3, 52 (1948).

б) С. Н. Townes and S. Geschwind, Phys. Rev. **74**, 626 (1948).

в) Определено из квадрупольной связи циано-галогидных соединений. С. Н. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt (частное сообщение) и A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, Phys. Rev. **74**, 370 (1948).

г) Определено из квадрупольной связи метил-галогидных соединений. W. Gordy, J. W. Simmons and A. G. Smith, Phys. Rev. **74**, 243 (1948).

д) L. Davis, B. T. Feld, C. W. Zabel and J. R. Zacharias, Phys. Rev. **73**, 525 (1948); L. Davis and C. W. Zabel (частное сообщение).

е) K. Murakawa, Zeits. f. Physik **114**, 651 (1939).

квадрупольным взаимодействием, обеспечивает идентификацию спина. Характер сверхтонкой структуры столь сильно зависит от спина, что здесь полностью исключается возможность ошибки, если только структура полностью разрешена. Спин, меньший единицы, может быть определен обычным способом по чередованию интенсивностей вращательных линий, если атом можно наблюдать в молекуле, обладающей достаточной симметрией. Менее уверенно идентификация осуществляется в случае отсутствия ядерных квадрупольных эффектов. В таблице XI приводятся спины, которые были или впервые хорошо определены или подтверждены микроволновым методом. В большинстве случаев не было сомнения относительно предварительных значений, которые были затем подтверждены. Однако представляет интерес то, что значения спинов Cl³⁵ и Cl³⁷, определённые из оптических спектров как $\frac{5}{2}$, были исправлены микроволновым методом

Таблица XI

Ядерные спины, измеренные или подтвержденные
методами микроволновой спектроскопии

Атом	I *)	II **)	Литературные ссылки
B ¹⁰	1		а
B ¹¹	3/2		а
N ¹⁴		1	б
S ³³	3/2		в
As ⁷⁵		3/2	г
F ¹⁹		1/2	д
Cl ³⁵	3/2		е
Cl ³⁷	3/2		е
Br ⁷⁹		3/2	е
Br ⁸¹		3/2	е
J ¹²⁷		5/2	ж

*) Впервые точно измерено.

**) Подтверждено предыдущее значение. Для некоторых значений спинов 0 и $\frac{1}{2}$ были получены подтверждения из невозможности обнаружить сверхтонкую структуру в микроволновой области спектра.

а) W. Gordy, H. Ring, A. B. Burg (подготовлено к печати).

б) D. K. Coles and W. E. Good, Phys. Rev. **70**, 979 (1946); B. P. Dailey, R. L. Kyhl, M. W. P. Strandberg, J. H. Van Vleck and E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **70**, 984 (1946).

в) C. H. Townes and S. Geshwind, Phys. Rev. **74**, 623 (1948).

г) B. P. Dailey, K. Rusinow, R. G. Shulman and C. H. Townes, Bull. Am. Phys. Soc. **23**, No. 3, 53 (1948).

д) O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy (подготовлено к печати). Подтверждено по чередованию интенсивности линий PF₃ для различных K.

е) C. H. Townes, A. N. Holden, J. Bardeen and F. R. Merritt, Phys. Rev. **71**, 644 (1947).

ж) W. Gordy, A. G. Smith and J. W. Simmons, Phys. Rev. **72**, 249 (1947); W. Gordy, W. V. Smith, A. G. Smith and H. Ring, Phys. Rev. **72**, 259 (1947).

на $\frac{3}{2}$. В ближайшем будущем, без сомнения, будет определено большое количество значений спинов. Так как измерения могут производиться с газами при давлениях порядка 10^{-4} мм Hg в резонаторе объёмом 10 см³ и менее, этот метод приобретает исключительное значение для определения спинов радиоактивных и редких ядер.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И ТВЁРДЫХ ТЕЛ С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛН

В настоящем обзоре не предполагается давать развёрнутого рассмотрения жидкостей и твёрдых тел. Этот раздел предназначен в первую очередь привлечь внимание к некоторым примечательным применениям микрорадиоволн в этой области. Совсем недавно фарадеевским обществом¹⁶¹ было проведено совещание по диэлектрикам, где был дан полный обзор работ по диэлектрическим свойствам жидкостей, твёрдых тел и растворов. (См. также^{162, 163 и 164}.)

В микроволновой области многие жидкости и растворы имеют максимум поглощения и соответствующие области аномальной дисперсии, обусловленные ориентацией молекулярных диполей в поле излучения. Такие максимумы потерь имеют место при частотах, соответствующих $\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$, где τ — время релаксации молекулярного диполя. Согласно дебаевской теории¹⁶⁵ фактор потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon + 2)^2}{\epsilon} \frac{8\pi^2\mu^2 c N \nu \tau}{27kT [1 + (2\pi\nu\tau)^2]}, \quad (81)$$

где δ — угол потерь (дополнение к фазовому углу), ϵ — диэлектрическая постоянная раствора, μ и c — дипольный момент и концентрация растворённого вещества, ν — частота излучения, τ — время релаксации молекул растворённого вещества, N , k и T — число Авогадро, постоянная Больцмана и абсолютная температура. Максимум $\operatorname{tg} \delta$ имеет место при $\tau = \frac{1}{2\pi\nu}$. Таким образом, путём измерения частоты, соответствующей максимуму поглощения, может быть вычислено время релаксации. Точно так же, измерением $\operatorname{tg} \delta$ для различных частот или температур из уравнения Дебая могут быть определены ϵ , μ и τ . Не известно, насколько хорошо это уравнение соответствует действительности. Для растворов нитробензола, бромбензола, хлороформа, ацетона и бензофенона в бензоле Джексон и Паулес¹⁶⁶ получили хорошее согласие с теорией. Работа Уайфена и Томпсона¹⁶⁷ выявила бесспорные аномалии для некоторых растворов. Крипуэлл и Сезерленд¹⁶⁸ использовали дебаевское уравнение для вычисления из их микроволновых данных дипольных моментов некоторых жидкостей, включая нитробензол, нитрометан, метил-ацетат, ацетон и метил-цианид. Согласие со значениями, полученными другими методами, было найдено достаточно удовлетворительным. Со-

гласно теории Эйринга¹⁶⁹ энергия активации ΔE и энтропия релаксации ΔS связаны с τ соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (82)$$

Время релаксации также непосредственно связано с внутренней вязкостью.

Когда диэлектрический материал обладает резонансными частотами, тангенс угла потерь согласно Фролиху⁷⁹ равен

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta \epsilon}{2\epsilon_s} \left(\frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu + 2\pi\nu_0)^2\tau^2} + \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu - 2\pi\nu_0)^2\tau^2} \right), \quad (83)$$

где ϵ_s — статическая диэлектрическая постоянная, $\Delta \epsilon$ — изменение ϵ , обусловленное колеблющимися диполями, и ν_0 — резонансная частота. В добавление к возможности существования микроволновых резонансных частот в твёрдых телах, имеются возможности резонансного поглощения в некоторых жидкостях и растворах, возникающего в результате колебаний в молекулярных цепях, связанных вместе слабыми межмолекулярными связями, такими, как водородная связь. Интересным является переход протона от молекулы к молекуле или от группы молекул к группе вдоль молекулярной цепочки. Это «просачивание» («tunneling through») протона из одной потенциальной ямы в другую в некоторых случаях может вызвать возрастание поглощения в микроволновой области спектра.

Магнитное резонансное поглощение. Вследствие необходимости применения исключительно высоких магнитных полей метод ядерного магнитного резонанса, предложенный Парселлем, Торреем и Паундом¹⁷⁰, не был использован в микроволновой области. Однако аналогичный метод, но применительно к свободным электронным спинам в парамагнитных веществах, был развит Завойским¹⁷¹ и Каммероу и Холидеем¹⁷². В этих опытах парамагнитная соль помещалась в магнитное поле и наблюдались линии поглощения в микроволновой области, соответствующие частотам ларморовой прецессии результирующего электронного спина парамагнитного иона. Вектор орбитального момента эффективно гасится внутренним электрическим полем, оставляющим только вектор спина S , прецессирующий вокруг внешнего магнитного поля. Это вызывает штарковское расщепление линий, зависящее от относительной ориентации внешнего магнитного поля и осей кристалла. Такое кристаллическое штарковское расщепление наблюдалось Бэггули и Гриффитсом и другими исследователями¹⁷³ и было теоретически рассмотрено Киттелом и Лютингером¹⁷⁴. Штарковское расщепление снимает вырождение энергетических уровней свободных ионов и делает наблюдаемыми в микроволновой области магнитные дипольные переходы даже в отсутствии внешнего поля.

Блини и Пенроз¹⁷⁵ изучали кристаллическое штарковское расщепление парамагнитного резонансного поглощения в хромистом

аммонии как функцию температуры. Они нашли, что штарковское расщепление линейно убывает с понижением температуры, пока температура не достигает примерно 80° К. В этой точке имеет место резкий разрыв, выражающийся в сильном возрастании расщепления для более низких температур. Они предположили, что причиной разрыва является нарушение равномерности кристаллического поля.

Линии поглощения, обнаруженные Завойским¹⁷¹ и Каммероу и Холидеем¹⁷², были намного резче, чем ожидалось. Узость линий была объяснена Гортером и Ван-Флеком¹⁷⁶ на основе обменного взаимодействия между электронными спинами.

Магнитные резонансные эффекты для ферромагнитных материалов наблюдались Гриффитсом¹⁷⁷ и были подтверждены Егером и Бозортом¹⁷⁸. Гриффитс нашёл, что наблюдаемые частоты в ферромагнитных материалах были в несколько раз выше, чем предсказанные для ларморовых частот электронных спинов. Киттель¹⁷⁹ показал, что этот аномальный эффект обязан своим существованием индуцированному внутреннему полю. Для случая плоских поверхностей он предложил заменить в ларморовой теореме H средним геометрическим значением $(BH)^{\frac{1}{2}}$. Предсказанные частоты

$$\omega_y = \gamma (BH)^{\frac{1}{2}}, \quad (84)$$

где γ — магнито-механическое отношение для электронного спина, были найдены находящимися в хорошем согласии с наблюдениями Гриффитса. Позднее Киттель¹⁸⁰ показал, что правильная форма ларморовой теоремы зависит от формы ферро-магнитного материала. Для малой сферы обычная форма $\omega_y = \gamma H$ даёт правильные частоты.

Очевидно, что магнитное резонансное поглощение в твёрдых телах в микроволновой области спектра даёт новый мощный способ измерения тесно расположенных энергетических уровней парамагнитных веществ и исследования структуры некоторых кристаллов.

V. ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

A. СТАБИЛИЗАЦИЯ МИКРОВОЛНОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Стабилизация микроволновых генераторов путём электрического связывания их со спектральными линиями была впервые достигнута Смитом, Гарсия де Квеведо, Картером и Беннетом¹⁸¹. Возможность использования спектральных линий для стабилизации ранее была указана Паундом⁷. Использование спектральных линий для стабилизации было недавно описано Гершбергером и Нортон¹⁸². Детали о методе связывания генератора с линией поглощения здесь не будут даваться. В одном из стабилизаторов используют аномальную дисперсию в области линии поглощения, и в принципе он

подобен полостному стабилизатору Паунда. Степень стабилизации зависит среди других факторов от интенсивности линии поглощения. В благоприятных случаях представляется возможным стабилизировать частоту клистрона много лучше, чем на одну миллионную. Невозможность использовать для стабилизации генератора в микроволновой области кристаллы, как это делается для радиовещательных частот, делает необходимым отыскание каких-либо иных форм стабилизации. Использование резких неизменных линий поглощения газов обладает очевидными преимуществами.

Б. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ В КАЧЕСТВЕ ЭТАЛОНОВ ЧАСТОТЫ

Линии поглощения газов при низких давлениях, поскольку они точно измерены, дают удобные эталоны частоты для градуировки волномеров или для измерения других линий уже описанным методом определения частоты биений.

Таблицы II и VI дают частоты линий некоторых легко доступных и удобных в употреблении газов, покрывающие область длин волн от 5 мм до 1,5 см. Нами планируется распространение точных измерений спектральных частот на область 3—5 мм с целью создания подобных эталонов и в этой области.

В. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВ

Одним из применений, представляющих весьма большие трудности вначале, но имеющих в будущем исключительно большое значение, является использование микроволновой спектроскопии в качественном и количественном анализе полярных газов и паров. Широкое промышленное применение инфракрасной спектроскопии для этих целей является иллюстрацией того, что можно здесь ожидать. Инфракрасная спектроскопия имеет то преимущество, что могут наблюдаться и некоторые неполярные молекулы, такие как CO_2 . Однако имеется весьма большая группа молекул, для которых может быть применён микроволновый метод. Вместе с тем там, где он может быть использован, он подаёт надежды на возможность значительно превзойти методы инфракрасной спектроскопии. Его превосходство обуславливается много большей разрешающей силой, позволяющей отчётливо идентифицировать и точно измерять интенсивности линий. Когда ширина поглощения доводится до 50 кгц, то становится невероятным, чтобы линии каких-либо других газов могли бы попасть в столь узкий интервал частот, и линия будет обнаруживаться как изолированная линия. Когда же возникают вопросы отождествления, то обычно в той же области имеются другие линии, которые могут быть удобно промерены. Метод даёт ту же уверенность в идентификации молекул, какую линейчатые эмиссионные спектры дают для идентификации элементов. Во многих случаях мы

при исследованиях использовали этот метод для определения загрязнений образцов. Прежде чем метод сможет получить широкое применение, необходимо, однако, измерить и каталогизировать большое число веществ. Различные группы исследователей, занимающиеся сейчас микроволновой спектроскопией, делают уже значительные успехи в этой огромной задаче.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Cleeton and N. H. Williams, *Phys. Rev.* **45**, 234 (1934).
2. R. Beringer, *Phys. Rev.* **70**, 53 (1946).
3. W. Gordy, W. V. Smith and A. G. Smith, *Rhys. Rev.* **72**, 259 (1947); J. W. Simmons and W. Gordy, *Phys. Rev.* **73**, 713 (1948); A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons and W. V. Smith (в печати).
4. Massachusetts Institute of Technology, L. N. Ridenour, editor-in-chief, *Radiation Laboratory Series* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1947). Vol. 1—28.
5. E. U. Condon, *Principles of microwave radio*, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 341 (1942); J. C. Slater, *Microwave electronics*, *Rev. Mod. Phys.* **18**, 441 (1946). *Radio Research Laboratory Staff*, Harvard University, H. J. Reich, editor, *Very High-Frequency Techniques* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1947), Vol. 1—11.
6. H. Varian and S. F. Varian, *J. App. Phys.* **10**, 321 (1939); W. G. Hahn and G. F. Metcalf, *Proc. I. R. E.* **27**, 106 (1939).
7. R. V. Pound, *Rev. Sci. Inst.* **17**, 490 (1946).
8. D. R. Hamilton, J. K. Knipp and J. B. H. Kuper, *Klystrons and Microwave Triodes* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1948); J. R. Pierce, *Proc. I. R. E.* **33**, 112 (1945); E. L. Ginzton and A. E. Harrison, *Proc. I. R. E.* **34**, 97 (1946).
9. D. L. Falkoff, *Rad. Lab. Report*, цитировано H. C. Torrey and A. C. Whitmer, *Crystal Rectifiers* McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1948), стр. 173.
10. D. Montgomery, *Rad. Lab. Report*, цитировано Torrey and Whitmer см сноску 9, стр. 173.
11. H. Q. North, *J. App. Phys.* **17**, 912 (1946).
12. G. E. Becker and S. H. Autler, *Phys. Rev.* **70**, 300 (1946).
13. C. H. Townes, *Phys. Rev.* **70**, 665 (1946).
14. J. B. Fisk, H. D. Hagstrom and F. L. Hartman, *Bell Sys. Tech. J.* **25**, 167 (1946).
15. W. D. Hersberger, *J. App. Phys.* **19**, 411 (1948).
16. C. H. Townes and G. Geschwind, *J. App. Phys.* **19**, 795 (1948).
17. R. V. Pound, *Microwave Mixers* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1947), см. Eric Durand, гл. 7, стр. 240.
18. R. V. Pound, *Rad. Lab. Report*, цитировано Torrey and Whitmer, см. сноску 9, стр. 174.
19. R. V. Pound, цитировано Torrey and Whitmer, см. сноску 9, стр. 178.
20. H. C. Torrey and C. A. Whitmer, см. сноску 9, стр. 346.
21. P. H. Miller and M. H. Greenblatt, N. D. R. S. report, цитировано Torrey and Whitmer, см. сноску 9, стр. 192.
22. H. C. Torrey and C. A. Whitmer, см. сноску 9, стр. 348.
23. H. C. Torrey and C. A. Whitmer, см. сноску 9, стр. 339.
24. R. Beringer, *Rad. Lab. Report*, цитировано Torrey and Whitmer, см. сноску 9, стр. 338.

25. A. G. Smith, W. Gordy, J. W. Simmons and W. V. Smith (в печати).
26. W. E. Good, Phys. Rev. **69**, 539 (1946); **70**, 213 (1946).
27. W. Gordy and M. Kessler, Phys. Rev. **71**, 640 (1947).
28. J. B. Johnson, Phys. Rev. **26**, 71 (1925); W. Schottky, Phys. Rev. **28**, 74 (1926).
29. T. W. Dakin, W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. **70**, 560 (1946).
30. R. H. Hughes and E. B. Wilson, Phys. Rev. **71**, 562 (1947).
31. B. P. Dailey, Phys. Rev. **72**, 84 (1947).
32. M. W. P. Strandberg (частное сообщение).
33. R. Karplus, Phys. Rev. **73**, 1027 (1948).
34. C. H. Townes and F. R. Merritt, Phys. Rev. **72**, 1266 (1947).
35. Д. Блохинцев, Phys. Zeits. USSR **4**, 501 (1933).
36. W. Gordy and M. Kessler, Phys. Rev. **72**, 644 (1947).
37. A. Roberts, Y. Beers and A. G. Hill, Phys. Rev. **70**, 112A (1946).
38. W. E. Lamb, Jr. and R. C. Retherford, Phys. Rev. **72**, 241 (1947).
39. J. Esterman, Rev. Mod. Phys. **18**, 300 (1946); J. B. M. Kellogg and S. Millman, Rev. Mod. Phys. **18**, 323 (1946); H. K. Hughes, Phys. Rev. **72**, 614 (1947).
40. E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 137 (1946); F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, Phys. Rev. **70**, 474 (1946); A. Roberts, Rev. Sci. Inst. **18**, 845 (1947).
- 40a. C. K. Jen, Tech. Report, No. 51, Cruft Laboratory, Harvard University, July 10, 1948.
41. C. S. Montgomery, Techniques of Microwave Measurements (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1947), стр. 187.
42. E. E. Bell, R. F. Buhl, A. H. Nielsen and H. H. Nielsen, J. Opt. Soc. Am. **36**, 355A (1946).
43. V. Z. Williams, Rev. Sci. Inst. **19**, 135 (1948).
44. D. R. Horning and B. J. O'Keefe, Rev. Sci. Inst. **18**, 474 (1947).
45. L. C. Roess, Rev. Sci. Inst. **16**, 173 (1945).
46. R. H. Dicke, Rev. Sci. Inst. **17**, 268 (1946); R. H. Dicke, E. R. Beringer, R. L. Kyhl and A. B. Vane, Phys. Rev. **70**, 340 (1946).
47. E. F. Daly and G. B. B. M. Sutherland, Proc. Phys. Soc. **59**, 77 (1947).
48. W. E. Lamb, Phys. Rev. **70**, 308 (1946).
49. R. N. Griescheimer, см. сноску 41, гл. 3.
50. R. N. Griescheimer and E. Weber, см. сноску 41, гл. 11—13.
51. R. Beringer, C. G. Montgomery, R. A. Howard and S. Katz, см. сноску 41, гл. 4.
52. R. V. Pound, Microwave Mixers (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1947), стр. 240.
53. B. Bleaney and R. P. Penrose, Nature **157**, 339 (1946); Proc. Roy. Soc. A **89**, 358 (1947).
54. J. W. Simmons and W. Gordy, Phys. Rev. **73**, 713 (1948).
55. W. D. Hersberger, J. App. Phys. **17**, 495 (1946).
56. B. Bleaney and R. P. Penrose, Proc. Phys. Soc. **59**, 418 (1947).
57. R. T. Weidner, Phys. Rev. **72**, 1268 (1947).
58. G. C. Southworth, J. Franklin Inst. **239**, 285 (1945); R. H. Dicke, F. R. Beringer, R. L. Kyhl and A. B. Vane, Phys. Rev. **70**, 340 (1946); R. W. Bender, Rad. Lab., Отчет No. 41 (10/21/44).
59. R. Beringer, см. сноску 41, гл. 5, стр. 285.
60. I. G. Wilson, C. W. Schramm and J. P. Kinger, Bell Sys. Tech. J. **25**, 408 (1946).
61. M. W. P. Strandberg, R. L. Kyhl, T. Wentink and R. E. Hillger, Phys. Rev. **71**, 326 (1947).

62. L. B. Young, см. сноску 41, гл. 6; W. D. George, H. Lyons, J. J. Freeman and J. M. Shauli, The microwave frequency standard at the central radio propagation laboratory, Nat. Bur. of Stand. Отчёт № CRPL-8-1, 9-4.
63. W. E. Good and D. K. Coles, Phys. Rev. **71**, 383 (1947).
64. R. Unterberger and W. V. Smith, Rev. Sci. Instr. **19**, 580 (1948).
65. E. Ginzton, A. Harrison and R. Hatch, A frequency standard in the microwave region, Report No. 105-5220, Research Laboratory, Sperry Gyroscope Co., Inc. (1943); R. G. Talpey and H. Goldberg, Proc. I. R. E. **35**, 965 (1947); L. E. Hunt, Proc. I. R. E. **35**, 970 (1947).
66. B. P. Dailey, R. L. Kyhl, M. W. P. Strandberg, J. H. Van Vleck and E. B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **70**, 984 (1946).
67. R. L. Carter and W. V. Smith, Phys. Rev. **72**, 1265 (1947).
68. Метод принадлежит группе Вестингауз.
69. I. B. M. Kellogg and S. Millman, Rev. Mod. Phys. **18**, 323 (1946).
70. H. A. Bethe, Phys. Rev. **72**, 339 (1947).
71. P. M. Morse and E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta **4**, 335 (1931); D. M. Dennison and G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **41**, 313 (1932); M. F. Manning, J. Chem. Phys. **3**, 136 (1935).
72. Wright and H. M. Randall, Phys. Rev. **44**, 391 (1933).
73. Неопубликов. работа, цитировано William E. Good, Phys. Rev. **70**, 213 (1946).
74. H. Y. Sheng, E. F. Barker and D. M. Dennison, Phys. Rev. **60**, 786 (1941).
75. B. Bleaney and R. P. Penrose, Nature **157**, 339 (1946); Proc. Roy. Soc. A **189**, 358 (1947).
76. W. E. Good, Phys. Rev. **69**, 639 (1946); **70**, 213 (1946).
77. Z. I. Slawsky and D. M. Dennison, J. Chem. Phys. **7**, 509 (1939).
78. H. H. Nielsen and D. M. Dennison, Phys. Rev. **72**, 1101 (1947).
79. J. H. Van Vleck and V. F. Weisskopf, Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945); см. также H. Fröhlich, Nature **157**, 478 (1946).
80. G. B. B. Sutherland, E. Lee and C. K. Wu, Trans. Faraday Soc. **35**, 1373 (1937).
81. G. Herzberg, Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1945), стр. 224.
82. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **71**, 413 (1947).
83. R. Schlapp, Phys. Rev. **51**, 342 (1937).
84. H. A. Kramers, Zeits. f. Physik **53**, 422 (1929).
85. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Diatomic Molecules (Prentice-Hall, Inc., New York, 1939), стр. 111.
86. G. Herzberg, ссылка 85, стр. 114.
87. C. H. Townes, F. R. Merritt and B. D. Weight, Phys. Rev. **73**, 1334 (1948).
88. G. Herzberg, ссылка 85, стр. 154.
89. F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. **163**, 391 (1937).
90. J. Mattauch, Nuclear Physics Tables (Interscience Publishers, Inc., New York, 1946).
91. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 370.
92. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 378.
93. H. H. Nielsen and W. Shaffer, J. Chem. Phys. **11**, 140 (1943).
94. C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt, Phys. Rev. **72**, 513 (1947); A. Roberts, ibid. **73**, 1405 (1948).
95. C. H. Townes, A. N. Holden and F. R. Merritt (частное сообщение).
96. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 400.
97. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 403.
98. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 28, 32, 506.

99. D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280 (1931).
100. M. Johnson and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **48**, 868 (1935).
101. W. Gordy, J. W. Simmons and A. G. Smith, *Phys. Rev.* **74**, 243 (1948).
102. O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy (в печати).
103. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, New York 1940), стр. 164.
104. W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **15**, 81 (1947).
105. R. S. Mulliken, C. A. Rieke and W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 41 (1941).
105. V. Schomaker and D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37 (1941).
107. M. Kessler, H. Ring and W. Gordy (в печати).
108. H. Ring and W. Gordy (в печати).
109. W. Gordy, H. Ring and A. B. Burg (в печати).
110. H. Ring, H. D. Edwards, M. Kessler and W. Gordy, *Phys. Rev.* **72**, 1262 (1947).
111. S. C. Wang, *Phys. Rev.* **34**, 243 (1929).
112. H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* **38**, 1432 (1931).
113. H. N. Randall, D. M. Dennison, N. Ginsburg and L. R. Weber, *Phys. Rev.* **52**, 160 (1937).
114. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 46—47.
115. W. G. King, R. M. Hainer and P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **11**, 27 (1943).
116. S. Golden, *J. Chem. Phys.* **16**, 78 (1948).
117. E. E. Witmer, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **13**, 60 (1927); *Monthly Progress Reports of the University of Pennsylvania. Thermodynamics Research Laboratory, Contract 2477, Navy Department Bureau of Ships; Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, No. 3, 55 (1948).
118. S. Golden, *J. Chem. Phys.* **16**, 250 (1948).
119. (a) B. P. Dailey, S. Golden and E. B. Wilson, Jr., *Phys. Rev.* **72**, 871 (1947); (b) S. Golden and E. Bright Wilson, *J. Chem. Phys.* **16**, 669 (1948).
120. G. Herzberg, ссылка 81, гл. 1.
121. P. C. Cross, R. M. Hainer and W. G. King, *J. Chem. Phys.* **19**, 210 (1944).
122. W. G. King, R. M. Hainer and P. C. Cross, *Phys. Rev.* **71**, 433 (1947).
123. W. D. Herschberger and J. Turkevitch, *Phys. Rev.* **71**, 554 (1947).
124. H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* **40**, 445 (1932).
125. J. S. Koehler and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 1006 (1940).
126. G. Herzberg, ссылка 81, стр. 498.
127. Цитировано D. M. Dennison, *Symposium on Molecular Spectroscopy*, Ohio State University, June, 1948.
128. A. Borden and E. F. Barker, *J. Chem. Phys.* **6**, 553 (1938).
129. H. E. Edwards, O. R. Gilliam and W. Gordy (в печати).
130. D. K. Coles and W. E. Good, *Phys. Rev.* **70**, 979 (1946).
131. H. B. G. Casimir, *On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons* (Teyler's Tweede Genontschap, E. F. Bohn, Haarlem, 1936); *Physica* **2**, 719 (1935).
132. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **71**, 468A (1947).
133. B. T. Feld, *Phys. Rev.* **72**, 1116 (1947).
134. J. Bardeen and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **73**, 617, 1204 (1948).
135. O. R. Gilliam, H. D. Edwards and W. Gordy, *Phys. Rev.* **73**, 635 (1948).
136. J. Bardeen and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **73**, 97 (1948).

137. A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith and W. Gordy, *Phys. Rev.* **73**, 633 (1948).
138. J. K. Bragg, *Phys. Rev.* **73**, 1250A (1948).
139. G. Knight and B. T. Feld, *Phys. Rev.* **74**, 354A (1948).
140. A. C. Candler, *Atomic Spectra and the Vector Model* (University Press, Cambridge, 1937), гл. XI, стр. 187.
141. H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1934), стр. 439; E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, New York, 1935).
142. A. C. Candler, ссылка 138, стр. 95.
143. J. M. Jauch, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, No. 4, 14 (1948).
144. R. S. Henderson, *Phys. Rev.* **74**, 107, 626 (1948).
145. R. S. Henderson and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 106 (1948).
146. I. R. Weingarten, Ph. D. thesis, Columbia University, 1948.
147. R. T. Weidner, *Phys. Rev.* **73**, 251 (1948).
- 147a. B. Bleaney and R. P. Penrose, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 540 (1948).
148. B. Bleaney and R. P. Penrose, *Phys. Rev.* **70**, 775 (1946); *Proc. Phys. Soc.* **60**, 83 (1948).
149. T. A. Pond and W. F. Cannon, *Phys. Rev.* **72**, 1121 (1947).
150. R. L. Carter and W. V. Smith, *Phys. Rev.* **73**, 1053 (1948).
151. J. Pietenpol, J. D. Rogers and D. Williams, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, No. 3, 54 (1948).
152. R. Karplus, *Phys. Rev.* **73**, 1120 (1948); **74**, 223 (1948); R. Karplus and J. Schwinger, *Phys. Rev.* **73**, 1020 (1948).
153. R. de Kronig, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **12**, 608 (1926); P. Debye and C. Manneback, *Nature* **119**, 83 (1927); P. Debye, *Polar Molecules* (Dover Publications, New York, 1929), гл. IX; J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Clarendon Press, Oxford, 1932), гл. VI.
154. J. M. Jauch, *Phys. Rev.* **72**, 715 (1947).
155. E. Back und S. A. Goudsmith, *Zeits. f. Physik* **47**, 174 (1928); S. Goudsmith und R. F. Bacher, *Zeits. f. Physik* **66**, 13 (1930).
156. H. E. White, ссылка 141, стр. 373.
157. M. W. P. Strandberg, T. Wentink and R. Kyhl, *Tech. Report No. 59*, Research Lab. of Electronics, M. I. T., May 13, 1948.
158. C. H. Townes, *Phys. Rev.* **71**, 909 (1947).
159. C. H. Townes, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, No. 3, 52 (1948); D. P. Dailey, K. Rusinow, R. G. Shulman and C. H. Townes, *ibid.*, 53 (1948).
160. A. Nordsieck, *Phys. Rev.* **58**, 310 (1940).
161. A general discussion on dielectrics, *Trans. Faraday Soc.* **42**, Suppl. (1946).
162. S. Roberts and A. von Nippel, *J. App. Phys.* **17**, 610 (1946).
163. G. R. Crouch, *J. Chem. Phys.* **16**, 364 (1948).
164. W. H. Surber, Jr., *J. App. Phys.* **19**, 514 (1948).
165. P. Debye, *Polar Molecules* (Dover Publications, New York, 1929).
166. W. Jackson and J. G. Powles, ссылка 161, стр. 101.
167. D. H. Whiffen and H. W. Thompson, ссылка 161, стр. 114.
168. F. J. Cripwell and G. B. M. Sutherland, ссылка 161, стр. 149.
169. S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1941), гл. IX.
170. E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946).
171. Е. Завойский, *J. Phys. USSR* **9**, 211, 245, 447 (1945), **10**, 170, 197 (1946).
172. R. L. Cummmerow and D. Halliday, *Phys. Rev.* **70**, 433 (1946).
173. D. M. S. Bagguley and J. H. E. Griffiths, *Nature* **160**, 532 (1947); P. R. Weiss, C. A. Whitmer, H. C. Torrey and Jen-Sen Hsiang, *Phys. Rev.* **72**, 975 (1947); C. A. Whitmer, R. T. Weidner and

- P. R. Weiss, *ibid.* **73**, 1463 (1948); P. R. Weiss, *ibid.* **73**, 470 (1948); D. Halliday and J. Wheatley, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, No. 3, 13 (1948).
174. C. Kittel and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **73**, 162 (1948).
175. B. Bleaney and R. P. Penrose, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 395 (1948).
176. C. J. Gorter and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **72**, 1128 (1947).
177. J. H. E. Griffiths, *Nature* **158**, 670 (1946).
178. W. A. Yager and R. M. Bozorth, *Phys. Rev.* **72**, 80 (1947).
179. C. Kittel, *Phys. Rev.* **71**, 270 (1947).
180. C. Kittel, *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948).
181. W. V. Smith, J. L. Garcia de Quevedo, R. L. Carter and W. S. Bennett, *J. App. Phys.* **18**, 1112 (1947); J. L. Garcia de Quevedo and W. V. Smith, *J. App. Phys.* **19**, 831 (1948).
182. W. D. Hershberger and L. E. Norton, *RCA Review* **9**, 38 (1948).