

SPEKTROSKOPIE V DALEKÉ INFRAČERVENÉ OBLASTI S POUŽITÍM MIKROVLNNÉ TECHNIKY*

W. GORDY

Department of Physics, Duke University, Durham, North Carolina 277 06 U.S.A.

V tomto článku jsou popsány spektrální metody vysokého rozlišení a některé výsledky, kterých bylo nedávno dosaženo na Duke University v oblasti milimetrových a submilimetrových vlnových délek (100 až 800 GHz), tj. v oblasti, kde dochází k překryvu elektronických mikrovlnných metod s infračervenými optickými metodami. Naše metody zahrnují laditelný zdroj koherentního záření pro rozmítání frekvencí, absorpční spektroskopii a molekulární paprskový maser pro stimulovanou emisní spektroskopii.

Teorie, která je nutná k analýze výsledků uvedených v tomto článku, je popsána s mnoha aplikacemi v naší knize sepsané s R. L. Cookem¹. První spektrální měření s použitím mikrovlnných technik v oblasti vlnových délek od 4 do 0,4 mm jsou shrnuta v práci, která byla předložena² v roce 1964. Vynikající přehled nedávných měření v oblasti milimetrových a submilimetrových vlnových délek s použitím mikrovlnných technik byl sepsán třemi Winnewissery³. Chantryho monografie⁴ je užitečným pojednáním o použití mikrovlnných a infračervených metod a o získaných výsledcích ve zmíněné oblasti překryvu.

Laditelný koherentní zdroj

Zdroje záření, které používáme pro absorpční spektroskopii v oblasti 100–800 GHz jsou křemíkové krystalové harmonické generátory, v podstatě podobné generátoru, který byl navržen na Duke University před mnoha lety^{5,6}. Zlepšení pokud jde o výkonnost a rozsah frekvencí, kterých bylo u našich spektrometrů dosaženo v následujících letech, plynuly zejména z dosažení většího výkonu a vyšších frekvencí oscilátorů řídících generátory, a rovněž plynuly ze zvýšení citlivosti detektorů použitých v mikrovlnné oblasti. Některých zlepšení pokud jde o kvalitu generace křemíkových krystalů se podařilo dosáhnout implantační technikou, kterou vyvinul R. S. Ohl v laboratořích firmy Bell Telephone⁷.

* Předneseno jako úvodní přednáška na 3. mezinárodním semináři o infračervené spektroskopii v Liblicích 2.–6. září 1974.

V posledních letech byly pro práci v oblasti kratších milimetrových délek a pro submilimetrovou oblast vyvinuty tzv. oscilátory zpětné vlny (backward-wave oscillators, BWO) nebo karcinotrony. Tyto oscilátory poskytují více energie, než lze získat z harmonických generátorů. Pozoruhodného výkonu spektrometru pro submilimetrovou oblast s použitím zdrojů BWO dosáhl A. F. Krupnov a jeho spolupracovníci v Gorkém v SSSR. Jelikož dr. Krupnov tento spektrometr popisuje na naší konferenci⁸, nebudu se zde sám tímto přístrojem zabývat. Ačkoliv naše harmonické zdroje s menší energií jsou zcela dostačující pro většinu spektrálních měření, vyšší výkon získatelný z oscilátorů BWO umožňuje dosáhnout lepších výsledků pro jisté typy experimentů. Tyto karcinotrony bohužel ještě nejsou obecně dostupné pro dalekou infračervenou oblast a s příslušnými napájecími zdroji jsou zřejmě značně nákladnější než harmonické generátory, kterých používáme. Laskavostí C. A. Burruse z laboratoří Bell Telephone jsme získali dva oscilátory BWO, které poskytují několik wattů výkonu pro oblast 70 GHz. Tyto oscilátory hodláme používat k řízení našich harmonických generátorů pro submilimetrovou oblast. Předběžné výsledky ukazují, že lze takto získat podstatně více harmonického výkonu v submilimetrové oblasti než je možné získat z harmonických generátorů řízených dostupnými milimetrovými klystrony, jejichž výkony jsou několik set miliwattů.

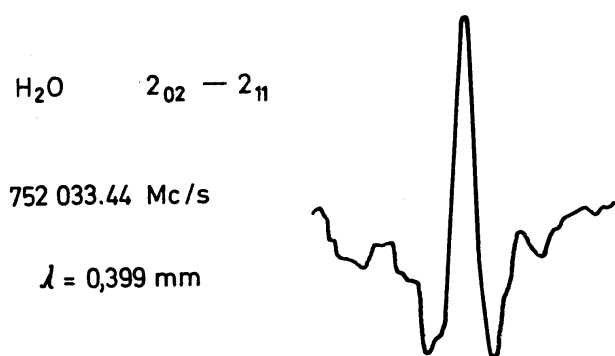
Detektory

Naše dřívější spektrální měření v submilimetrové oblasti byla prováděna s křemíkovým krystalovým detektorem, který byl umístěn v malém vlnovodu; wolframové vlasové přírady byly ostřeny elektrochemickým procesem a jejich tlak na detektor byl seřízen diferencíálním šroubovým mechanismem^{5,6}. S tímto detektorem a harmonickými generátory byla provedena četná měření^{2,3} v oblasti od 4 do 0,4 mm.

V roce 1970 jsem začali zkoušet různé druhy chlazených detektorů, včetně foto-konduktivního detektoru InSb a bolometru Si. Ukázalo se, že tyto detektory jsou všeobecně citlivější než dříve používané diodové detektory s bodovými kontakty a pracuje se s nimi pohodlněji. Protože ovšem vyžadují kryostaty na nízké teploty, je jejich stavba i provoz poněkud nákladnější než u nechlazených detektorů.

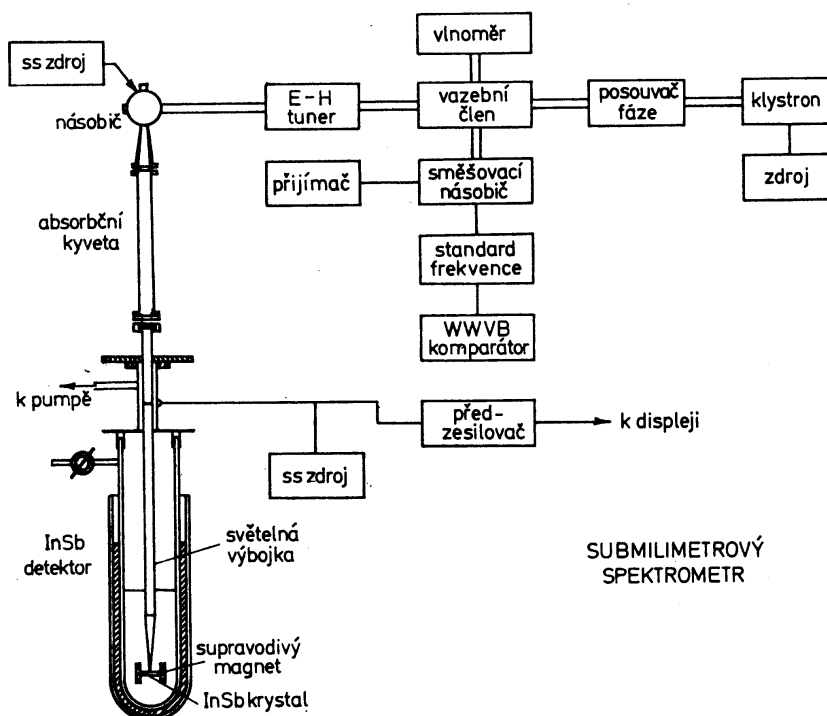
S použitím detektoru InSb pracujícího při 1,3 K v magnetickém poli (Putleyův detektor) rozšířili Helminger, De Lucia a Gordy⁹ operační oblast koherentních mikrovlnných spektrometrů do 813 GHz ($\lambda = 0,368$ mm). Schopnost tohoto zařízení detegovat linie v oblasti vyšších frekvencí je ukázána na obr. 1. V oblasti od 100 do 690 GHz, ve které jsme dříve měřili, jsme dosáhli řádového zvýšení citlivosti spektrometru při používání detektoru InSb. Na obr. 2 je uvedeno schéma zařízení s připojenými mikrovlnnými složkami. Tento detektor je znám dobře infračerveným spektroskopikům, kteří ho užívají v infračervených mřížkových spektrometrech a interferometrech. Ačkoliv vložení magnetického pole s intenzitou několika kilogaussů se obyčejně zlepšuje podstatně citlivost detektoru InSb, zjistili jsme, že některé krystaly

mají za nepřítomnosti magnetického pole stejnou citlivost jako jiné krystaly v magnetickém poli a právě u těchto krystalů se již citlivost působením magnetického pole příliš nezlepší. Možným vysvětlením těchto pozorování jsou rozdíly v čistotě krystalů.



Obr. 1. Ilustrace schopnosti spektrometru detegovat přechody v oblasti pod jednou polovinou milimetru (lit.^{39,40})

Obr. 2. Schéma submilimetrového spektrometru na Duke University

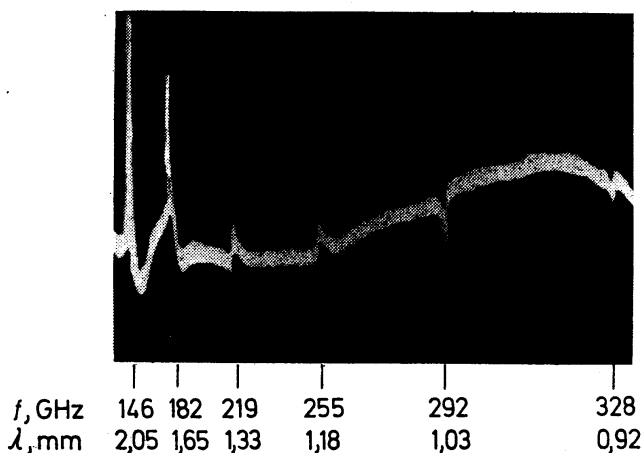


Wayne Steinbach, jeden z mých nedávných žáků, testoval pomocí zapisujícího spektrometru výkonnost křemíkového bolometru v submilimetrové oblasti¹⁰ při teplotě 1.3 K. Při malých modulačních frekvencích 100 Hz a méně, byla citlivost spektrometru přibližně stejná jako citlivost dosažitelná s detektorem InSb pracujícím při stejné teplotě, avšak jeho pomalejší odezva ve srovnání s detektorem InSb je nevýhodou bolometru pro spektroskopii s frekvenčním rozmitáváním.

Výjimečně nízká hladina šumu a rychlá odezva supravodivého detektoru s Josephsonovým přechodem by nasvědčovaly tomu, že jde o ideální detektor pro milimetrovou a submilimetrovou oblast. Problémem však je mimo jiné dosažení souměřitelnosti

vstupní impedance, která je řádu ohmu, s milimetrovým zářením. Máme-li využít plné výhody nízké hladiny šumu, pak je třeba dosáhnout určitého stupně zesílení při používané nízké teplotě. Grimes a spol.¹¹ a McDonald a spol.¹² ukázali použití Josephsonova přechodu pro míšení harmonických frekvencí s intenzivní linií laseru HCN při 891 GHz. Ulrich¹³ použil tohto zařízení k detekci záření v milimetrové oblasti z kosmického prostoru.

Obr. 3. Ilustrace detekce mikrovlnných absorpčních linií s Josephsonovým supra-
vodivým přechodem. Linie představují
různé rotační přechody, které absorbují
různé harmonické frekvence ze zdroje.
Posuny linií v záznamu odpovídají
centrifugální distorsi v molekule, která
zabraňuje, aby se linie vyskytovaly
v exaktní harmonické sekvenci (spektrum
bylo registrováno W. Clarkem na Duke
University)



Pokoušíme se nyní společně s W. Clarkem přizpůsobit supra-
vodivý Josephsonův
přechod k použití jako detektoru pro frekvenčně rozmítávaný spektrometr pro mili-
metrovou a submilimetrovou oblast. Pro tento účel zkoušíme bodové kontaktní pře-
chody zhotovené z různých supra-
vodivých materiálů upevněných v milimetrových
vlnovodech nebo resonátorech s nízkým Q . Na obr. 3 je záznam linií molekuly OCS,
které byly detegovány s Ta — Ta Josephsonovým přechodem. Ačkoliv adjustace dotyko-
vého tlaku a ostření hrotů jsou dosti kritické, detektor je přijatelně stabilní, jakmile
se jednou tato justáž provede. Širokopásmový charakter detektoru je znázorněn na
obr. 3 na liniích, které byly detegovány s použitím řady různých harmonických frekven-
cí klystronu. Přímá srovnání indikují, že citlivost dosažená s přechodem je sice dobrá,
avšak poněkud menší než citlivost získatelná s použitím fotokonduktivního detektoru
InSb. Domníváme se, že tato menší citlivost má svůj původ ve špatné impedanční
soutměřitelnosti, kterou chceme zlepšit v dalších návrzích těchto detektorů.

Rovněž doufáme, že podstatně zlepšíme citlivost našich spektrometrů ochlazením
bolometru Si a detektoru InSb na ještě nižší teploty. Jeden z mých spolupracovníků,
R. E. Willis, navrhl a zkonstruoval kryostat užívající ^3He — pumpu pro práci s bolo-
metrem Si a detektorem InSb při 0,3 K

Metoda Lambova zářezu pro eliminaci Dopplerova rozšíření

Používáme-li v mikrovlnné spektroskopii laditelného, vysoce kvalitního kohe-
rentního zdroje, pak faktorem limitujícím rozlišení spektrometru je spektrální šířka

linií studované látky. Srážky molekul jsou dominující příčinou rozšíření linií v plynech při tlacích řádu 10^{-1} torru nebo větší. Tlak plynu lze však snižovat bez podstatné ztráty možnosti detegovat linie natolik, že dominantní příčinou rozšíření linií se stane Dopplerův efekt. Při mikrovlnných frekvencích je přirozená šířka čáry extrémně malá a obecně nepředstavuje omezující faktor pro technicky dosažitelné rozlišení.

Dopplerovskou šíři rotačních linií lze popsat jednoduchým vztahem¹

$$2(\Delta\nu)_d = 7,1 \cdot 10^{-7}(T/M)^{1/2} \nu_0, \quad (1)$$

kde T je absolutní teplota, M je molekulární váha v jednotkách atomových hmot, a $2(\Delta\nu)_d$ je pološířka linie rozšířená Dopplerovým efektem. Je zřejmé, že $(\Delta\nu)_d$ je přímo úměrná frekvenci linie ν_0 . Pro linie lehkých molekul pozorovaných při pokojové teplotě v submilimetrové oblasti je Dopplerovo rozšíření významným faktorem. Je-li typická hodnota Dopplerovy šířky $2(\Delta\nu)_d$ při 30 GHz v rozsahu 50–200 Hz, potom při 600 GHz je to 1 až 4 MHz. Dopplerovo rozšíření lze redukovat snížením teploty, avšak T se nemůže snížit pod teplotu, při které se látka vypařuje, což může být pro mnohé studované látky 1000° až 2000 °C. Zvětšování $(\Delta\nu)_d$ s rostoucí frekvencí naštěstí nesnižuje přesnost s jakou lze měřit rezonanční frekvence ν_0 spektrálních linií, protože ta závisí na $(\Delta\nu)/\nu_0$. Uvedená frekvenční závislost $(\Delta\nu)_d$ však omezuje rozlišení hyperjemné struktury, kde separace linií se neztvrdňuje s ν_0 .

V případech, kdy je možné eliminovat Dopplerovo rozšíření, potenciální přesnost měření hodnot ν_0 se s rostoucí frekvencí zvyšuje, a lze dosáhnout větší přesnosti při vyšších mikrovlnných frekvencích, tj. v submilimetrové oblasti. Vzhledem k rozšiřování mikrovlnné techniky k vyšším frekvencím je tudíž stále naléhavější potřeba vyhnout se Dopplerovu rozšíření. V naší laboratoři k tomuto účelu používáme dvou metod: metody Lambova zářezu* (Lamb-dip) a metody kolimovaných molekulových paprsků.

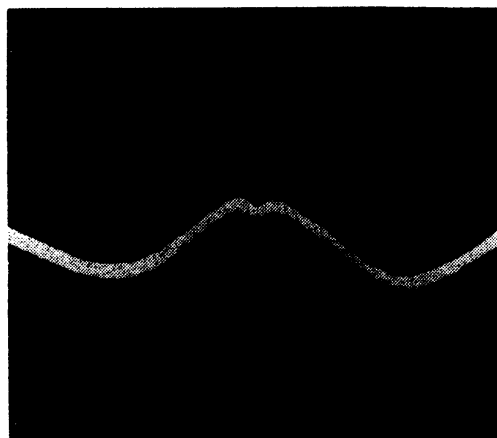
Efekt Lambova zářezu byl teoreticky předpověděn W. Lambem¹⁴ a byl poprvé použit pro emisní linie laserů v optické oblasti, kde je Dopplerovo rozšíření velmi veliké. R. S. Winton spolu se mnou adaptoval tento efekt pro spektroskopii v oblasti milimetrových vln¹⁵ a C. C. Costain jej nezávisle pozoroval v mikrovlnných absorpčních liniích v oblasti centimetrových vln¹⁶.

Pro pozorování Lambova zářezu musí být Dopplerovo rozšíření dominujícím faktorem; rozšíření způsobené tlakem (kolisní rozšíření) musí být redukováno o řád pod velikost Dopplerovy šířky. Kromě toho musí absorbované záření procházet kyvetou opačnými směry a energie záření musí být dostatečně vysoká, aby došlo k saturaci linie v jejím středu. Protože molekuly absorbují energii, která prochází oběma směry, molekuly s nulovým Dopplerovým posuvem (ty, které absorbují při frekvenci ν_0) se saturují s rostoucí energií rychleji než molekuly, jejichž frekvence je poněkud menší nebo větší než ν_0 . V důsledku toho se objeví na absorpční křivce při ν_0 zářez, jestliže

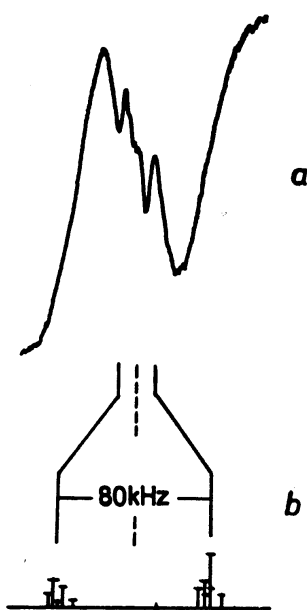
* Princip spektroskopie Lambova zářezu je vyložen např. v článku⁴⁶ (pozn. překladatele).

frekvence záření s energií dostačující pro saturaci se rozmítá přes linii rozšířenou Dopplerovým efektem. Jestliže se frekvence nastaví na střed zářezu, pak lze ν_0 měřit s vysokou přesností. Na obr. 4 je ukázán Lambův zářez při $\lambda = 1,63$ mm u vodní linie, jejíž frekvence byla změřena metodou Lambova zářezu jako $183\,310,117 \pm \pm 0,002$ MHz. Lambova zářezu lze užít k rozlišení štěpení K, inverzního štěpení, nebo jaderného hyperjemného štěpení, nebo k rozlišení jiné struktury, která je uvnitř Dopplerovy šíře. Příklad takového rozlišení struktury uvnitř Dopplerovy šíře je uveden v obr. 5.

Obr. 4. Ilustrace použití spektroskopie Lambova zářezu pro přesné měření frekvencí (z disertace (Ph. D.) R. Wintona na Duke University)



$3_{1,3} \rightarrow 2_{2,0}$ přechod H_2^{16}O
 $\nu = 183\,310,117 \pm 0,002$ MHz



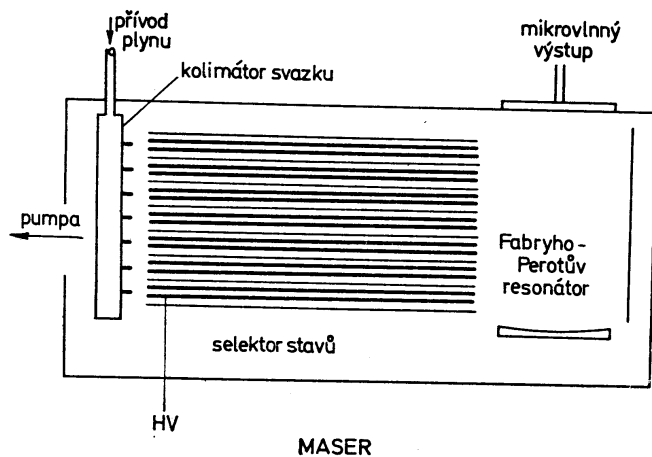
Obr. 5. Ilustrace rozlišení hyperjemné struktury uvnitř linie rozšířené Dopplerovým efektem metodou spektroskopie Lambova zářezu (R. Winton a W. Gordy, Bull. Am. Phys. Soc. 17, 575 (1972))

Pro dosažení energetické saturace v kratší milimetrové a submilimetrové oblasti, kde existující zdroje mají nízké výkony, je ideálním zařízením Fabryho-Perotův rezonátor. Tento rezonátor současně splňuje podmínku, že záření musí procházet kyvetou opačnými směry. Při našich pozorováních Lambova zářezu používáme Fabryho-Perotova rezonátoru s koeficientem Q přibližně 250 000. V takovém rezoná-

toru se linie molekul s velmi malými dipólovými momenty jako je např. CO, snadno saturují v oblasti 1 mm s výkony, které lze získat s harmonickými generátory řízenými klystrony.

Molekulární paprskový maser

Molekulární paprskový maser je schopen poskytnout pravděpodobně nejvyšší rozlišení a přesnost ze všech spektrometrů pro mikrovlnnou oblast. V důsledku toho jsme se snažili rozšířit pracovní oblast tohoto zařízení k co nejvyšším frekvencím. S F. C. De Luciou, dřívějším studentem a nyní členem učitelského sboru na fyzikálním oddělení Duke University se nám podařilo rozšířit^{17,18} pracovní schopnost molekulárního paprskového maseru až do submilimetrové oblasti s $\lambda = 0,95$ mm. Masery pracující v milimetrové oblasti byly zkonstruovány již dříve, a to Krupnovem a Skvorcovem¹⁹ pro oblast 76 GHz a Marcusem²⁰ pro oblast 88 GHz. Stejně jako původní maser Townesův, i náš maser je založen na výběru stavů na základě odchylování molekul v nehomogenním elektrickém poli. Používáme vysoce kvalitní Fabryho-Perotův rezonátor, ve kterém stimulujeme emisi s násobnými molekulovými paprsky, aby se zvýšil počet emitujících molekul. Schéma zařízení pro výběr molekulových kvantových stavů a rezonanční dutina jsou na obr. 6. Rotační konstanty molekul HCN a DCN měřené maserem jsou v tabulce I. Domníváme se, že jsou to nejpřesnější rotační konstanty, jaké kdy byly pro molekuly změřeny.



Obr. 6. Schéma zdroje molekulárního paprsku, selektoru stavů a rezonanční dutiny molekulárního paprskového maseru pro milimetrovou a submilimetrovou oblast na Duke University (lit.¹⁷)

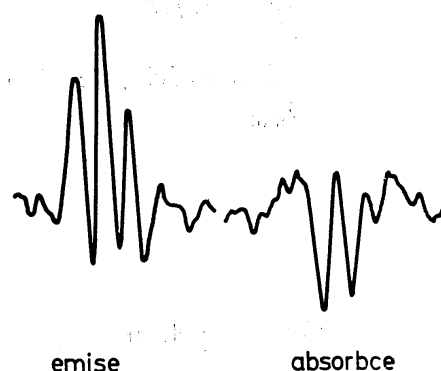
Superheterodynní nechlazený detektor, který byl použit v tomto maseru, byl později Garveyem a De Luciou²¹ nahrazen chlazeným detektorem InSb. Tím bylo dosaženo větší citlivosti a rozlišení, zejména při vyšších frekvencích. Ve spektru HCN se podařilo rozlišit dublet vodíku v přechodu $J = 0 \rightarrow 1$ se separací pouze 4 kHz. Rozlišení hyperjemné struktury deuteria v přechodu $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ v D_2O při $\lambda =$

Tabulka I

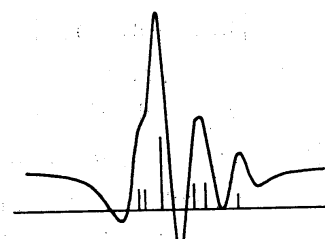
Spektrální konstanty HCN a DCN z měření s použitím molekulárního paprskového maseru (v kHz)^a

| | H ¹² C ¹⁴ N Pozorované hodnoty | D ¹² C ¹⁴ N Pozorované hodnoty |
|-----------|---|---|
| B_0 | 44 315 975,7 ± 0,4 | 36 207 462,7 ± 0,2 |
| D_J | 87,24 ± 0,06 | 57,83 ± 0,04 |
| $(eQq)_N$ | -4 709,1 ± 1,3 | -4 703,0 ± 1,2 |
| C_N | 10,4 ± 0,3 | 8,4 ± 0,3 |
| $(eQq)_D$ | ... | 194,4 ± 2,2 |
| C_D | ... | -0,6 ± 0,3 |

^a Lit.¹⁷



Obr. 7. Hyperjemná struktura deuteria v linii D₂O při λ = 0,95 mm zaznamenaná v emisi a absorpci na molekulárním paprskovém maseru na Duke University. Dolní obrázek odpovídá teoretickému spektru (M. Garvey a F. C. De Lucia)



D₂O 1₁₀ → 1₀₁ ν₀ = 316 799 847 ± 4 kHz

= 0,95 mm je ukázáno na obr. 7. S dřívějším maserem¹⁸ byl tento přechod detegován, avšak nepodařilo se ho rozlišit. Obdobného rozlišení hyperjemné struktury v přechodu $J = 0 \rightarrow 1$ molekuly ND₃ se podařilo dosáhnout Gareyovi a De Luciovi.

Anisotropická susceptibilita a molekulární kvadrupólové momenty

Z měření Zeemanových termů druhého řádu v rotačních spektrech při vysokých intenzitách pole lze získat anisotropické členy magnetické susceptibility molekul.

Z těchto členů lze odvodit molekulární kvadrupólové momenty. Většina měření tohoto typu byla provedena Flygarem a jeho spolupracovníky na rotačních liniích v nižší milimetrové a centimetrové oblasti. Teoretické metody a souhrn výsledků jsou uvedeny v přehledném referátu Flygareho a Bensona²² a v naší knize¹. Měřili jsme tyto efekty na několika jednoduchých molekulách^{23,24}, CO, CS a HCN, ve kterých přechody s nízkým J se objevují v kratší milimetrové oblasti. Výsledky pro HCN jsou v tabulce II. Další molekuly, které by bylo vhodné studovat tímto způsobem, jsou lehké halogenidy vodíku a jiné diatomické hydridy jako LiH.

Tabulka II

Anisotropie magnetické susceptibility, faktor g a molekulární kvadrupólový moment v $\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}^a$

| | |
|--|------------------|
| $x_{\perp} - x_{\parallel}$ (10^{-6} erg/G ² mol) | + 7,6 ± 0,8 |
| g (v jednotkách jaderného magnetonu) | -0,0917 ± 0,0007 |
| Q_{mol} | +3,5 ± 0,9 |

^a Lit.²⁴

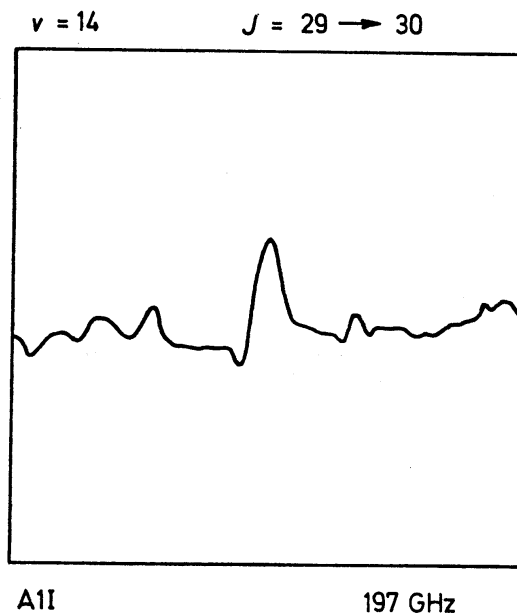
Starkův efekt v kyslíku

Nedávno jsme pozorovali s mým studentem S. Gustafsonem Starkův efekt v přechodu $J = 0 \rightarrow 1$, $N = 1 \rightarrow 1$ v molekulárním kyslíku při²⁵ 118 GHz. Změřili jsme posuny linií v polích až do 70 kV. Z těchto měření jsme našli hodnotu anisotropie elektrické susceptibility $a_{\parallel} - a_{\perp}$ $1,12 \pm 0,07 \text{ A}^3$. Starkova kyveta sestávala z vodičových rovnoběžných desek $5 \text{ cm} \times 75 \text{ cm}$, vzdálených 1 mm, mezi kterými procházelo záření o vlnové délce 1 mm. Pokud je nám známo, tento výsledek představuje první mikrovlnná měření Starkova efektu v nepolární molekule.

Spektroskopie při vysokých teplotách

Oblast od 100 do 600 GHz je nejvhodnější pro měření čistě rotačních spekter látek, které se vypařují při teplotách několika set stupňů. Rotační stavy většiny jednoduchých dvouatomových molekul, jako jsou halogenidy alkalických kovů, jsou v této oblasti signifikantně populovány¹. „Horké“ kyvety lze snadno konstruovat, protože délka optické dráhy v parách nemusí být dlouhá – stačí několik cm. Vzhledem k tomu lze použít absorpci v molekulárním paprsku nebo techniku Lambova zářezu ke zvýšení rozlišení. Ačkoliv jsme dříve vyvinuli molekulární paprskový absorpční

spektrometr pro vysoké teploty^{26,27}, většina našich měření při vysokých teplotách byla prováděna v obyčejných „horkých“ kyvetách. Důvod k tomu byl ten, že ani technika molekulárního paprsku nebo Lambova zářezu není výhodná pro hledání velkého počtu neznámých linií v široké spektrální oblasti, která je nutná k odvození molekulárních konstant. Pomalejší a náročnější technika vysokého rozlišení byla používána později na vybrané linie měřené předtím s nižším rozlišením.



Obr. 8. Záznam rotační linie v oblasti milimetrových vlnových délek ve 14. excitovaném vibračním stavu (F. C. Wyse a W. Gordy, J. Chem. Phys. 56, 2130 (1972))

Většina měření v milimetrové a submilimetrové oblasti byla prováděna Hoefftem²⁸ a Törringem²⁹ a jejich spolupracovníky. Tato skupina, která se specializuje na spektroskopii při vysokých teplotách, dosáhla rovněž řady výsledků při teplotách až 2000 °C. Naše měření byla v oblasti 100 až 600 GHz a při teplotách kolem 1000 °C (tab. III). Měřili jsme linie CuBr a CuI, avšak tato práce ještě není úplná. Přehled měření mnoha jiných dvouatomových molekul je v naší knize¹.

Jednou z výhod spektroskopie při vysoké teplotě v oblasti 100 až 600 GHz je snadnost, s jakou se pozorují rotační hladiny molekul ve vysokých vibračních stavech. Na obr. 8 jsou rotační linie AII ve 14. vibračním stavu. Měření řady excitovaných stavů umožňuje získat přesné hodnoty molekulárních vibračních konstant pomocí rotační spektroskopie (tab. III).

Rotační spektrum kyslíku

Rotační spektrum kyslíku se liší od spekter ostatních molekul pozorovaných v mikrovlnné spektroskopii: kyslík nemá elektrický dipólový moment a alternující rotační hladiny chybí v isotopických molekulách $^{16}\text{O}_2$ a $^{18}\text{O}_2$. Všechny rotační

Tabulka III

Molekulární konstanty získané z mikrovlnné spektroskopie při vysoké teplotě

| | B_e (MHz) | r_e (Å) | ω_e (cm ⁻¹) | $\omega_e x_e$ (cm ⁻¹) | lit |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|--------------------------------|------------------------------------|-----|
| ³¹ P ¹⁴ N | 23 578,34 (8) | 1,49086 (2) | 1 335,6 (15) | 6,5 (5) | a |
| Al ³⁵ C | 7 313,206 (4) | 2,13011 (3) | 481,67 (14) | 2,07 (4) | b |
| Al ⁷⁹ Br | 4 772,825 (2) | 2,29480 (3) | 378,19 (6) | 1,327 (9) | b |
| Al ¹²⁷ I | 3 528,5533 (8) | 2,53709 (3) | 316,25 (2) | 0,981 (2) | b |
| ⁶³ Cu ³⁵ Cl | 5 343,768 (20) | 2,051177 (8) | 417,599 (42) | 1,617 (6) | c |
| ⁶⁵ Cu ³⁵ Cl | 5 158,195 (20) | 2,051177 (8) | 410,284 (42) | 1,561 (6) | c |
| ⁶³ Cu ¹²⁷ I | 2 197,1019 (98) | 2,338316 (10) | 264,897 (18) | 0,715 (16) | d |
| ⁶⁵ Cu ¹²⁷ I | 2 151,9000 (94) | 2,338316 (10) | 262,157 (18) | 0,700 (16) | d |

^a Wyse F. C., Manson E. L., Gordy W.: J. Chem. Phys. 57, 1106 (1972). ^b Wyse F. C., Gordy W.: J. Chem. Phys. 56, 2130 (1972). ^c Manson E. L., De Lucia F. C., Gordy W.: J. Chem. Phys. (Feb. 1. 1975). ^d Manson E. L., De Lucia F. C., Gordy W.: (v přípravě pro tisk).

Tabulka IV

Molekulární parametry kyslíku^{a,b}

| | ¹⁶ O ₂ | ¹⁶ O ¹⁸ O | ¹⁸ O ₂ |
|-------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| B_0 | 43 100,460 (6) | 40 707,408 (10) | 38 313,730 (7) |
| B_1 | -0,145 01 (27) | -0,129 | -0,115 |
| λ_0 | 59 501,341 (4) | 59 499,097 (43) | 59 496,698 (11) |
| λ_1 | 0,058 48 (2) | 0,053 12 (80) | 0,052 11 (42) |
| μ_0 | -252,586 (1) | -238,488 (7) | -224,439 (3) |
| μ_1 | -0,000 247 (1) | -0,000 619 (116) | -0,000 351 (54) |
| B_e | 43 344,7 (7,5) | 40 931,7 (6,9) | 38 518,6 (6,3) |
| r_0 | 1,210 850 (16) | 1,210 751 (16) | 1,210 650 (16) |
| r_e | 1,207 433 (106) | 1,207 429 (103) | 1,207 427 (100) |

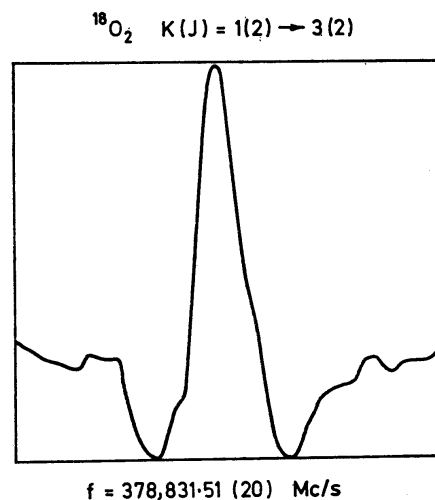
^a Všechny veličiny kromě r_0 a r_e jsou v jednotkách MHz; r_0 a r_e jsou v jednotkách Angström. Všechny chyby jsou standardní odchylky.

^b Lit.³¹

hladiny musí tudíž zahrnovat změnu ve dvou jednotkách v rotačním kvantovém čísle N. Protože základní elektronický stav kyslíku je $^3\Sigma_g^-$, každá rotační hladina má tripletovou jemnou strukturu. Přechody mezi hladinami odpovídající jemné struktury každého rotačního stavu vedou ke spektru kyslíku v oblasti milimetrových vln-

vých délek, které v případě $^{16}\text{O}_2$ bylo intensivně studováno již v počátcích mikrovlnné spektroskopie. Mnohem později byly mikrovlnnými technikami studovány rotační přechody, které počínají v submilimetrové oblasti^{30,10,31}. Rotační přechody jsou zakázány v teorii dovolených přechodů prvního řádu, avšak sprzęžení elektronického spinu s molekulární rotací umožňuje slabé přechody druhého řádu³².

Obr. 9. Rotační přechody molekulárního kyslíku v submilimetrové oblasti (lit.¹⁰)



Rotační linie $^{18}\text{O}_2$ v submilimetrové oblasti ukázané na obr. 9 byly detegovány Zeemanovým modulačním spektrometrem vybaveným chlazeným křemíkovým bolometrem.

V $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ není symetrie a všechny rotační stavy existují. Přechody mezi sousedními rotačními hladinami, tj. přechody $\Delta N = 1$, jsou indukovány elektrickým dipólovým momentem. V důsledku asymetrie v rozložení hmoty, může v $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ existovat konečný dipólový moment, avšak indukované přechody $\Delta N = 1$ budou zřejmě extrémně slabé a pokud vím, nebyly dosud zjištěny. Nejnižší přechod $\Delta N = 2$ v $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ byl v naší laboratoři změřen W. Steinbachem³¹ spolu s jemnou strukturou jeho isotopických specií v milimetrové oblasti.

Mikrovlnná měření rotačních přechodů isotopických specií $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$ a $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ byla kombinována s měřením jemné struktury v milimetrové oblasti a s optickými daty Babcocka a Herzberga³³ pro získání přesných hodnot molekulárních konstant uvedených v tab. IV.

Rotačně inverzní spektrum NT_3

Ačkoliv amoniak NH_3 byl první molekulou, která byla studována mikrovlnnou spektroskopií^{34,35} a její mikrovlnné spektrum patří k nejdůkladněji prostudovaným spektrům molekul, mikrovlnná spektra isotopické formy NT_3 byla studována teprve

nedávno³⁶. Rotačně inverzní spektrum molekuly NT₃ bylo měřeno až do 633 GHz a popsáno teoretickým vztahem

$$\nu = 2B_0(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \pm \pm [v_i + C_1(J + 1)^2 + C_2K^2]. \quad (2)$$

Různé rotačně-inverzní konstanty, které byly určeny metodou nejmenších čtverců podle vztahu (2), jsou uvedeny v tabulce V. Jaderné kvadrupólové spřažení ¹⁴N, které je v této tabulce, bylo odvozeno z hyperjemné struktury přechodu $J = 0 \rightarrow 1$. Ve vztahu (2) je v_i inverzní frekvence, a členy s C představují vliv rotační distorse na v_i . Inverzní frekvence opravená na distorsní efekty je 305,89 MHz. Inverzní spektrum, které se pro NH₃ objevuje v mikrovlnné oblasti u 23 000 MHz, patří pro NT₃ do radiové oblasti 300 MHz. Inverzní spektrum NT₃ nebylo dosud měřeno.

Tabulka V

Spektrální konstanty ¹⁴NT₃ ^a

| | |
|---|----------------------------|
| Rotační konstanty (MHz) | |
| B_0 | $= 105\,565,373 \pm 0,034$ |
| D_J | $= 2,5981 \pm 0,0024$ |
| D_{JK} | $= -4,472 \pm 0,006$ |
| Inverzní konstanty (MHz) | |
| $(v_i)_0$ | $= 305,89 \pm 0,11$ |
| C_1 | $= -0,557 \pm 0,020$ |
| C_2 | $= 0,971 \pm 0,038$ |
| ¹⁴ N kvadrupólové spřažení (MHz) | |
| eQq | $= -4,170 \pm 0,049$ |

^a Lit.³⁶

Substituční struktury uvedené v tabulce VI byly vypočteny z různých kombinací rotačních konstant, které jsou nyní známy pro NH₃, ND₃ a NT₃. Jak lze očekávat z menších vibrací v nulovém bodě, těžší kombinace dávají poněkud menší rozměry.

De Lucia a Helminger nedávno v naší laboratoři změřili rotační přechody v NH₂D a ND₂H až do oblasti vyšších frekvencí v submilimetrové oblasti a našli zajímavé rezonanční interakce mezi některými hladinami³⁷.

| Isotopická specie | Délka vazby (Å) | Vazebný úhel |
|--|-----------------|--------------|
| $^{14}\text{NH}_3$: $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$ | 1,0138 | 107°14' |
| $^{15}\text{NH}_3$: $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{ND}_3$ | 1,0138 | 107°14' |
| $^{14}\text{ND}_3$: $^{15}\text{ND}_3$, $^{14}\text{NH}_3$ | 1,0136 | 107°04' |
| $^{15}\text{ND}_3$: $^{14}\text{ND}_3$, $^{15}\text{NH}_3$ | 1,0137 | 107°04' |
| $^{14}\text{NH}_3$: $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NT}_3$ | 1,0132 | 107°13' |
| $^{14}\text{ND}_3$: $^{15}\text{ND}_3$, $^{14}\text{NT}_3$ | 1,0128 | 107°02' |

^a Lit.³⁶

Triciovaná voda

V důsledku velkých centrifugálních efektů v molekule vody, je třeba pro přesné určení rotačních konstant každého isotopického druhu změřit 40–50 linií. Většina z linií přístupných mikrovlnnému spektroskopikovi, leží v submilimetrové oblasti. Pouze jediná známá rotační linie H_2O se objevuje v centimetrové oblasti a jedna v oblasti milimetrové. Znalost těchto linií je důležitá vzhledem k jejich vlivu na šíření mikrovlnného záření v atmosféře, avšak bez znalosti frekvencí jiných přechodů jsou téměř bezcenné pro určení spektrálních a strukturních konstant vody. Příslušná data začala být dostupná teprve až s podstatným rozšířením techniky měření mikrovln do submilimetrové oblasti. Po uskutečnění tohoto rozšíření rozsahu mikrovlnné spektroskopie jsme v naší laboratoři začali měřit rotační linie různých isotopických druhů molekuly vody v submilimetrové oblasti. První měření byla prováděna pro H_2^{16}O , HD^{16}O a H_2^{18}O . Měřené frekvence a vypočtené konstanty jsou k dispozici v^{38,39,40}. V současné době De Lucia a Helminger studují stabilní isotopickou molekulu H_2^{17}O .

Ve spolupráci s H. W. Morganem a P. A. Staatssem z Oak Ridge National Laboratory jsme započali v naší laboratoři výzkum triciovaných druhů vody. Ačkoliv v průběhu posledních let byla prováděna rozsáhlá měření infračervených spekter molekuly vody, existuje zatím jen několik málo neúplných měření infračervených spekter triciovaných specií^{41,42}.

V naší laboratoři jsme změřili 46 rotačních linií molekuly T_2O v oblasti kratších milimetrových a submilimetrových vln, až do frekvencí⁴³ 700 GHz. Tato data byla kombinována s pěti liniemi v milimetrové oblasti, které dříve změřili Bellet, Steen-

beckeliers a Stouffs⁴⁴, a byla užita v analýze rotačního spektra v základním vibračním stavu. Obdobná měření a analýzy byly provedeny pro⁴⁵ HTO a DTO. Obdobně jako při studiu stabilních izotopických specií, při analýze byl používán Watsonův Hamiltonián.

Tabulka VII

Efektivní struktury pro molekulu vody^a

| | H ₂ O | D ₂ O | T ₂ O |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| Délka vazby | 0,9650 Å | 0,9631 Å | 0,9623 Å |
| Vazebný úhel | 104,8° | 104,6° | 104,6° |

^a Lit.⁴³

V tabulce VII jsou uvedeny střední hodnoty strukturních parametrů molekuly vody, které byly určeny z těchto studií. Detailní popis analýzy spekter a spektrální konstanty pro různé izotopické formy jsou uvedeny ve výše citovaných pracích.

Tato práce byla podporována National Science Foundation, Grant GP-34590 a Army Research Office, Grant DAHCO 4 74 G 0034.

Literatura

1. Gordy W., Cook R. L.: *Microwave Molecular Spectra*. John Wiley — Interscience, New York 1970.
2. Gordy W.: *Pure and Applied Chemistry*. 11, 403—433. Butterworths, London 1965.
3. Winnewisser G., Winnewisser M., Winnewisser B. P.: „Millimetre Wave Spectroscopy“ v MTP International Review of Science, 3 Spectroscopy (vyd. D. A. Ramsey), str. 241—296. Butterworths, London, 1972.
4. Chantry G. W.: *Submillimetre Spectroscopy: A guide to the theoretical and experimental physics of the far infrared*. Academic Press, London a New York 1971.
5. King W. C., Gordy W.: *Phys. Rev.* 90, 319 (1953).
6. King W. C., Gordy W.: *Phys. Rev.* 93, 407 (1954).
7. Ohl R. S., Budenstein P. P., Burrus C. A.: *Rev. Sci. Instr.* 30, 765 (1959).
8. Krupnov A. F.: Proc. of the IIIrd International Seminar on High Resolution Infrared Spectroscopy. Prague 1974.
9. Helminger P., De Lucia F. C., Gordy W.: *Phys. Rev. Letters* 25, 1397 (1970).
10. Steinbach W., Gordy W.: *Phys. Rev.* A8, 1753 (1973).

11. Grimes C. C., Richards P. L., Shapiro S.: *J. Appl. Phys.* 39, 3905 (1968).
12. McDonald D. G., Kose V. E., Evenson K. M., Wells J. S., Cupp J. D.: *Appl. Phys. Letters* 15, 121 (1969).
13. Ulrich B. T.: *Proc. 12th Internatl. Conf. on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, Sept. 4–10, 1970*, str. 867–869.
14. Lamb W. E.: *Phys. Rev.* 134, 1429 A (1964).
15. Winton R. S., Gordy W.: *Phys. Letters* 32A, 219 (1970).
16. Costain C. C.: *Can. J. Phys.* 47, 2431 (1969).
17. De Lucia F. C., Gordy W.: *Phys. Rev.* 187, 58 (1969).
18. De Lucia F. C., Gordy W.: *Proc. Symposium on Submillimeter Waves, Polytechnic Press, Brooklyn, N. Y., 1970*, str. 99–114.
19. Krupnov A. F., Skvorcov V. A.: *Ž. Eksp. Teor. Fiz.* 47, 1605 (1964). [Anglický překlad *Soviet Phys. JETP* 20, (1965)].
20. Marcuse J.: *Proc. Inst. Radio Engrs.* 49, 1706 (1961).
21. Garvey R. M., De Lucia F. C.: *J. Mol. Spectrosc.* 50, 38 (1974).
22. Flygare W. H., Benson R. C.: *Mol. Phys.* 20, 225 (1971).
23. Gustafson S., Gordy W.: *J. Chem. Phys.* 52, 579 (1970).
24. Gustafson S., Gordy W.: *J. Chem. Phys.* 58, 5181 (1973).
25. Gustafson S., Gordy W.: *Phys. Letters* 49A, 161 (1974).
26. Garrison A. K., Gordy W.: *Phys. Rev.* 108, 899 (1957).
27. Rusk J. R., Gordy W.: *Phys. Rev.* 127, 817 (1962).
28. Hoefl J.: *Z. Physik.* 163, 262 (1961) a pozdější práce.
29. Törring T.: *Z. Naturforsch.* 19a, 1426 (1964) a pozdější práce.
30. McKnight J. S., Gordy W.: *Phys. Rev. Letters* 21, 1787 (1968).
31. Steinbach W., Gordy W.: *Phys. Rev. A* (v tisku).
32. Tinkham M., Strandberg M. W. P.: *Phys. Rev.* 97, 937 (1955).
33. Babcock H. D., Herzberg G.: *Astrophys. J.* 108, 167 (1948).
34. Cleeton C. C., Williams N. H.: *Phys. Rev.* 45, 234 (1934).
35. Bleaney B., Penrose R. P.: *Nature* 157, 339 (1946).
36. Helminger P., De Lucia F. C., Gordy W., Morgan H. W., Staats P. A.: *Phys. Rev. A* 9, 12 (1974).
37. De Lucia F. C., Helminger P.: *J. Mol. Spectrosc.* 54, 200 (1975).
38. De Lucia F. C., Cook R. L., Helminger P., Gordy W.: *J. Chem. Phys.* 55, 5334 (1971).
39. De Lucia F. C., Helminger P., Cook R. L., Gordy W.: *Phys. Rev. A* 5, 487 (1972).
40. De Lucia F. C., Helminger P., Cook R. L., Gordy W.: *Phys. Rev. A* 6, 1324 (1972).
41. Staats P. A., Morgan H. W., Goldstein J. H.: *J. Chem. Phys.* 24, 916 (1956).
42. Carpenter R. A., Gailar N. M., Morgan H. W., Staats P. A.: *J. Mol. Spectrosc.* 44, 197 (1972).
43. De Lucia F. C., Helminger P., Gordy W., Morgan H. W., Staats P. A.: *Phys. Rev. A* 8, 2785 (1973).
44. Bellet J., Steenbeckeliers G., Stouffs P.: *C. R. Acad. Sci. B* 275, 501 (1972).
45. Helminger P., De Lucia F. C., Gordy W., Staats P. A., Morgan H. W.: *Phys. Rev. A* 10, 1072 (1974).
46. Papoušek D., Dušek J.: *Čs. čas. pro fyziku* 21 A, 574 (1971).

Přeložil: D. Papoušek