

335-15

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ДАЛЕКОЙ
ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ*)***Д. Мартин***СОДЕРЖАНИЕ**

I. Введение	537
II. Экспериментальная техника	539
1. Спектрометры с дифракционной решеткой и интерферометры	539
2. Гармоники от клистронов	544
III. Новые спектральные исследования в далекой инфракрасной области	545
1. Молекулярное вращение	545
2. Колебания решетки ионных кристаллов	547
3. Электроны в сверхпроводниках	550
4. Большие молекулы	551
5. Циклотронный резонанс в очень сильных магнитных полях	553
6. Антиферромагнитный резонанс	554
7. Молекулярное поглощение, вызванное столкновениями	556
8. Излучение высокотемпературной плазмы	558
9. Излучение Солнца и Луны	559
10. Дальнейшие перспективы	560
IV. Перспективы улучшения техники	561
Цитированная литература	564

I. ВВЕДЕНИЕ

Учитывая громадные успехи спектроскопии в ее различных отраслях, в проверке и создании наших теоретических представлений о структуре вещества, кажется удивительным, что в середине электромагнитного спектра имеются четыре октавы, которые почти совсем не использовались. Эта область лежит между длинами волн 0,05 и 1,5 мм и граничит с инфракрасной областью со стороны коротких длин волн и с микроволновым диапазоном со стороны длинных волн. До недавнего времени эта область использовалась очень слабо из-за особых экспериментальных трудностей, но в настоящее время несколько исследовательских групп добились здесь известного прогресса. В данной статье будут описаны те шаги, которые были сделаны для развития техники, и несколько новых направлений спектроскопических исследований в этой области, которые были проведены главным образом за последние три или четыре года. Можно предполагать, что эта спектральная область, которая может быть названа *далекой инфракрасной*, или *субмиллиметровой*, станет даже более плодотворной, чем используемые инфракрасный и микроволновый районы.

*) D. H. Martin, Filling the Spectroscopic Gap between Microwaves and the Infra-red, Contemporary Physics 4, 139 (1962) и 4, 187 (1963). Перевод с незначительными сокращениями И. М. Арефьева и В. И. Малышева.

Первые спектры в далекой инфракрасной области были получены в 20-х годах Рубенсом и в 30-х годах Черни и Барнесом *). Несмотря на экспериментальные трудности, эти авторы обнаружили вращательные спектры нескольких газовых молекул и колебательные спектры решеток некоторых ионных кристаллов.

Современное развитие техники сделало возможными более широкие исследования такого рода спектров, которые дают более точные данные о размерах и форме молекул и отчетливые указания на отклонения реальных ионных кристаллов от идеальных ионных моделей. Полученные недавно результаты включают в себя исследования возбуждений

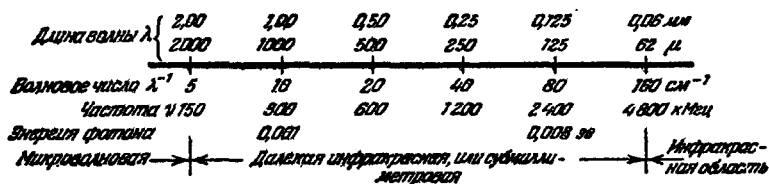


Рис. 1. Логарифмическая шкала для обращения длин волн, частот, волновых чисел и энергий фотонов.

электронов в сверхпроводящих металлах, крутильных колебаний длинных молекул, резонансного орбитального движения электронов в полупроводниках в очень больших магнитных полях, прецессий ионов в антиферромагнитных кристаллах, обусловленных обменными силами, и вращений молекул за время их столкновений с другими молекулами.

Излучение в далекой инфракрасной области спектра также было обнаружено в ударных трубах и плазмах (например, на установке ZETA), от Солнца и Луны.

На рис. 1 показаны используемые в данной области спектра единицы измерения. В теоретических работах обычно употребляются частоты, так как частота волны не зависит от среды и, говоря о спектральном переходе, всегда имеют в виду частоту и очень редко длину волны. Волновое число ($1/\lambda$, где λ — длина волны в в а к у м е) является эффективной частотой и представляет собой наиболее удобную единицу для далекой инфракрасной области (см^{-1}).

Чтобы выделить далекую инфракрасную область из обычной**) инфракрасной и микроволновой, иногда полезно выражать длины волн соответственно в микронах (μ) или в миллиметрах. Итак, далекая инфракрасная, или субмиллиметровая, область приблизительно простирается

$$\left. \begin{array}{ll} \text{от } 0,05 \text{ мм} & \text{до } 1,5 \text{ мм}, \\ \text{от } 50 \mu & \text{до } 1500 \mu \end{array} \right\} \text{ в длинах волн,}$$

или

$$\left. \begin{array}{ll} \text{от } 200 \text{ см}^{-1} & \text{до } 6,7 \text{ см}^{-1}, \\ \text{от } 6000 \text{ кГц} & \text{до } 200 \text{ кГц} \end{array} \right\} \text{ в частотах.}$$

*) Первые спектральные исследования в далекой инфракрасной области были выполнены, по-видимому, много раньше. По этому поводу см., например, работу Палика (J. Opt. Soc. Amer. 50, 1329 (1960)), где приведен список публикаций по длинноволновой инфракрасной спектроскопии до середины 1960 г. (Здесь и далее прим. перев.)

**) В отечественной литературе всю инфракрасную область условно разделяют на три части: ближнюю инфракрасную (0,75—2,5 μ), среднюю (2,5—50 μ) и далекую (50—1500 μ). Здесь автор имеет в виду ближнюю и среднюю инфракрасные области спектра.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Размер обычно конструируемых приборов значительно меньше λ в одном конце субмиллиметрового спектра и значительно больше λ в другом *). Методы передачи излучения от источника к образцу и затем к приемнику и монохроматизация его должны поэтому изменяться. Однако это совсем не та проблема, которая в настоящее время создает главные экспериментальные трудности в далекой инфракрасной области. Хотя малые размеры делали бы до некоторой степени неприменимыми обычные методы волноводной техники, не возникает трудности в конструировании и изготовлении зеркал и решеток для субмиллиметровых волн достаточного размера и качества, чтобы обеспечить разрешение выше того, которое пока достигнуто в большинстве опубликованных исследований. Главным препятствием в далекой инфракрасной спектроскопии является отсутствие источников большой яркости. Попытки создать электронные источники, основанные на принципах, применяемых для микроволновых частот, но излучающие непосредственно в субмиллиметровой области, пока не были успешными. С другой стороны, обычные источники, используемые в ближней и средней инфракрасной области — нагретые тела, — излучают чрезвычайно слабо в области больших длин волн. До сих пор были успешными два подхода к решению проблемы.

В первом используются «оптические» методы (спектрометры с решеткой или интерферометры) с ртутными дуговыми лампами в качестве источников. Эти источники излучают некогерентно и являются нагретыми телами, следовательно, главная экспериментальная трудность — в приеме и фильтрации излучения: только одна часть из 10^8 частей мощности, излучаемой черным телом при 10^4 °K, попадает в интервал между длинами волн 0,2 и 0,4 мк. Недавние эксперименты, использующие оптические методы, стали возможными благодаря разработке специальных приемников высокой чувствительности; некоторые из них работают при температурах ниже 4° K. Во втором подходе выход из микроволнового клистрона (в котором пучок электронов возбуждает резонансную проводящую полость с излучением интенсивного монохроматического пучка на длине волны около 1 см) используется для генерации гармоник. С 8-миллиметровым клистроном, облучающим кристаллический выпрямитель с «кошачьим усом»**), были обнаружены гармоники до 18-го порядка (0,44 мк) и таким путем измерены с большой точностью более высокие вращательные частоты газовых молекул.

1. Спектрометры с дифракционной решеткой и интерферометры

1.1. Монохроматоры с решеткой***). До настоящего времени большинство спектров в этой области частот получено с помощью монохроматоров с дифракционной решеткой. Ход лучей в таком спектрометре показан на рис. 2¹. На первый взгляд его мало что отличает от простого монохроматора для обычной инфракрасной области, за исклю-

*) Автор имеет в виду, что в коротковолновом конце субмиллиметровой области спектра (0,05 мк и менее) обычно применяются оптические методы исследования с использованием инфракрасных спектрометров с дифракционной решеткой, а в области 1,5 мк и более могут применяться методы микроволновой спектроскопии, где характерный параметр — сечение волноводов и резонаторов — имеет размеры, меньшие чем длина волны.

**) См. W. C. King and W. Gordy, Phys. Rev. 93, 407 (1954).

***)) Более подробное описание различных монохроматоров для далекой инфракрасной области спектра см. в обзоре Н. Г. Ярославского (УФН 62, 159 (1957)).

чением, может быть, большой апертуры. Параметр $f^*)$ в этом спектрометре составляет около 2,0; при этом в монохроматор входит вся энергия, излучаемая источником внутрь конуса с телесным углом 25° — значительно большим углом, нежели, как правило, в обычных монохроматорах для инфракрасной области, так как важно, чтобы от источника использовалось по возможности больше энергии.

Дифракционные решетки для монохроматора, показанного на рис. 2, имеют размеры $6'' \times 6''$; использовались решетки и больших размеров. Это, как правило, эшелетты отражательного типа, т. е. со штрихами пилообразного профиля, нарезанными на металлической заготовке. Такая

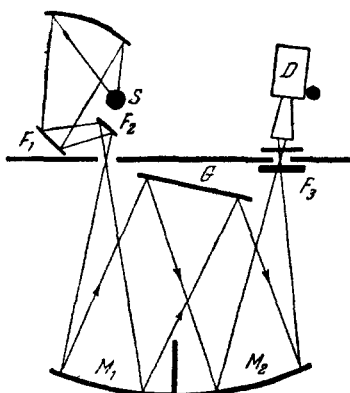


Рис. 2. Ход лучей в спектрометре.

S — источник; F_1 и F_2 — отражающие фильтры; M_1 и M_2 — коллиматорные зеркала; G — решетка; F_3 — поглощающий фильтр; D — приемник с коническим конденсором. Образец для измерений пропускания помещается между F_3 и D .

решетка концентрирует энергию данной длины волны главным образом в один порядок, который лежит очень близко к направлению зеркального отражения от граней штрихов, и является, очевидно, грубой, так как постоянная решетки приблизительно равна длине волны, для которой используется решетка. Так, например, решетка для области длин волн около 1 мм имеет постоянную ~ 2 мм. Ее максимальная разрешающая сила — около 50 в первом порядке, что равняется полному числу штрихов на ней. Это наивысшая разрешающая сила, которая может быть получена в области длин волн 1 мм во всяком случае, так как недостаток энергии от источника вынуждает работать с относительно широкими щелями. Хороший строгальный или фрезерный станок при тщательном использовании дает возможность нарезать решетки для всех длин волн больше 0,1 мм. Эти станки могут выбрать значительное количество материала, которое должно быть удалено

с каждого штриха не более чем за три или четыре прохода при нарезании.

1.2. Источники. В большинстве исследований в далекой инфракрасной области с применением оптических методов источниками служили ртутные дуговые лампы типа обычно употребляемых в качестве источников ультрафиолетового излучения или для освещения улиц, так как они имеют более высокую яркость в далекой инфракрасной области, чем другие опробованные тепловые источники. Разряд происходит в оболочке из плавленого кварца при давлении в несколько атмосфер. Источником излучаемой энергии может быть либо сам разряд, либо горячая оболочка. При длине волны 1 мм почти вся энергия поступает из разряда; на это указывает тот факт, что излучение прекращается, как только выключается ток разряда. Эффективная температура разряда для излучения в области 1 мм составляет несколько тысяч градусов. На другом краю далекой инфракрасной области, т. е. для длин волн около 0,1 мм, медленный спад излучения после выключения разряда показывает, что большая часть энергии поступает от нагретой оболочки. Это результат того, что плавленый кварц непрозрачен при 0,1 мм.

1.3. Приемники и излучения. Хотя ртутная дуга является лучшим известным широкополосным источником в субмиллиметровой области, она дает значительно меньше энергии в заданном спектральном

*) Величина, обратная относительному отверстию.

интервале, чем источники, используемые в других частях спектра. Поэтому требуются приемники с возможно более высокой чувствительностью даже для того, чтобы получить спектр с низким разрешением. Пневматический приемник *) Голея², являясь тепловым приемником, реагирует на радиацию любой частоты и имеет достаточную чувствительность, чтобы получить спектры при длинах волн 0,5 мкм и больше. Однако для получения большей чувствительности употребляются специальные приемники, работающие при температуре жидкого гелия. Таковыми являются сверхпроводящий болометр, угольный болометр и фотомагнитный приемник из сурьмянистого индия. Приемник Голея**) является пневматическим тепловым приемником, в котором изменения температуры приемного элемента, представляющего собой тонкую фольгу с площадью в несколько квадратных миллиметров, измеряются газовым термометром с чрезвычайно малым постоянным объемом. Изменение давления в термометре, возникающее из-за поглощения радиации, искривляет тонкую мембрану, которая образует одну из стенок ячейки термометра; это искривление фиксируется, и сигнал усиливается путем отражения пучка света от мембраны на фотоэлемент усилителя. Все части приемника компактно собраны в небольшой блок. С приемной площадкой около 3 мм в диаметре и постоянной времени измерительного устройства 1 сек приемник может обнаружить сигнал, меньший чем 10^{-10} вт. Это означает, что приемник Голея эквивалентен очень хорошим термопарам и болометрам, работающим при комнатной температуре. У таких приемников порог чувствительности по порядку величины близок к порогу тепловых приемников при комнатной температуре. Для повышения чувствительности нужно использовать приемник, работающий при низких температурах, где основные флуктуации (температуры, разности потенциалов, давления и т. д.) много меньше.

Болометр является тепловым приемником, в котором изменение температуры приемного элемента измеряется чувствительным термометром сопротивления. Чувствительность его ограничивается шумом Джонсона в сопротивлении и флуктуациями температуры элемента вследствие обмена теплом с окружающей средой. Оба типа флуктуаций быстро уменьшаются с понижением температуры. При этом у обычных металлических болометров уменьшается также и температурный коэффициент сопротивления, и в результате этого уменьшение шума не может быть использовано. У сверхпроводящих металлов это не имеет места, так как сверхпроводник характеризуется чрезвычайно резким уменьшением сопротивления (до нуля) при переходе через его критическую точку, равную 3,7° К для олова. Если болометр является оловянным термометром сопротивления (в виде тонкого напыленного слоя) и его температура устанавливается в средней точке его перехода к сверхпроводимости, то получающийся при этом очень высокий температурный коэффициент сопротивления и низкий уровень шума должны в комбинации приводить к очень высокой чувствительности. Так, например, сверхпроводящие болометры, разработанные и используемые в Колледже королевы Марии, Лондон (Queen Mary College, London), примерно в 100 раз превосходят в отношении сигнала к шуму лучшие тепловые приемники, работающие при комнатной температуре, со сравнимыми постоянными времени и схемами регистрации³. Таким образом, сверхпроводящий болометр имеет такую же чувствительность в далекой инфракрасной области, как охлаждаемое фотосопротивление в максимуме чувствительности в ближней инфракрасной, хотя и уступает

*) В отечественной литературе — оптико-акустический приемник (ОАП).

**) Автор имеет в виду приемник, выпускаемый фирмой Unicam Instruments, Cambridge (Англия).

ему в постоянной времени. Кроме того, имеется возможность дальнейшего улучшения, так как преобладающий шум в описанных приемниках происходит от усилителей, а не от самих болометров.

Подобным образом в лабораториях «Белл Телефон» и Беркли (США) для разработки приемника использовалось очень быстрое возрастание сопротивления полупроводящего угля при очень низких температурах. Такой болометр, сделанный из тонкого слоя угля (употребляемого в качестве сопротивления в радиосхемах) и работающий при $1,5^\circ \text{K}$, во много раз чувствительнее теплового приемника при комнатной температуре с равной постоянной времени⁴.

Наиболее новый длинноволновый приемник разработан в Royal Radar Establishment, Malvern; он основан на фотопроводимости, наблюдаемой в очень чистом сурьмянистом индии, помещенном в магнитное поле в несколько тысяч эрстед. Этот приемник лучше всего работает в области длин волн около 2 мм, но он является достаточно чувствительным и для длин волн 0,2 и 8 мм. Магнитное поле приводит к возникновению щели в электронных уровнях энергии, через которую электроны перескакивают под действием падающей радиации, в результате чего проводимость возрастает. Для достаточного понижения теплового возбуждения требуется также пониженная рабочая температура — около $1,5^\circ \text{K}$, при этом чувствительность приблизительно сравнима с чувствительностью сверхпроводящего болометра для частоты, отвечающей максимуму чувствительности⁵. Более того, этот приемник имеет чрезвычайно малую постоянную времени — меньше 10^{-7} сек . Он уже использовался для наблюдения нерегулярного излучения в миллиметровом диапазоне в течение рабочего импульса в высокотемпературной плазме в ZETA.

1.4. Фильтры. Максимум яркости теплового источника, при температуре $10^4 \text{ }^\circ \text{K}$, расположен на длине волны около $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$. Если нужно получить спектральную чистоту длинноволновой радиации, выходящей из монохроматора, скажем, выше 95%, то коротковолновое излучение должно быть уменьшено на много порядков при помощи какой-либо фильтрующей системы. Это сделать не так трудно, так как известны материалы, которые в ближней инфракрасной области очень сильно поглощают или рассеивают, но хорошо пропускают в длинноволновой. Например, комбинация из пластинки кристаллического кварца, толщиной 1 мм, и тонкой пленки полиэтилена, содержащего угольную чернь, непрозрачна для длин волн короче чем приблизительно 0,05 мм (200 см^{-1}). Более сложной проблемой является выбор фильтров, которые устраняли бы радиацию тех длин волн, которые лежат непосредственно в коротковолновой стороне области длин волн, перекрываемых решеткой. При прохождении этой радиации через монохроматор получается переналожение спектров, так как энергия с длиной волны λ/n , где n — целое число, будет при дифракции на решетке идти в то же самое направление, что и энергия с длиной волны λ . Если на решетку падает неотфильтрованное излучение от черного тела, то энергия, дифрагируемая в порядок n , будет в действительности пропорциональна n^3 . Поэтому чрезвычайно важно использовать обрезавшие фильтры для каждой решетки. Используются фильтры разных типов. Суспензии угольной черни или пудры из ионных кристаллов в парафине или полиэтилене могут быть подобраны по плотности и составу так, что получится резкий фронт поглощения для различных длин волн. Ионные кристаллы также используются в качестве селективных отражателей, так как каждый из них имеет высокую отражательную способность в достаточно узком диапазоне частот («остаточные лучи»). Матированные алюминиевые зеркала будут правильно отражать радиацию с длиной волны, большей поверхностных неоднородностей, и рассеивать более

короткие волны. Для длинных волн подобным образом могут быть использованы дополнительные решетки — эшелетты; они отражают или рассеивают, в зависимости от того, больше или меньше их постоянной длина волны падающей радиации. Фильтры такого рода дают возможность получить удовлетворительные спектры с чистотой лучше 95%. В настоящее время, однако, имеющиеся обрезавшие фильтры не дают такого резкого фронта, чтобы гарантировать высокую спектральную чистоту без потери энергии в спектре первого порядка, и в недалеком будущем можно ждать развития интерференционных фильтров для далекой инфракрасной области.

1.5. Спектрометр с решеткой в целом. Из-за сильного поглощения водяного пара в далекой инфракрасной области, связанного с вращательными переходами дипольных молекул, необходимо, чтобы спектрометр был заключен в вакуумный кожух. При регистрации спектра решетка в спектрометре медленно поворачивается и сигнал с приемника одновременно записывается пером на самописце. С простым в употреблении спектрометром, описанным в ¹, можно получить во всей далекой инфракрасной области разрешение

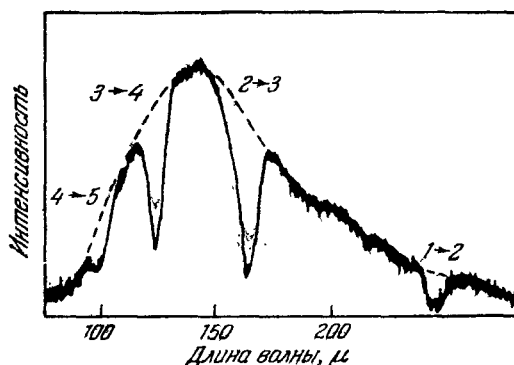


Рис. 3. Спектрограмма блеска решетки с переналожением вращательными линиями поглощения молекул хлористого водорода. Показаны изменения вращательного квантового числа для каждого спектрального перехода (по Перри и Моузру, Колледж королевы Мэри, Лондон).

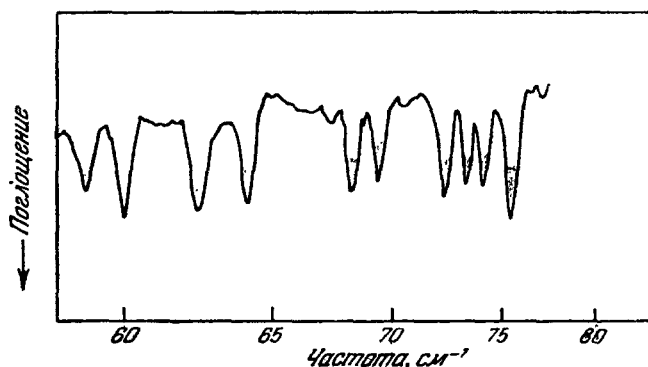


Рис. 4. Часть вращательного спектра водяного пара (по Уилкинсону, Королевский колледж, Лондон).

меньше $1,0 \text{ см}^{-1}$, что иллюстрируется спектром, приведенным на рис. 3. Такое разрешение можно получить в области $0,1 \text{ мкм}$ (100 см^{-1}) с помощью приемника Голея, но в области 1 мкм (10 см^{-1}) требуется сверхпроводящий болометр или один из других специальных приемников.

1.6. Интерферометры. Теоретически интерферометр способен дать более высокое разрешение, чем спектрометр с решеткой, когда пределы разрешения определяются энергией источника. По этой причине недавно в Балтиморе и в Национальных физических лабораториях были

построены интерферометры Майкельсона для использования их в далекой инфракрасной области ⁶. Одна из пластин в интерферометре движется с постоянной скоростью v , и в случае монохроматического источника с длиной волны λ амплитуда в центральном пятне интерференционной картины изменяется синусоидально со временем с периодом, равным $\lambda/2v$, так как при изменении разности хода последовательно изменяются и условия интерференции. Если источник излучает несколько спектральных линий, изменение интенсивности является суперпозицией синусоид различных периодов. Для того чтобы получить спектр из интерферограммы,

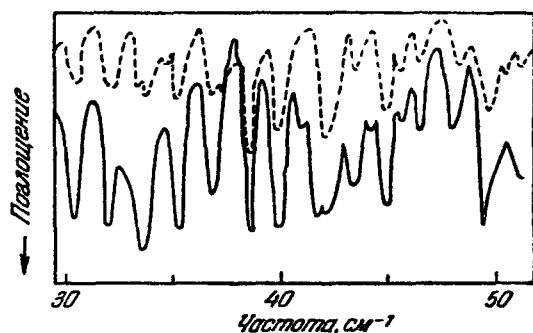


Рис. 5. Часть вращательного спектра паров метилового спирта (по Геббю, Национальные физические лаборатории).

Пунктиром показан спектр, теоретически предсказанный Беркхардом и Деннисоном ⁷.

записанной с помощью приемника, необходимо найти ее фурье-трансформацию. Обычно требуется получить спектр поглощения образца, и он может быть найден тем же самым путем, используя при этом, конечно, «белый» источник. Для нахождения фурье-трансформаций интерферограмм требуется быстродействующий цифровой вычислитель или аналоговый вычислитель; для этой цели интерферограммы записываются автоматически на перфоленте. Теоретическое преимущество интерферометра возникает вследствие того, что энергия

каждой длины волны воспринимается приемником в течение всего времени регистрации, тогда как в спектрометре с решеткой последовательно воспринимаются приемником некоторые спектральные интервалы, а остальная радиация падает на щелки выходной щели и не используется большую часть времени. Таким образом, теоретически, в интерферометре шум усредняется в течение более длительного времени, чем в спектрометре с решеткой, и должно было бы получаться более высокое разрешение*). Но пока разрешение, полученное на практике, равно разрешению, получаемому на спектрометрах с решетками, но есть выигрыш во времени, необходимом для регистрации заданного интервала частот с заданным разрешением (рис. 5).

2. Гармоники от клистронов

Используя обычный клистронный микроволновый генератор и кристаллический кремниевый выпрямитель с «кошачьим усом», Горди с сотрудниками в университете Дьюк получили гармоники, которые дали им возможность измерить вращательные частоты некоторых газовых молекул с точностью до седьмого знака и дойти до длины волны 0,5 мм. Полученное ими разрешение на четыре порядка лучше возможного в настоящее время на спектрометрах с решетками (см., например, ⁸).

Микроволновые методы используются широко. Клистрон, работающий на 8 мм, излучает в волновод, который оканчивается кристаллическим генератором гармоник. Он вмонтирован таким образом, чтобы вольфрамовый «ус» проходил через 8-миллиметровый волновод в меньший волновод, который пересекает первый под прямым углом. При этом

*) Это верно, если шумы приемника не зависят от интенсивности падающего света (см., например, П. Жаккино, УФН 78, 123 (1962)).

выпрямленный ток в «усе», индуцированный в большем волновомод, содержит гармоники основной частоты и излучает их в меньший волновод. После прохождения через участок волновода с исследуемым газом радиация, содержащая гармоники, попадает на второй кристаллический выпрямитель с «усом», используемый как приемник. Частота излучения может меняться изменением электрического питания клистрона; это дает возможность сканировать спектральные линии. Измерения частот производятся на основной, 8-мм частоте и могут быть выполнены с высокой точностью, обычной для микроволновых измерений и обусловленной чрезвычайно высокой монохроматичностью клистронных источников. Процесс генерации гармоник обеспечивает ту же относительную ширину полосы для гармоник, что и для основной частоты.

Получающаяся мощность гармоник быстро уменьшается с возрастанием порядка гармоник, и описанная техника наиболее легко применима для длин волн больше чем 1 мм. В оптимальных условиях, однако, можно обнаруживать гармоники до 18 порядка и записывать вращательный спектр газа на субмиллиметровых волнах (рис. 6). Пока еще не были сделаны измерения на твердом теле или при низких температурах в субмиллиметровом диапазоне с использованием гармоник. Хотя описанная техника способна дать чрезвычайно высокое разрешение, оказывается, что эксперименты с высокими гармониками все еще трудно выполнимы.

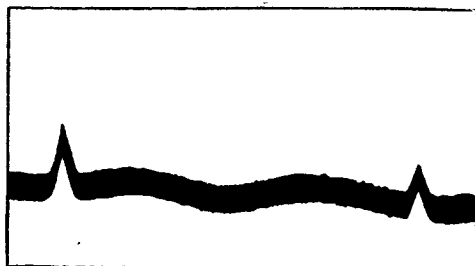


Рис. 6. Часть вращательного спектра газообразного HJ^{127} в области длин волн около 0,78 мм (385000 МГц).

Две линии поглощения разделены интервалом 163 МГц. Кривая представляет собой след с экрана осциллоскопа.

III. НОВЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ДАЛЕКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

В ранних экспериментах в далекой инфракрасной области спектра, особенно в экспериментах Рубенса в 20-х годах и Черни и Барнеса в 30-х годах, были обнаружены вращательные спектры ряда полярных газовых молекул и колебательные спектры нескольких ионных кристаллов. Современное развитие техники сделало возможным распространение этих исследований на более низкие частоты, а следовательно, на большее число молекулярных соединений и кристаллов и позволило сильно повысить точность измерений и разрешение. Теперь также стало возможным проводить измерения с образцами при очень низких температурах, вплоть до 1—2° К. Ниже будет описан ряд новых спектроскопических исследований в далекой инфракрасной области, в том числе выполненных в последние 3—4 года.

1. Молекулярное вращение

Вращательное движение простой дипольной молекулы, такой, как HCl , квантуется так, что угловой момент G является кратным $\hbar$:

$$G = I\omega = J\hbar,$$

где I — момент инерции молекулы, ω — угловая частота вращения, а J — вращательное квантовое число. Энергия вращения $\frac{1}{2}I\omega^2$ и частоты

перехода ν для $\Delta J = \pm 1$ поэтому будут соответственно равны

$$\begin{aligned} h\nu &= \frac{\hbar^2}{2I} \{(J+1)^2 - J^2\} = \frac{\hbar^2}{2I} (2J+1), \\ \nu &= \frac{\hbar}{2\pi I} (2J+1) \text{ для перехода } (J+1) \rightarrow J. \end{aligned}$$

(Заметим, что квантовые «вращательные частоты» не равны «частотам вращения» $\omega/2\pi$.) Момент инерции для вращения относительно оси, перпендикулярной к линии, соединяющей ионы H и Cl, по порядку величины равен произведению массы протона на квадрат радиуса вращения (который приблизительно равен молекулярному диаметру, так как ион хлора много тяжелее водорода). Мы можем поэтому оценить первую вращательную частоту ν_0 , так как мы знаем, что молекулярный диаметр порядка 10^{-8} см:

$$\nu_0 \simeq \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{8\pi^2 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-16}} \simeq 8 \cdot 10^{11} \text{ гц.}$$

Соответствующая длина волны равна 0,37 мм и лежит в далекой инфракрасной области.

Поглощение радиации в результате возбуждения таких вращательных переходов можно отчетливо наблюдать. Несколько линий газообразного HCl показаны в спектре на рис. 3; спектр получен в условиях, когда энергия от монохроматора проходила 2-метровый слой газообразного HCl при комнатной температуре и давлении около 1 см ртутного столба. Линии появляются на частотах, предсказанных приведенным выше выражением. На рис. 3 они наложены на широкий максимум, форма которого характеризует распределение радиации, дифрагируемой от решетки — эшелетта (его называют блеском эшелетта (blaze)). Относительное пропускание может быть найдено при сравнении спектрограмм, полученных с образцом и без него.

Подобные спектры были получены с использованием спектрометров с решеткой в широкой спектральной области для ряда других простых полярных газов, среди которых были HJ, NH₃, NO, галоиды этила и H₂O. Прекрасным примером служит спектр водяного пара, показанный на рис. 4; рис. 5 показывает спектр метилового спирта, полученный фурье-трансформацией интерферограммы, как уже описывалось ранее.

Простые вращательные спектры чрезвычайно полезны для градуировки спектрометров и проверки спектральной чистоты излучения, выходящего из монохроматора. Если используется неэффективный фильтр, то между линиями первого порядка отчетливо появятся линии второго и более высокого порядков.

Вращательные спектры более тяжелых молекул можно наблюдать, конечно, в микроволновом диапазоне. Из таких спектров для большого числа молекул определены с высокой точностью массы ядер, длины связей и углы между связями (заметим, что масса ядра и диаметр молекулы фигурировали выше в наших простых вычислениях). Субмиллиметровые газовые спектры, полученные на спектрометрах с решеткой, не позволяют определять вращательные частоты с точностью, превышающей достигаемую в микроволновых измерениях для тяжелых молекул, а также получаемую из тонкой структуры колебательных спектров в ближней инфракрасной области для легких молекул. Однако метод с использованием гармоник клистрона обеспечивает высокое разрешение. Для иллюстрации этого на рис. 6 показана часть спектра HJ¹²⁷.

Две линии в области 385000 Мгц отличаются только на 163 Мгц; они обусловлены молекулами, совершающими один и тот же вращатель-

ный переход с различными одновременными переориентациями ядерных спинов. С помощью субмиллиметровых спектров были выполнены точные измерения длин связей и искажений из-за внутреннего движения для ряда молекул. Например, длины связей в HJ^{127} и DJ^{127} соответственно равны 1,61972 и 1,61660 Å.

2. Колебания решетки ионных кристаллов

Исследования спектров ионных кристаллов в далекой инфракрасной области показали, что щелочно-галогидные кристаллы, которые долгое время считались почти идеально ионными, отнюдь не являются таковыми, по крайней мере в отношении динамических свойств их решеток. Рассмотрим идеальную ионную решетку, приведенную в состояние, отличное от равновесного, приложенным электростатическим полем E так, как показано на рис. 7. Возвращающая сила, действующая на каждую подрешетку (одна из положительных ионов, другая из отрицательных), может быть приравнена электростатической силе, действующей на них. Таким образом,

$$ENq = kx = \frac{kP}{Nq},$$

где N — число положительных (и отрицательных) ионов

в единице объема, каждый из которых несет заряд q (или $-q$), а возвращающую силу мы положили пропорциональной (k — константа) отношению смещения x решеток, которое связано с поляризацией P . При выключении электрического поля кристалл стал бы колебаться, при этом подрешетка из положительных ионов двигалась бы как целое в противофазе с подрешеткой из отрицательных ионов. Это колебание образует одну из «оптических мод» колебания решетки, и мы можем вычислить его естественную частоту. Уравнение движения при этом

$$Nm\ddot{x} = kx,$$

где m — приведенная масса ионов,

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-}.$$

Это — дифференциальное уравнение для простого гармонического движения с частотой $\omega^2 = k/Nm$ и

$$\omega^2 = (Nq)^2 \left(\frac{E}{P} \right) \frac{1}{Nm} = \frac{4\pi Nq^2}{(\epsilon - 1)m},$$

при этом частота связана со статической диэлектрической постоянной ϵ кристалла. При выводе этого уравнения мы пренебрегли тем фактом, что ионы при наложении электрического поля одновременно со смещением из положений равновесия сами поляризуются. С учетом этого факта (употребляя показатель преломления в ближней инфракрасной области n для меры поляризационных эффектов) уравнение, приведенное выше,

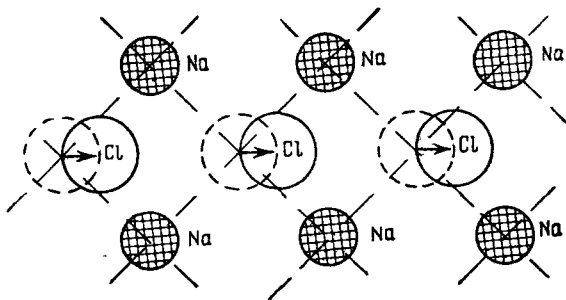


Рис. 7. Иллюстрация поляризации ионной решетки (NaCl) при смещении ионов из равновесных положений.

принимает вид

$$\omega^2 = \frac{4\pi N q^2}{(\epsilon - n^2) m} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2.$$

Это уравнение впервые было получено Сцигети¹⁰. Подстановка типичных значений различных параметров для щелочно-галогидных кристаллов показывает, что ω соответствует частоте, лежащей в далекой инфракрасной области. Тот факт, что колебания такого рода порождают переменную поляризацию кристалла, предполагает, что такие колебания могли бы возбуждаться радиацией далекой инфракрасной области.

В 30-х годах Черпи и Барнес обнаружили поглощение инфракрасной радиации (получающееся в результате возбуждения решеточных

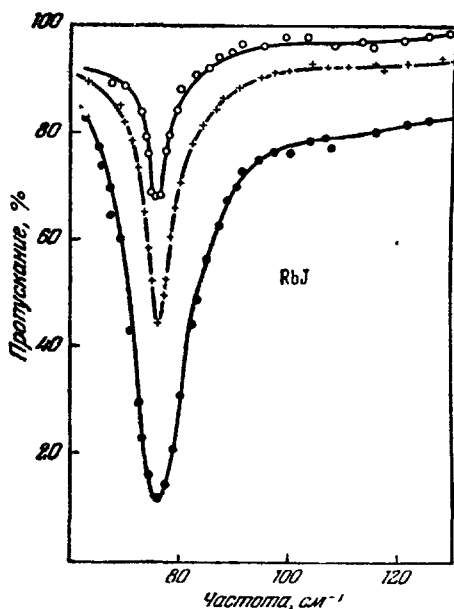


Рис. 8. Спектры пропускания напыленных пленок йодистого рубидия, имеющих толщины, следуя на рисунке сверху вниз, соответственно 0,25; 0,77 и 3,54 мк¹¹.

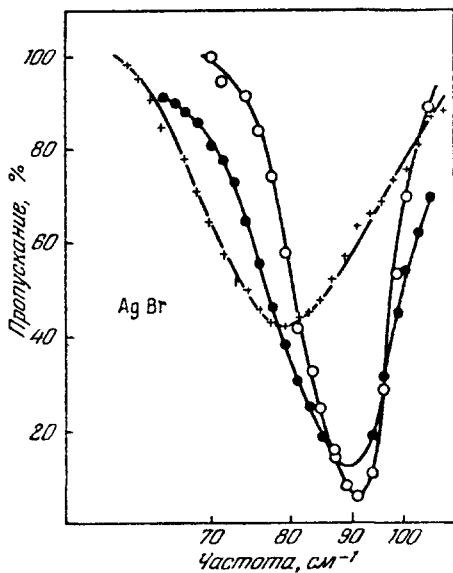


Рис. 9. Спектры пропускания напыленной пленки бромистого серебра при комнатной температуре (+), 77° K (●) и 4° K (○)¹¹.

колебаний), измеряя пропускание тонких напыленных пленок некоторых галогидов щелочных металлов. С разработанными недавно приемниками такие измерения были распространены на более тяжелые кристаллы, имеющие резонансное поглощение на более низких частотах, а также и в область температур жидкого гелия, где теоретические модели могут быть проверены лучше. Формы некоторых линий поглощения были исследованы подробно¹¹.

Рис. 8 показывает относительное пропускание напыленных пленок RbI, измеренное на спектрометре с решеткой. Резонансное поглощение в этом случае велико и отчетливо наблюдается; при этом некоторые исследованные пленки имели толщину только около 1 мк. Таким путем были определены резонансные частоты шестнадцати галогидов щелочных металлов, а также резонансные частоты галогидов серебра и таллия. Они лежат в диапазоне от 47,5 см⁻¹ для TlBr до 164 см⁻¹ для NaCl. На рис. 9 показано изменение поглощения решетки с температурой для случая AgBr. Это галогид не щелочного металла, и линия поглощения широка

при комнатной температуре, но она сужается и заметно сдвигается, когда температура понижается до 4°K .

Результаты измерений такого рода теоретически интересны главным образом с двух сторон. Во-первых, измеренные резонансные частоты не находятся в точном согласии с приведенным выше выражением. Они отличаются вплоть до 30% от величин, получаемых при подстановке измеренных значений ϵ , n^2 , N и заряда электрона e вместо q . Подстановка e вместо q была бы оправданной, если бы кристаллы были идеально ионными, т. е. если бы электроны были локализованы на отдельных ядрах.

На самом деле ионы ведут себя так, как если бы они имели эффективный заряд e^* , и отношение e^*/e изменяется от 0,67 для NaI до 0,93 для NaF. Очевидно, что щелочно-галогидные кристаллы далеки от идеально ионной модели. Действительно, величина e^*/e (0,67) для NaI меньше, чем аналогичная величина для галоидов серебра и таллия (от 0,81 для TlBr до 0,84 для TlCl), и немного больше отношения e^*/e для соединения GaAs (0,43), которое заведомо не может рассматриваться как идеально ионное твердое тело.

Сдигети предложил объяснение возможной причины отклонения эффективного заряда от заряда электрона. То, что в действительности вошло в теоретический вывод приведенного выше соотношения, есть не заряд изолированного иона, а изменение дипольного момента пары соседних ионов, когда расстояние между ними отличается от равновесного. Фигурирующий в уравнении «заряд» q определяется выражением

$$\mu = qx,$$

где μ — изменение дипольного момента при небольшом изменении расстояния между ионами x . Если бы ионы были совершенно изолированы, без перекрытия, то можно было бы ожидать, что q является зарядом электрона. Если же есть такое перекрытие, что электронные облака ионов деформируются и появляется локальный момент, как показано на рис. 10, то можно было бы ввести изменение этого момента с расстоянием, а именно

$$\mu = (e - d)x \equiv qx,$$

где d — коэффициент первого порядка локального деформационного момента. q тогда меньше e и может быть отождествлено с эффективным зарядом e^* . Таким образом, инфракрасные свойства отчетливо показывают, что химическая связь в щелочногалогидных кристаллах не является чисто ионной, а включает в себя деформирующие силы, которые можно качественно рассматривать как добавление ковалентной связи. Были сделаны попытки теоретически получить значения для e^* , но пока единственный подход, который мог объяснить такие большие отклонения e^* от e , был полуэмпирическим.

«Эффективный заряд» должен вступать в игру во всех типах колебания ионной решетки, из которых возбуждается радиацией только один. Произвольные возмущения решетки, например из-за теплового возбуждения, можно рассматривать как сумму синусоидальных волн в решетке или «мод» с различными амплитудами и длинами. Любое явление, связанное с решеткой, такое, как теплопроводность, тепловое расширение, электропроводность, теплоемкость и т. д., определяется в значительной степени частотным распределением мод, и поэтому влияние деформирующего момента будет широко проявляться.

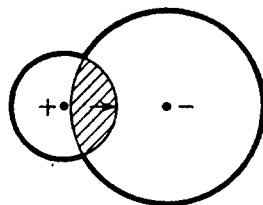


Рис. 10. Появление деформационного момента (стрелка) при перекрытии двух ионов.

Другой теоретически интересный аспект в явлении поглощения решеткой связан с тем фактом, что для «гармонического» кубического кристалла спектр должен был бы состоять из одной очень узкой линии. Можно показать, что в таком кристалле моды будут независимы, т. е. энергия, селективно сообщенная одной моде, оставалась бы в этой моде, так что колебание не затухало бы из-за наличия других мод. Ширины наблюдаемых линий поглощения свидетельствуют о том, что в реальных кристаллах имеет место значительное затухание, указывающее на существенную ангармоничность сил, действующих в решетке. О наличии ангармоничности можно было бы сделать вывод, конечно, и из других наблюдений, так как не было бы теплового расширения и проводимости, если бы все кристаллы были совершенно гармоничными. Наблюдение спектров решетки помогает сделать заключение о том, в какой степени связаны между собой различные моды. Спектр поглощения в действительности, как правило, сложный; кроме главного, он обнаруживает несколько дополнительных максимумов. Действительная и мнимая части диэлектрической постоянной NaCl во всей далекой инфракрасной области, определенные из спектроскопических измерений, получены Генцелем, Гаппом и Вебером ¹², а недавние теоретические работы проливают свет на сущность этих измерений.

3. Электроны в сверхпроводниках

Полное исчезновение всякого сопротивления электрическому току и самопроизвольное исчезновение магнитного потока характеризуют в совокупности переход сверхпроводника из нормального состояния в сверхпроводящее при охлаждении ниже критической температуры (которая обычно меньше 10°K). Это одно из самых интересных явлений в физике твердого тела и вообще в физике, так как стало ясным, что сверхпроводимость является макроскопическим проявлением квантового поведения, возникающим из-за широкой корреляции в движении электронов. Чтобы освободить электрон от его коррелированного движения,

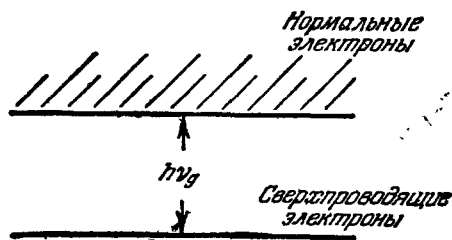


Рис. 11. Уровень энергии сверхпроводящего состояния отделен на величину $\epsilon_g = h\nu_g$ от континуума состояний с нормальной проводимостью.

чтобы он стал в своем поведении скорее нормальным, чем сверхпроводящим, ему должно быть сообщено определенное количество энергии. Другими словами, в схеме уровней энергии блуждающих электронов в сверхпроводящем металле имеется энергетическая щель (рис. 11). Если поглощение электромагнитной радиации электроном смогло бы перевести его через щель, то мы должны были бы ожидать появления «края поглощения» в спектре на частоте ν_g , для которой $h\nu$ равно величине энергетической щели (h — постоянная Планка).

В 1956 г. теоретические работы и измеренные теплоемкости вместе позволили предположить, что такая энергетическая щель, порядка $3,5 kT_c$, существует в нескольких распространенных сверхпроводниках, критическая температура которых T_c лежит между 1 и 8°K (k — постоянная Больцмана). Мы должны приравнять $h\nu_g$ и $3,5 kT_c$, чтобы получить частоты, при которых следует ожидать появления края поглощения. Для олова $T_c \approx 4^\circ \text{K}$ и поэтому $\nu_g \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ гц}$, т. е. $\lambda \approx 1 \text{ мм}$. Для свинца $T_c = 7^\circ \text{K}$ и $\nu_g \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ гц}$, т. е. $\lambda \approx 0,6 \text{ мм}$. Таким образом, критические

частоты лежат как в далекой инфракрасной области, так и в микроволновой. Это находится в согласии с тем фактом, что при переходе в сверхпроводящее состояние отчетливо изменяется отражательная способность в микроволновой области и не изменяется в ближней инфракрасной.

В 1957 г. Тинкхэм и Гловер¹³ на спектрометре с решеткой нашли первое спектроскопическое подтверждение существования энергетической щели. Рис. 12 показывает результаты, полученные Тинкхэмом и Ричардсом⁴, по измерению уровня далекой инфракрасной радиации внутри полости, изготовленной из исследуемого сверхпроводящего металла, в которой радиация многократно отражалась и лишь затем попадала на приемник. Таким образом, их результаты дают меру отражательной способности металлической поверхности. Сверхпроводимость полости могла быть разрушена включением сильного магнитного поля; при этом можно было сравнивать отражательную способность металла при данной температуре в сверхпроводящем и нормальном состояниях. На рис. 12 приводится относительная разность отражательных способностей.

Данные показывают, что ниже определенной частоты имеется резко выраженное различие между нормальным и сверхпроводящим состояниями, а выше этой частоты эти состояния неразличимы. Частота, при которой относительная разность отражательных способностей быстро уменьшается,

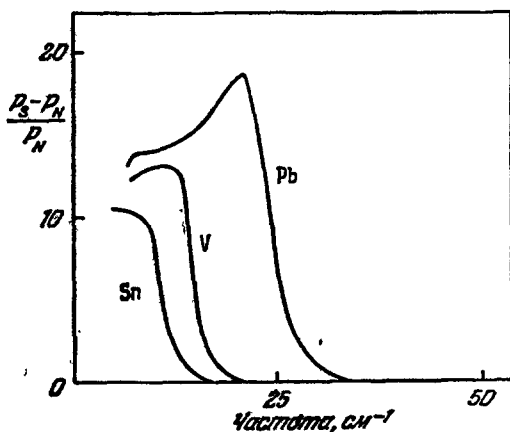


Рис. 12. Зависимость от частоты относительной разности отражательных способностей металла в сверхпроводящем и нормальном состояниях при одной и той же температуре.

Приводятся кривые для олова, ванадия и свинца. Единицы для относительной разности отражательных способностей — произвольные (по 4)

может быть идентифицирована с ν_g , так как изменение в относительной разности отражательных способностей может быть объяснено тем, что ниже ν_g энергия падающих фотонов недостаточна, чтобы перебросить сверхпроводящие электроны через энергетическую щель, и металл при этом обнаруживает свойства сверхпроводника, в то время как для частот выше ν_g электроны переходят через энергетическую щель и могут поглощать таким же образом, как обычные электроны в несверхпроводниках. Этим методом Тинкхэм с сотрудниками измерили величину энергетической щели для нескольких сверхпроводников и нашли в каждом случае, что $\hbar\nu_g$ лежит между $3kT_c$ и $5kT_c$ при температурах значительно ниже T_c и уменьшается до нуля при переходе через критическую температуру.

Широкие возможности для дальнейших спектроскопических исследований сверхпроводников открывает обнаруженная Ричардсом и Тинкхэмом тонкая структура края поглощения, природа которой пока еще не известна.

4. Большие молекулы

Колебательные частоты простых молекул лежат в обычной инфракрасной области. Когда число атомов, участвующих в колебании, возрастает, самые низкие характеристические частоты обычно уменьшаются. На это указывает хотя бы тот факт, что акустические колебания макроскопических тел или резонаторов часто лежат в диапазоне звуковых частот.

Для молекул, содержащих, скажем, сотню атомов, можно ожидать, что частоты «скелетных» типов колебаний лежат в далекой инфракрасной области. Первым подтверждением этого явились недавние спектроскопические измерения, в которых, как полагают, были обнаружены скелетные крутильные колебания длинных цепей кетонных молекул ¹⁴.

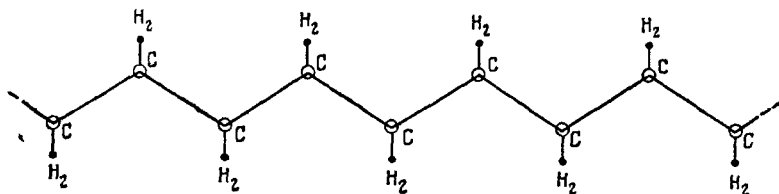


Рис. 13. Структура углеводородной цепи.

Рассмотрим сначала углеводородную парафиновую цепь типа изображенной на рис. 13. В парафиновом кристалле цепи прямые и приблизительно плоские, но они могут испытывать крутильные колебания небольшой амплитуды. Если бы цепь имела бесконечную длину, она могла бы

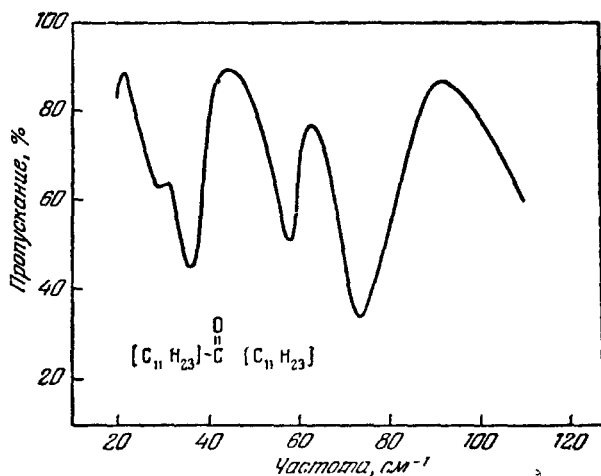


Рис. 14. Спектр пропускания кристаллического кетона, который имеет 23 углеродных атома в углеводородной цепи.

Образец имел толщину 0,1 мм и температуру 100° К (по Филду, Колледж королевы Марии).

поддерживать крутильные волны, в которых направление скручивания меняет знак периодически по длине цепи. Каждой длине волны такого волнообразного движения соответствует своя частота связанных колебаний скручивания. Скручивание является просто суммой элементарных вращений относительно С — С-связей, и поэтому возвращающая сила, определяющая эти частоты скручивания, связана с такими элементарными вращениями.

Для конечной цепи граничные условия (на конце связей не может действовать сила скручи-

вания) приводят к конечному набору характеристических колебаний для каждой молекулы. Каждое из них является комбинацией трех простых крутильных волн. Сдигети ¹⁵ получил выражения для частот таких скелетных колебаний. Он нашел, что для цепи, содержащей L углеродных атомов, возможны $L - 3$ различных крутильных колебаний, частоты которых лежат в области от 5 до 200 см^{-1} .

При крутильных колебаниях парафиновой цепи не может быть, однако, поглощения радиации, так как они не приводят к изменению дипольных моментов. Кетонная молекула очень похожа на парафиновую, за исключением того, что в ней где-то на длине цепи одна из H_2 -групп заменена атомом кислорода и получающаяся при этом $\text{C} = \text{O}$ -связь имеет постоянный дипольный момент, который должен принимать участие в скелетных движениях. Такой диполь служит, таким образом, «тест-

объектом» для скелетных колебаний и может поглощать радиацию соответствующих частот (рис. 14). Сейчас получены спектры пропускания нескольких кетонов. Они изменяются с длиной цепи и положением диполя $C=O$ и качественно согласуются с предсказанными Сдигети. Полагают, что они могут дать величины констант скручивания $C-C$ (природа которых еще однозначно не понята) и амплитуды скелетных колебаний в молекулярных твердых телах.

Использование локализованного постоянного дипольного момента для установления скелетных колебаний в молекуле является методом, который может найти приложение при исследовании многих других высокомолекулярных систем.

5. Циклотронный резонанс в очень сильных магнитных полях

Свободный электрон, заряда e и массы m , под действием магнитного поля B будет двигаться по круговой или спиральной орбите (рис. 15). Характеристическая частота вращения, или «циклотронная» частота, не зависит от его скорости (хотя радиус орбиты зависит) и задается выражением

$$\nu_B = \frac{eB}{2\pi m}.$$



Рис. 15. Спиральная траектория заряженной частицы, движущейся в магнитном поле B .

Электроны проводимости в металле или в полупроводнике в подобных условиях будут вести себя так, как если бы их масса была равна не точно m , а, скажем, m^* , что связано с влиянием решетки, через которую они движутся, при этом

$$\nu_B = \frac{eB}{2\pi m^*}.$$

Таким образом, через циклотронную частоту можно получить эффективную массу m^* — важный параметр, характеризующий полупроводник или металл.

Если образец освещается радиацией, имеющей частоту, равную орбитальной частоте ν_B , то возможен переход энергии излучения в энергию орбитального движения электрона, по крайней мере для тех электронов, которые движутся в фазе с электрическим полем излучения. Такое резонансное возбуждение называют циклотронным резонансом, и оно наблюдалось в виде линии поглощения в микроволновой области в нескольких полупроводниках с использованием магнитных полей, которые дают резонансные частоты в этой области спектра.

Имеется, однако, трудность при исследовании циклотронного резонанса на микроволновых частотах. Резонансная частота может быть хорошо определена только тогда, когда электроны (и/или дырки в полупроводнике) в среднем могут совершить по крайней мере один полный оборот, прежде чем испытают соударения с примесными атомами или с колебанием решетки. Если это не имеет места, то резонансный пик будет слишком широким из-за затухания при столкновениях. Если τ — среднее время между столкновениями, то должно быть $2\pi\nu_B\tau > 1$. Если ν_B лежит в микроволновом диапазоне, то тем самым эксперименты по циклотронному резонансу ограничиваются экспериментами на очень чистых полупроводниках и металлах и должны проводиться при температурах ниже $4^\circ K$, так как в противном случае столкновения будут слишком частыми.

ком частыми. Однако с развитием техники исследования в далекой инфракрасной области и с возможностью получения магнитных полей в $100\,000$ эс, циклотронный резонанс стал методом для измерения m^* при менее строгих условиях — с примесными полупроводниками и при температурах, отличных от самых низких.

Спектр на рис. 16, полученный Паликом, Пикусом, Тейтлером и Валлисом¹⁶, показывает относительную прозрачность в далекой инфракрасной области образца из сурьмянистого индия в магнитном поле $69,2$ кэс. Наблюдается отчетливое резонансное поглощение, а также тонкая структура. Полученное значение эффективной массы m^* составляет около $0,02 m$ — очень низкое значение, близкое к найденным тем же способом для InAs и InP. Такого рода спектры, вероятно, будут широко использоваться для получения информации об электронах в твердых телах.

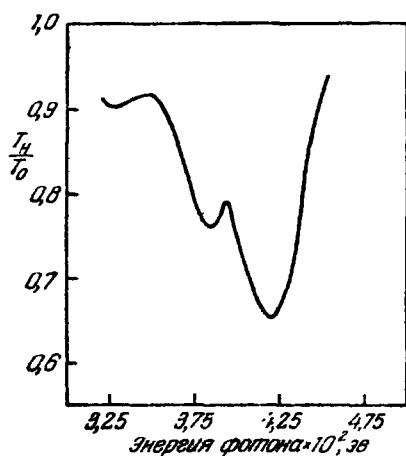


Рис. 16. Зависимость от частоты отношения пропускательных способностей образца сурьмянистого индия с приложенным магнитным полем $69,2 \cdot 10^3$ э и без поля¹⁴.

6. Антиферромагнитный резонанс

Многие из спектров, изученных в радио- и микроволновом диапазонах, характеризуют возбуждение прецессий атомных ядер и магнитных ионов под влиянием приложенного магнитного поля. Это области соответственно спектроскопии ядерного магнитного резонанса и парамагнитного

резонанса. Подобные спектры в настоящее время обнаружены и в далекой инфракрасной области, но с существенным и интересным отличием. Вместо прецессии относительно направления внешнего магнитного поля в антиферромагнитных кристаллах ионы прецессируют относительно направлений внутренних обменных полей, которые ответственны за антиферромагнитное спонтанное упорядочение, при этом частоты лежат в далекой инфракрасной области. Обменные поля эквивалентны магнитным полям порядка 10^5 э, и поэтому они достаточно интенсивны, чтобы связанные с ними резонансные частоты лежали в далекой инфракрасной области.

Рассмотрим сначала свободный ион в приложенном магнитном поле H . Его магнитный дипольный момент μ связан с угловыми моментами его электронов, которые в сумме дают результирующий спиновый момент p . На ион с направлением магнитного момента, не совпадающим с направлением приложенного поля, действует пара сил, и он ведет себя как гироскоп, прецессируя относительно направления поля (рис. 17) так, чтобы изменение углового момента (изменение в направлении, но не по величине) равнялось моменту пары сил, вызванной полем. Частота прецессии поэтому равна

$$\nu = \frac{\mu}{2\pi p} H = \frac{\gamma H}{2\pi},$$

где γ — «магнитно-механическое отношение». Поле в 3000 э, которое может быть получено с помощью электромагнита среднего размера, дает частоту,

соответствующую длине волны около 3 см, т. е. лежащую в микроволновой области. Такая прецессия может быть возбуждена полем микроволновой радиации той же частоты при синфазном взаимодействии между магнитным моментом иона и магнитной компонентой электромагнитного поля. Появляется парамагнитное резонансное поглощение.

Ион в антиферромагнитном кристалле с направлением магнитного момента, отличающимся от равновесного, подвержен действию двух больших внутренних пар сил даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Более сильная пара вызывается обменным взаимодействием, которое действует между всеми соседними ионами и заставляет их выстраиваться характерным способом, показанным на рис. 18 для случая MnF_2 . Эта обменная пара сил может быть представлена эффективным полем H_E , которое в типичных антиферромагнитных кристаллах должно быть порядка 10^6 э, чтобы объяснить тот факт, что для разрушения спонтанного упорядочения тепловым возбуждением требуется температура выше 100°K . Вторая пара сил вызывается взаимодействием спин — орбита — решетка или обычным магнитным взаимодействием между ионами. Представляющее эти взаимодействия эффективное поле H_A может быть порядка 10^4 э. Эти пары сил действуют таким образом, что связанные с ними частоты прецессии имеют значение

$$\nu_A = \frac{\gamma}{2\pi} (H_A H_E)^{1/2},$$

и это соответствует для большинства антиферромагнетиков (по сравнению с разобранным выше парамагнитным случаем) длине волны около 1 мм и меньше, т. е. частоты лежат в далекой инфракрасной области. Обусловленные антиферромагнитным резонансом линии поглощения в далекой инфракрасной области недавно были найдены в ряде антиферромагнитных кристаллов¹⁷⁻²⁰. Кривая на рис. 19, а приводится в качестве примера. Случай MnF_2 интересен тем, что кристалл был исследован обоими спектроскопическими методами*). Результаты этих исследований приведены на рис. 19, б, где показано, как уменьшается резонансная частота с возрастанием температуры в результате постепенного уменьшения H_E , так как магнитное упорядочение нарушается тепловым возбуждением.

Рис. 18. Две взаимно-проникающие подрешетки в антиферромагнитном кристалле MnF_2 , обладающие спонтанными противоположно направленными магнитными моментами.

Показаны восемь молекул MnF_2 одной подрешетки и две другой.

Уже известны многие вещества с антиферромагнитными свойствами, и постепенно добавляются все новые и новые. Теперь также известно, что многие материалы, которые раньше считались парамагнитными с аномальными температурными изменениями восприимчивости, в том или ином виде являются антиферромагнитными. Поэтому изучение антиферромагнитного резонанса с целью понять происхождение магнитного

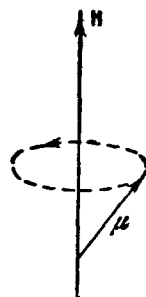
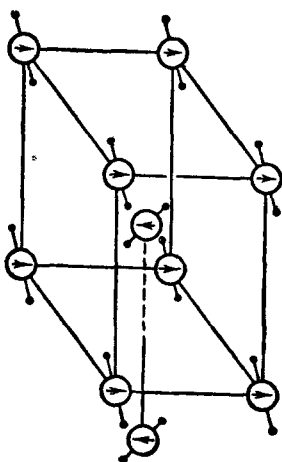


Рис. 17. Прецессия диполя μ относительно приложенного магнитного поля H .



*) То есть методами инфракрасной спектроскопии и микроволновым.

упорядочения в материалах, вероятно, станет более широким. К тому же было предложено использовать антиферромагнитный резонанс в «ультра-микроволновой» технике на субмиллиметровых волнах в качестве развязывающих устройств или подобных им устройств.

Важным аспектом спектров антиферромагнитного резонанса является то, что, в отличие от большинства до сих пор исследованных в далекой инфракрасной области спектров, мы здесь имеем дело с магнитными дипольными переходами, а не с электрическими, т. е. взаимодействие между

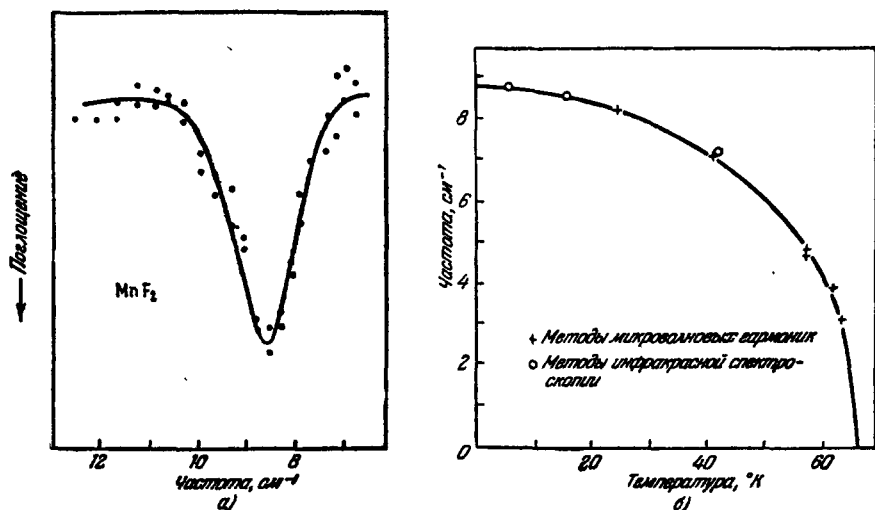


Рис. 19. а) Обусловленная антиферромагнитным резонансом линия поглощения MnF_2 при $4^\circ K$, наблюдавшаяся в районе 1,2 мм Блуэром (Колледж королевы Мэри). б) Температурная зависимость резонансной частоты MnF_2 , измеренная методами инфракрасной спектроскопии¹⁸ и методом микроволновых гармоник²¹.

излучением и образцом обусловлено взаимодействием между магнитной компонентой поля излучения и магнитным дипольным моментом ионов. Магнитные взаимодействия, как правило, на несколько порядков меньше, чем электрические, и поэтому линии поглощения относительно слабые. По подобным же причинам магнитные линии поглощения всякого рода обычно уже, так как возмущения ионов движениями решетки слабее. Возможность обнаружения антиферромагнитного резонанса предполагает, что техника исследования достаточно совершенна, чтобы отыскать другие слабые и узкие линии, которые могут ожидать в субмиллиметровом диапазоне спектра, и среди них те, которые обусловлены расщеплением уровней редкоземельных ионов в поле кристалла и обменными взаимодействиями в ферромагнитных и парамагнитных кристаллах. Обменный резонанс в гранате совсем недавно был обнаружен Тинкхэмом²².

7. Молекулярное поглощение, вызванное столкновениями

Простые полярные молекулы, обладая постоянным электрическим дипольным моментом, имеют интенсивный спектр поглощения в далекой инфракрасной области из-за возбуждения их вращательных движений. Естественно, нельзя было бы ожидать, что неполярные молекулы будут иметь такого же рода спектры, хотя их вращательные частоты и лежат в области, захватывающей далекую инфракрасную область, так как они,

не имея дипольных моментов, не могут существенно взаимодействовать с излучением. Однако в течение столкновения двух таких молекул возникают специфические условия. Деформация электронных облаков молекул, возникающая вследствие их перекрытия или квадрупольного взаимодействия и при условии, что молекулы не сферически-симметричны и подобны, вызывает появление дипольного момента (рис. 20). Величина и направление этого деформационного момента пары будет изменяться со временем в течение столкновения, так как они модулируются внутренним вращением молекул и их трансляционными движениями. Изменение дипольного момента во времени является классическим требованием для поглощения электромагнитной радиации, и поэтому мы можем ожидать появления поглощения в течение столкновения на частотах, лежащих во вращательном диапазоне, и также на частотах порядка $1/\tau$, где τ — продолжительность столкновения, так как фурье-трансформации временных компонент деформационного момента содержат существенные члены на этих частотах из-за соответственно вращательной и трансляционной модуляций. Конечно, может быть дано эквивалентное квантовомеханическое описание с точки зрения вращательных и трансляционных переходов. Поглощение, вызванное столкновениями, впервые наблюдалось на водороде H_2 , имеющем исключительно легкую молекулу. Это поглощение имело место в обычной инфракрасной области выше 300 см^{-1} ²⁵. Вращательный спектр был разрешен, хотя линии были широкими, и выполнялось правило отбора $\Delta J = \pm 2$. В недавних исследованиях кислорода и азота была использована техника далекой инфракрасной области ²³. Спектр поглощения в этих случаях был не линейча-

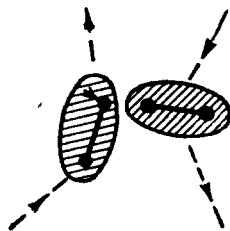


Рис. 20. Возникновение деформационного момента (стрелка) у молекул при столкновении.

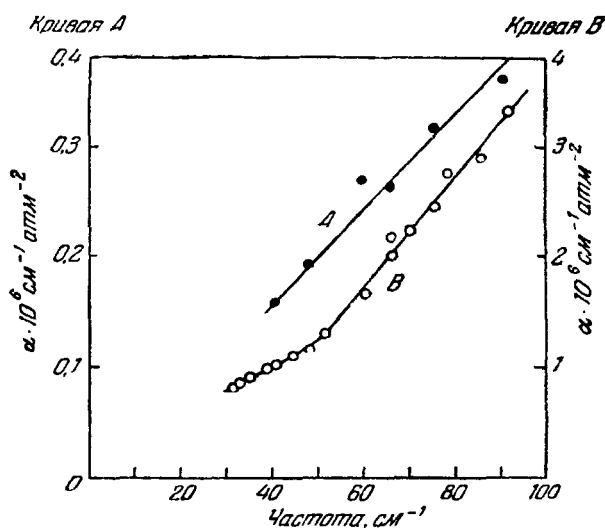


Рис. 21. Зависимость коэффициента поглощения, индуцированного столкновением, от частоты. Верхняя кривая — для кислорода, нижняя — для азота; масштабы различные ²³.

тым, а непрерывным в результате того, что продолжительность столкновений сравнима с периодами вращения и вследствие этого вращательные линии оказывались шире расстояния между ними (около 10 см^{-1}). Изменение коэффициента поглощения α с частотой для кислорода и азота приведено на рис. 21. Коэффициент определяется выражением

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha p l},$$

где I/I_0 — относительное уменьшение интенсивности пучка при прохождении оптического пути l в газе при давлении p . Наблюдавшаяся зависимость показателя в экспоненте от квадрата давления подтверждает, что поглощение вызвано столкновениями. На частоте 100 см^{-1} коэффициент поглощения азота имеет такую величину, что 80% падающей радиации поглощалось бы 5-километровым слоем при давлении 1 атм и 0,5-метровым слоем при давлении 100 атм (эксперименты проводились с газом при высоком давлении).

Главный интерес этих измерений в настоящее время состоит в возможности предположения, что излучение, вызванное столкновениями, имеет большое значение в процессах баланса энергии в верхней стратосфере, где водяной пар, преобладающий на более низких высотах, находится в чрезвычайно малых концентрациях. Чтобы подтвердить это

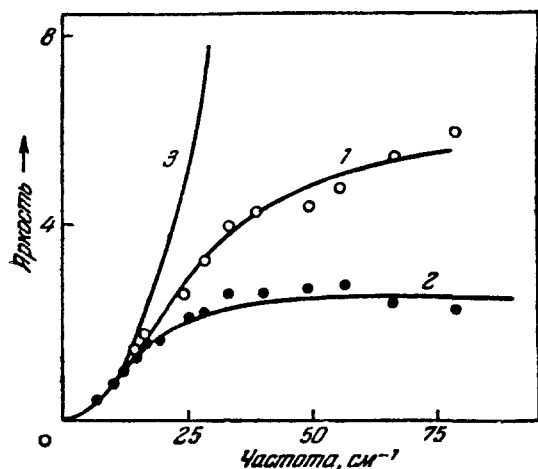


Рис. 22. Зависимость поверхностной яркости плазмы, полученной на установке ZETA (Харуэлл), от частоты ²⁴.

Яркость измерена в $\text{вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{стер}^{-1} \cdot \text{см} \cdot 10^5$. Кривая 1 получена при давлении дейтерия $6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., кривая 2 — при $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., 3 — кривая яркости черного тела при $T = 10^5^\circ \text{ K}$.

с получением высоких температур для управляемой термоядерной реакции. Плазма представляет интерес также для астрофизиков и занимающихся атмосферной физикой, так как громадное количество вещества в космосе и верхней атмосфере находится в виде плазмы. Лабораторную плазму обычно создают, разряжая большую емкость, чтобы получить чрезвычайно большой ток через газ, и поэтому она имеет малое время жизни. Для того чтобы определить условия внутри плазмы, используется разнообразная экспериментальная техника и методы; в последнее время к ним со значительным успехом прибавились измерения излучения плазмы в далекой инфракрасной области ²⁴.

На рис. 22 показано изменение кажущейся поверхностной яркости плазмы на установке ZETA в Харуэлле*), измеренной на единицу полосы частот в далекой инфракрасной области спектра для двух давлений газа. Можно проследить два режима излучения плазмы. На низкочастотном конце спектра яркость плазмы хорошо совпадает с яркостью черного тела с температурой, которую можно получить из кривых (около 10^5° K). В высокочастотной части спектра средняя яркость не зависит от частоты и лежит значительно ниже кривой яркости черного тела. Это показывает,

предположение, необходимы дальнейшие измерения на частотах между 100 и 200 см^{-1} . Временная трудность в проведении этих измерений состоит в отыскании материалов для окон, способных выдерживать давление 100 атм; толстый кварц непрозрачен выше 100 см^{-1} .

8. Излучение высокотемпературной плазмы

Физика высокотемпературной плазмы, т. е. газов, нагретых до такой степени, что они почти полностью ионизованы в результате кинетических столкновений, быстро развилась в последние несколько лет. Это — часть исследований, связанных

что плазма толщиной 50 см полупрозрачна для этих частот и поэтому не излучает как черное тело. Яркость этого участка кривых можно использовать для измерения электронной плотности в плазме, которая, конечно, меняется с давлением. Поэтому из измерений на одном спектрометре могут быть определены два важных параметра плазмы — ее электронная температура и электронная плотность.

С использованием чрезвычайно малоинерционного приемника из сурьмянистого индия, описанного выше, была получена более детальная информация о плазменном разряде. Для частот далекой инфракрасной области, лежащих в районе, где плазма полупрозрачна, можно получить быстрые и резкие изменения яркости в течение импульса, даже если общая продолжительность импульса — одна миллисекунда.

По мере продолжения и расширения плазменных исследований и технологии спектрометрии в далекой инфракрасной области, по-видимому, будет иметь важное приложение.

9. Излучение Солнца и Луны

Эффективная температура тела может быть получена измерением интенсивности излучаемой им радиации в полосу с центром на определенной частоте и приравниванием этой интенсивности теоретической интенсивности черного тела для той же самой ширины полосы и частоты. Это было сделано для Солнца, с использованием видимого спектра, с одной стороны, и микроволновой и радио, с другой. В этих двух случаях наблюдается большое различие в измеренной эффективной температуре: она равна 10^6 °K для длины волны 5 м и около 5800°K для видимых длин волн. Кажущийся диаметр Солнца, измеренный по изображению в радиоволнах, в несколько раз больше, чем тот, который получается для волн видимого участка спектра. Оба эффекта связаны с тем фактом, что нагретые ионизованные газы, окружающие Солнце, могут быть непрозрачными или полупрозрачными в зависимости от рассматриваемой частоты (сравните с поведением плазмы, описанным в предыдущем разделе). Дальнейшие измерения изменений яркости и размера Солнца с частотой помогли бы изучению солнечной короны и хромосферы, но наблюдения осложняются тем фактом, что водяной пар делает атмосферу непрозрачной для большей части инфракрасной и далекой инфракрасной областей спектра. Однако она не совсем непрозрачна для длины волны около 1 мм, и делаются попытки измерить яркость Солнца в этом участке спектра (Синтон²⁶, проф. Джонс и доктор Бастин из Колледжа королевы Мэри, которым я признателен за еще неопубликованную информацию). Когда изображение Солнца, полученное с помощью большого зеркала, проходит через окошко приемника

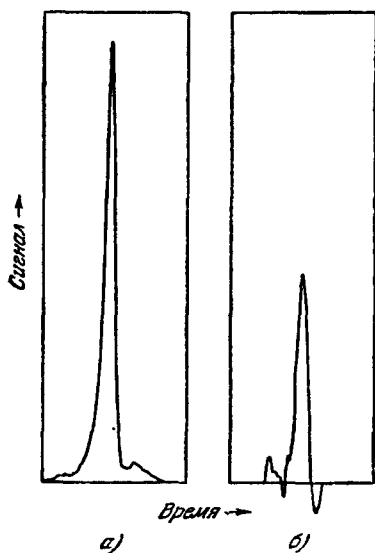


Рис. 23. Сигнал от приемника, когда изображение Солнца (а) и Луны (б) проходит по нему.

Данные Бастина, Райта, Гира (Колледж королевы Мэри). Радиация собиралась с помощью рефлектора диаметром 4 фута; приемник закрывался фильтром, пропускающим только длины волн больше чем приблизительно 0,5 мм (усиление, как показывает уровень шумов, было различным для а) и б)).

далекой инфракрасной области спектра, получается отчетливый сигнал, подобный показанному на рис. 23.

Для получения дальнейшей информации необходимо учесть влияние атмосферы в этом участке спектра, но даже сама возможность получения такого отчетливого сигнала обещает большое число интересных астрофизических исследований.

Возможно, более удивительным является то, что теми же методами наблюдалось излучение в области длин волн 1 мм и от Луны. Сигналы, полученные ночью, показаны на рис. 23.

В дневное время излучение Луны может также отчетливо приниматься, и ее температура может быть непосредственно сравнена с солнечной.

Между фазами Луны и связанным с этим изменением в эффективной температуре наблюдается временное запаздывание, что согласуется с подобными микроволновыми измерениями, но не согласуется с измерениями в инфракрасной области; там временного запаздывания нет. Это наблюдение представляет собой тепловой эксперимент с Луной в качестве образца и Солнцем в качестве перемежающегося нагревателя!

10. Дальнейшие перспективы

В настоящее время несколько лабораторий проводят исследования явлений, не относящихся к разряду тех, о которых упоминалось выше. Среди них: изучение сегнетоэлектрических кристаллов, колебаний водородной связи*), простых дипольных твердых тел, таких, как HCl, и больших металлоорганических молекул. Таким образом, демонстрируется широкое разнообразие спектроскопических исследований в далекой инфракрасной области, и это тем более примечательно, так как работа производилась главным образом с техникой, которая редко дает разрешение выше чем 100, а чаще и много меньше. Каждый вид описанных выше спектральных исследований является изучением простой системы, представляющей большую категорию, и поэтому несомненно, что субмиллиметровая спектроскопия будет чрезвычайно развиваться, особенно с улучшением техники.

Интересно поставить вопрос, имеется ли какой-либо тип явлений, характерных для далекой инфракрасной области спектра. Мы должны рассмотреть, конечно, ситуацию, в которой возбужденные состояния системы лежат в пределах $h\nu$ от основного состояния, где величина $h\nu$ эквивалентна температурам, лежащим между несколькими единицами и несколькими сотнями $^{\circ}\text{K}$ (положив $h\nu \approx kT$). Это — область температур, охватывающая кооперативные или коллективные явления в твердом теле.

Многие сверхпроводники имеют температуры перехода в несколько $^{\circ}\text{K}$, температуры Дебая обычно составляют сотню $^{\circ}\text{K}$ или около этого, температуры Кюри и Нееля для всех видов магнитного упорядочения лежат внутри этой области. Можно предвидеть поэтому, что изучение крупномасштабных коллективных или кооперативных явлений будет играть выдающуюся роль, и оно уже показало свою плодотворность при исследовании длинноволновых оптических колебаний ионных решеток, крутильных колебаний длинных молекулярных цепей, прецессий антиферромагнитных подрешеток и коррелированных движений сверхпроводящих электронов.

*) Интересная работа по исследованию колебаний водородной связи в далекой инфракрасной области была выполнена А. Е. Станевичем и Н. Г. Ярославским (ДАН СССР 137, 60 (1961)).

IV. ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНИКИ

Техника, используемая до настоящего времени в далекой инфракрасной области и описанная в начале статьи, заимствована из обычной инфракрасной и микроволновой методик. Дифракционная решетка шириной d см не может разрешить спектральные линии, если они разделены менее чем на $1/d$ см⁻¹, даже при идеальных условиях. Поэтому 10-см решетка ограничивает получаемое разрешение при однократном отражении до значения не лучше чем 10^2 для частоты 10 см⁻¹ и 10^3 для 100 см⁻¹. Недостаток энергии излучения от используемых в настоящее время источников не позволяет достигнуть даже этих значений. Интерферометрия обещает увеличить частотное разрешение выше предела решетки, но практически малая интенсивность источников приводит обычно к выигрышу в частотном разрешении только ценой измерений с меньшими интенсивностями. Поэтому имеется реальная потребность в более интенсивных и предпочтительно монохроматических источниках. Если бы можно было осуществить генератор типа используемых в микроволновой области, работающий на субмиллиметровых волнах, проблема была бы уменьшена, но пока микроволновые методы используются таким образом, что излучение от обычного микроволнового клистрона пропускается через специальные умножители частоты, при этом мощность в субмиллиметровых гармониках много меньше, чем в основной микроволновой. Главная экспериментальная трудность в развитии источников клистронного типа для прямой генерации на субмиллиметровых волнах состоит в том, что для создания колебаний в резонансной полости радиолампы потребовался бы пучок электронов с чрезвычайно высокой плотностью тока. Потери, которые имеют место в диэлектрических и металлических материалах, используемых в конструкции ламп, возрастают с частотой и должны компенсироваться большей передачей энергии от электронов полю полости. Вторая, более важная причина, требующая высоких плотностей тока для получения высоких частот, состоит в том, что объем, через который электроны могут передавать энергию пучку, пропорционален грубо λ^3 , так как объем полости низких типов колебаний сам изменяется таким же образом. Чтобы обеспечить достаточно высокие плотности тока, необходимые при возбуждении субмиллиметровых колебаний, нужно решить чрезвычайно трудные проблемы, связанные с конструкцией эмиттера и фокусирующего устройства и с обеспечением необходимого охлаждения. Интересно посмотреть, как близко можно подойти к теоретическому пределу, если отбросить эти практические ограничения. С первого взгляда могло бы показаться, что для поддержания когерентных колебаний необходимо было бы только передавать достаточную мощность из пучка, чтобы превысить мощность теплового шума в полости. Это означало бы, что число фотонов в каждом типе колебания полости должно превышать $kT/h\nu$. В субмиллиметровой области $kT/h\nu$ лежит между 2 и 20 при комнатной температуре. Однако на этих высоких частотах необходимым условием являются значительно более высокие требования. Если N — число фотонов в «поле» колебания полости, то фаза колебания имеет неопределенность $\Delta\phi = 2\pi/N$ (принцип Гейзенберга). Поэтому потребуется тысяча фотонов, если фаза должна быть определена с точностью до $1/3$ градуса, и это не является повышенным требованием для фазы, если осциллятор должен быть существенно когерентным. Для получения 1000 фотонов в каком-либо колебании полости потребовались бы плотности тока по крайней мере порядка 10^3 а·м⁻² для субмиллиметрового клистрона. Плотности тока для электронов, фокусируемых через маленький цилиндр, ограничиваются их взаимным электростатическим отталкиванием. Для

цилиндров длиной λ и диаметром $\lambda/10$ (являющихся объемами взаимодействия резонансной полости) электроны с энергиями около 1 кэВ дают максимальные плотности тока порядка $10^4 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$ для субмиллиметровых волн. При сравнении этих двух величин плотности тока нужно подчеркнуть, что последняя относится к пиковым значениям тока в стянутом пучке, тогда как первая — к много меньшей переменной компоненте, которая имеет ту же частоту, что и требуемое колебание. Кроме того, эти две величины являются п р е д е л ь н ы м и, если пренебречь многими трудностями в конструкции. Поэтому ясно, что эта основная проблема затруднила бы поддержание субмиллиметровых колебаний в полости электронным пучком, даже если бы практические ограничения были в значительной мере преодолены — и даже если бы от источника не отбиралось бы никакой мощности!

Однако не следует исключать устройства с электронными пучками другого рода. Методы бегущей волны или специальные высокочастотные резонаторы высоких типов колебаний увеличивают объем, в котором происходит взаимодействие между электронами и полем; кроме того, использование релятивистских электронов приводит к увеличению расстояния, в пределах которого электрон должен пройти над структурой, с которой он должен взаимодействовать. Коулманом с сотрудниками проводится большая работа по использованию пучков релятивистских электронов путем преобразования их кинетической энергии в электромагнитное излучение на длинах волн в несколько мм . Например, электрон, скользящий вдоль поверхности диэлектрической среды, будет испускать черенковское излучение, если его скорость превышает скорость электромагнитных волн в среде и при условии, что он находится от поверхности на расстоянии около $\lambda/5$ или меньше. Таким образом, поскольку речь идет о черенковском излучении длины волны λ , электрон ведет себя так, как если бы он двигался внутри среды. Таким путем генерировалась радиация с длиной волны 8 мм ; взаимодействие между электронами и диэлектриком увеличивалось помещением диэлектрика между зеркалами резонатора Фабри — Перо, т. е. в полость высоких типов колебаний²⁷. Есть надежда, что такого рода методы можно полностью перенести и на субмиллиметровый диапазон.

В настоящее время, когда принципы микроволновых мазеров успешно применены для видимых частот, ясно, что нет причины, по которой были бы невозможны субмиллиметровые мазеры, хотя здесь могут быть особые трудности и ограничения. Конструкции субмиллиметровых газовых мазеров того же типа, что и $1,3\text{-см}$ аммиачный мазер, но с использованием вращательных, а не инверсионных переходов, описаны в нескольких работах, но пока нет сведений об их успешной работе. По аналогии с минимумом начального тока для клистрона здесь имеется минимум плотности молекулярного пучка, который должен быть превышен, чтобы мазер мог генерировать. Но, кажется, здесь не будет длительных затруднений в способе получения необходимых значений плотности или в возбуждении резонатора Фабри — Перо (высоких типов колебаний). Так как частота колебания определяется молекулами, оно может быть чрезвычайно монохроматичным — значительно более монохроматичным, чем это обеспечивает Q -фактор резонатора. Если проводить аналогию с устройствами, использующими электронный пучок, то этот пучок должен был бы быть настолько чисто синусоидальным в своем группировании, что едва ли можно было надеяться получить его таким на практике. Однако с некоторой точки зрения такая высокая степень постоянства частоты является серьезным недостатком, так как было бы трудно варьировать частоту молекулярного мазера в пределах полезного диапазона для целей спектроско-

пии. Более широкие полосы частот получаются в микроволновой области с мазерами на твердом теле, и имеются также расщепленные (под влиянием поля в кристалле и обменных взаимодействий) уровни в субмиллиметровой области спектра, которые могут быть использованы для создания высокочастотных мазеров. Однако использование твердого тела в субмиллиметровой области может быть осложнено взаимодействиями примесных ионов с колебаниями решетки, частоты которых лежат преимущественно в далекой инфракрасной области. Возможность создания мазеров для далекой инфракрасной области является многообещающей перспективой, но кажется маловероятным, что такие устройства будут удобными источниками для широкополосной спектроскопии в недалеком будущем.

Другой возможностью, которая в настоящее время обсуждается, является смешение излучений от двух лазеров. Лазеры, использующие стимулированное излучение, генерируют чрезвычайно монохроматические световые волны в пучках с таким малым расхождением, что их энергия может быть сфокусирована хорошей линзой в чрезвычайно малый объем; при этом амплитуда напряженности электрического поля световой волны становится так велика, что большинство диэлектрических сред будет заметно нелинейным. Действительно, недавно были получены гармоники светового луча, фокусируя излучение лазера на маленький кусочек кварца. С нелинейными диэлектрическими элементами излучения двух таких источников могут быть в принципе смешаны с целью получения компоненты, имеющей частоту, равную разности частот излучений этих двух источников. Эта возможность никоим образом не является отдаленной; с умарная частота двух лазеров уже была получена (например, Басс²⁸). Изменением частоты одного из лазеров на относительно небольшие величины можно

перекрыть широкий диапазон в далекой инфракрасной области спектра.

Горди подчеркнул все же, что его метод, заключающийся в генерации гармоник с использованием выпрямителя и выхода с микроволнового клистрона, не должен рассматриваться как временный. Важно делать различие между свойствами, которые требуются для хорошего источника в спектроскопии, и источника, используемого для связи, навигации или метрологии — возможные приложения, которые здесь не рассматривались. Гармоники клистрона имеют высокую монохроматичность основной частоты, а с 5%-ной подстройкой для микроволнового (8 мм) источника, может быть перекрыт непрерывный спектр на частотах выше 10-й гармоники. Мощности на выходе свыше 10 *вт* редко необходимы для спектроскопии и часто были бы бесполезны. Мощности в высоких гармониках, полученных от кристаллического выпрямителя с «усом», слишком малы для спектральных исследований, и это отчасти обусловлено тем

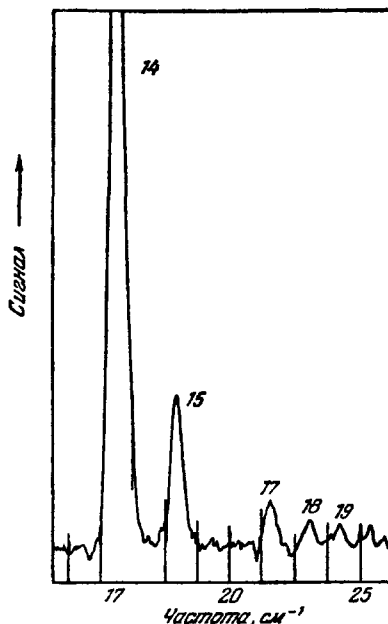


Рис. 24. Гармоники (от 14-й до 19-й), полученные от дугового генератора Фрума (Национальные физические лаборатории) с основной мощностью на длине волны 8,6 мм.

Гармоники были записаны с помощью монохроматора с решеткой Кнаппом и Мартином (Колледж королевы Мэри).

фактом, что обычно на кристаллический выпрямитель можно подать лишь немного больше 100 *вт* на основной частоте, чтобы избежать его повреждения. Поэтому представляют большой интерес опыты Фрума по получению высоких гармоник с использованием выпрямляющего действия дугового разряда²⁹, так как к такому выпрямителю можно приложить по крайней мере 20 *вт* на основной частоте. Результаты исследования выхода гармоник от генератора Фрума с использованием спектрометра с дифракционной решеткой приведены на рис. 24. Можно видеть 20-ю гармонику с длиной волны 0,43 *м.м.* В качестве приемника использовался инфракрасный приемник Голея (Unicam Instruments, Cambridge). Полученные гармоники имеют такую же малую спектральную ширину, как и основная частота клистрона, и дают с простым интерферометром чрезвычайно резкие линии. Показанные на рис. 24 максимумы имеют ширины, которые обусловлены дифракционной решеткой, а не самой гармоникой. Хотя мощности в этих гармониках было бы достаточно для спектроскопических исследований с приемником Голея, скажем, до 15-й гармоники и, возможно, даже выше 20-й с одним из приемников, работающих при температуре жидкого гелия, преобразовательная эффективность генератора гармоник все еще низка. Совершенное выпрямление дало бы возможность получить мощность на два порядка больше, чем та, которая до сих пор получена на высоких гармониках. Поэтому имеются ясные перспективы, что с устройством, которое сможет принимать большую энергию на основной частоте, будет доступно получение в будущем значительно больших мощностей на субмиллиметровых частотах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. Bloor, T. J. Dean, G. O. Jones, D. H. Martin, P. A. Mawer and C. H. Perry, Proc. Roy. Soc. A260, 510 (1961).
2. J. E. Golay and H. A. Zahl, Rev. Sci. Instr. 17, 511 (1946).
3. D. H. Martin and D. Bloor, Cryogenics 1, 100 (1961).
4. P. L. Richards and M. Tinkham, Phys. Rev. 119, 575 (1960).
5. E. H. Putley, Proc. Phys. Soc. 176, 802 (1960).
6. H. A. Gebbie, J. phys. et radium 19, 230 (1958).
7. D. G. Burkhard and D. M. Dennison, J. Mol. Spectroscopy 3, 299 (1959).
8. C. A. Burrus and W. Gordy, Phys. Rev. 93, 897 (1954).
9. W. Gordy and M. J. Cowan, Phys. Rev. 104, 551 (1956).
10. B. Szigeti, Proc. Roy. Soc. A252, 217 (1959).
11. G. O. Jones, D. H. Martin, P. A. Mawer and C. H. Perry, Proc. Roy. Soc. A261, 10 (1961).
12. L. Genzel, H. Happ, R. Weber, Z. Phys. 154, 13 (1959).
13. R. E. Glover, III, and M. Tinkham, Phys. Rev. 108, 243 (1957).
14. S. B. Field and D. H. Martin, Proc. Phys. Soc. 78, 625 (1961).
15. B. Szigeti, Proc. Roy. Soc. A264, 212 (1961).
16. D. E. Palik, G. S. Picus, S. Teitler and R. F. Wallis, Phys. Rev. 122, 475 (1961).
17. R. C. Ohlmann and M. Tinkham, Phys. Rev. 123, 425 (1961).
18. D. Bloor and D. H. Martin, Proc. Phys. Soc. 78, 774 (1961).
19. F. Keffer, A. J. Sievers and M. Tinkham, J. Appl. Phys., Suppl. 32, 658 (1961).
20. K. Kondon, J. Phys. Soc. Japan 15, 1970 (1960).
21. F. M. Johnson and A. H. Nethercot, Phys. Rev. 114, 705 (1959).
22. M. Tinkham, J. Appl. Phys. 33, 1248 (1962).
23. R. Heastie and D. H. Martin, Canad. J. Phys. 40, 122 (1962).
24. V. Roberts, G. N. Harding, M. F. Kimmit, J. H. Ludlow, P. Porteous and A. C. Prior, Proc. Phys. Soc. 77, 1069 (1961).
25. Z. J. Kiss, H. P. Gush and H. L. Welsh, Canad. J. Phys. 37, 362 (1959).
26. R. Sinton, J. Opt. Soc. Amer. 45, 975 (1955).
27. M. D. Sirbis, R. J. Strain and W. E. Kunz, J. Appl. Phys. 32, 2055 (1961).
28. M. Bass, Phys. Rev. Letts. 7, 412 (1962).
29. K. D. Froome, Nature 193, 1169 (1962).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА *)

30. International Symposium on Far Infrared Spectroscopy. Cincinnati, Ohio, August 21—24, 1962 (Abstracts of Papers); *Spectrochimica Acta* **19**, 389 (1963).
31. A. Hadni, *Spectrochimica Acta* **19**, 793 (1963).

К разделу II

32. C. C. Helms, H. W. Jones, A. J. Russo and E. H. Siegler, Jr., *Spectrochimica Acta* **19**, 819 (1963).
33. V. J. Saunders, *Contemporary Physics* **4**, 65 (1962).
34. A. Mitsuishi, Y. Yamada and H. Yoshinaga, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, 14 (1962).
35. Y. Yamada, A. Mitsuishi and H. Yoshinaga, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, 17 (1962).
36. K. F. Renk and L. Genzel, *Appl. Optics* **1**, 643 (1962).
37. R. A. Möller and R. V. McKnight, *J. Opt. Soc. Amer.* **53**, 760 (1963).

К разделу III, 2

38. H. Happ, H. W. Hofmann, E. Lux und G. Seger, *Z. Phys.* **166**, 510 (1962).
39. G. Seger und L. Genzel, *Z. Phys.* **169**, 66 (1962).

К разделу III, 4

40. W. G. Fateley and F. A. Miller, *Spectrochimica Acta* **17**, 857 (1961); **18**, 977 (1962); **19**, 611 (1963).

К разделу III, 5

41. D. E. Palik, J. R. Stevenson and R. F. Wallis, *Phys. Rev.* **124**, 701 (1961).

К разделу III, 6

42. A. J. Sievers, III, and M. Tinkham, *J. Appl. Phys.* **34**, 1235 (1963).
43. P. L. Richards, *J. Appl. Phys.* **34**, 1237 (1963).
44. H. Kamimura and Y. Tanabe, *J. Appl. Phys.* **34**, 1239 (1963).

К разделу III, 10

45. W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth, *Phys. Rev.* **126**, 1710 (1962).
46. R. C. Miller and W. G. Spitzer, *Phys. Rev.* **129**, 94 (1963).
47. A. S. Barker, Jr., and M. Tinkham, *J. Chem. Phys.* **38**, 2257 (1963).
48. D. H. Martin and C. D. Stone, *Phys. Letts.* **5**, 26 (1963).
49. А. Е. Станевич, Опт. и спектроскопия. Сборник статей, II, 205 (1963).
50. H. A. Gebbie and H. W. B. Stone, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 309 (1963); **82**, 543 (1963).

*) Добавлена переводчиками.

