

УДК 535.343.4+535-14+544.17

ПРЕЦИЗИОННЫЙ СУБДОПЛЕРОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР МИЛЛИМЕТРОВОГО И СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНОВ ДЛИН ВОЛН НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПРОВАЛА ЛЭМБА

Г. Ю. Голубятников¹, С. П. Белов¹, И. И. Леонов¹, А. Ф. Андриянов¹, И. И. Зинченко¹,
А. В. Лапинов¹, В. Н. Марков¹, А. П. Шкаев¹, А. Гварнери²

¹ Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

² Университет им. Кристиана-Альбрехта, г. Киль, Германия

В работе описан прецизионный субдоплеровский спектрометр миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн с лампой обратной волны в качестве источника излучения. Используется эффект нелинейного насыщения спектральных переходов (метод провала Лэмба). Обсуждается разрешение спектрометра (примерно $5 \div 10$ кГц) и точность измерений абсолютных частот (порядка 1 кГц) молекулярных переходов в диапазоне частот ниже 0,5 ТГц. Спектрометр предназначен для получения точных экспериментальных данных в радиоастрономии и молекулярной спектроскопии, в частности, в работах по поиску вариации отношения массы протона к массе электрона в зависимости от времени и места во Вселенной. Приведены частотные записи провалов Лэмба на спектральных линиях молекул CO, OCS, H₂O, результаты измерения центральных частот ряда переходов и сравнение с результатами других работ. Высокая точность измерений позволяет использовать частоты молекулярных переходов в качестве вторичных стандартов частоты.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует необходимость получать прецизионные частоты молекулярных переходов и изучать их сверхтонкую структуру для использования в наземной и космической радиоастрономии, а также в фундаментальных астрофизических и спектроскопических исследованиях [1, 2].

Относительно простой метод нелинейной когерентной спектроскопии, основанный на эффекте насыщения линии (метод провала Лэмба [3–5]), обладает рядом достоинств и позволяет при комнатной температуре получить узкий нелинейный резонанс внутри доплеровского контура спектральной линии и измерить её частоту с высокой точностью в широком диапазоне частот. Провал Лэмба обычно более чем на порядок уже, чем доплеровская ширина линии в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах, что позволяет существенно повысить точность измерения центральной частоты линии. Кроме того, данный метод в ряде случаев позволяет также измерять неразрешённую из-за доплеровского уширения в обычном спектрометре сверхтонкую структуру линий, обусловленную квадрупольным, спин-вращательным и спин-спиновым взаимодействиями.

Одними из первых были измерения методом провала Лэмба в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах в резонаторных спектрометрах для линии молекулы OCS с шириной порядка 1 кГц [6] вблизи частоты 36 ГГц и для линии воды H₂O на частоте 183 ГГц [7]. Позднее, благодаря прецизионным лабораторным измерениям с использованием метода провала Лэмба, были созданы точные вторичные стандарты частоты для радиоастрономических измерений на основе атласа частот вращательных переходов молекул ¹²C¹⁶O [8], ¹²C¹⁸O [9], OCS [10], HNCO [11], H₂O [12] в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах.

Несмотря на достоинства метода, нелинейный характер поглощения и невозможность визуализации распределения поля электромагнитного пучка, т. е. недостаточно хорошей воспроизводимости условий записи спектральных линий поглощения, а также ряд других факторов,

рассмотренных ниже, не привели к широкому использованию данного метода в лабораторных исследованиях.

В Институте прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород) создан широкодиапазонный безрезонаторный спектрометр миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, обеспечивающий получение методом провала Лэмба узких нелинейных резонансов с минимальной шириной до $5 \div 10$ кГц внутри доплеровского контура линий поглощения вращательных переходов молекул и измерение их частот с абсолютной точностью лучше 1 кГц.

В работе описаны спектрометр и принцип его действия и рассмотрены факторы, ограничивающие точность измерения центра линии, спектральное разрешение и чувствительность спектрометра. Приведены примеры измеренных спектральных линий переходов молекул CO, OCS, N₂¹⁶O.

1. ОПИСАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА

Спектрометр работает следующим образом. Исследуемый газ (или смесь газов) инжектируется до нужного давления $10^{-4} \div 10^{-1}$ торр в предварительно откачанную до 10^{-6} торр ячейку спектрометра. Давление газа измеряется прецизионными мембранными датчиками «MKS Baratron» (модели «120AA», «626B»). Ячейка спектрометра представляет собой трубу с длиной 2 м и диаметром 113 мм, сделанную из нержавеющей стали, внутренняя поверхность ячейки отполирована. Оптические вакуумные окна изготовлены из полиэтилена высокой плотности и имеют конусообразную форму с целью уменьшения амплитуды стоячей волны между ними.

Сформированный рупорной антенной и линзой пучок линейно поляризованного излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов проходит через ячейку с газом (рис. 1), отражается с поворотом плоскости поляризации на 90° и после обратного прохождения через ячейку направляется проволочным поляризатором на низкотемпературный ($T = 4,2$ К) болометр или полупроводниковый детектор. По мере прохождения излучения через поглощающий слой газа с толщиной L интенсивность излучения уменьшается по экспоненциальному закону $I(\nu) = I_\nu \times \exp[-\alpha(\nu)L]$, где I_ν — интенсивность падающего излучения, $\alpha(\nu)$ — коэффициент поглощения в газе на частоте ν (закон Бугера—Ламберта—Бера). Зависимость профиля спектральной линии $\alpha(\nu)$ от частоты излучения определяется как столкновениями поглощающих молекул (профиль Лоренца), так и их тепловым движением (профиль Доплера), а в нелинейном случае также мощностью излучения. В субдоплеровском режиме при насыщении населённостей уровней молекулярного перехода встречными волнами на вершине доплеровского контура линии образуется узкий провал — провал Лэмба, ширина и глубина которого зависят от давления газа в ячейке, плотности потока энергии, соотношения интенсивностей встречных волн [13] и спектра излучения. Частотный профиль провала Лэмба в общем случае может иметь достаточно сложную форму и нелинейную зависимость от давления газа и мощности излучения [14]. В данной работе задача определения частотного профиля линии поглощения не рассматривается.

В качестве источника когерентного перестраиваемого излучения миллиметрового диапазона $75 \div 110$ ГГц в спектрометре используется синтезатор частот «PTS-6400» (рабочий диапазон $10 \div 6400$ МГц) совместно с активной цепочкой умножения частоты выходного сигнала на 18 (усилитель-умножитель с коэффициентом умножения 3, усилитель-умножитель с коэффициентом 2, умножитель с коэффициентом 3), производство ОАО ФНПЦ НИИПИ «Кварц» им. А. П. Горшкова.

Поскольку современные наземные радиотелескопы могут работать в окнах прозрачности атмосферы на частотах вплоть до 1,5 ТГц [15], то для обеспечения радиоастрономических исследований точными лабораторными измерениями частот линий различных молекул нами использу-

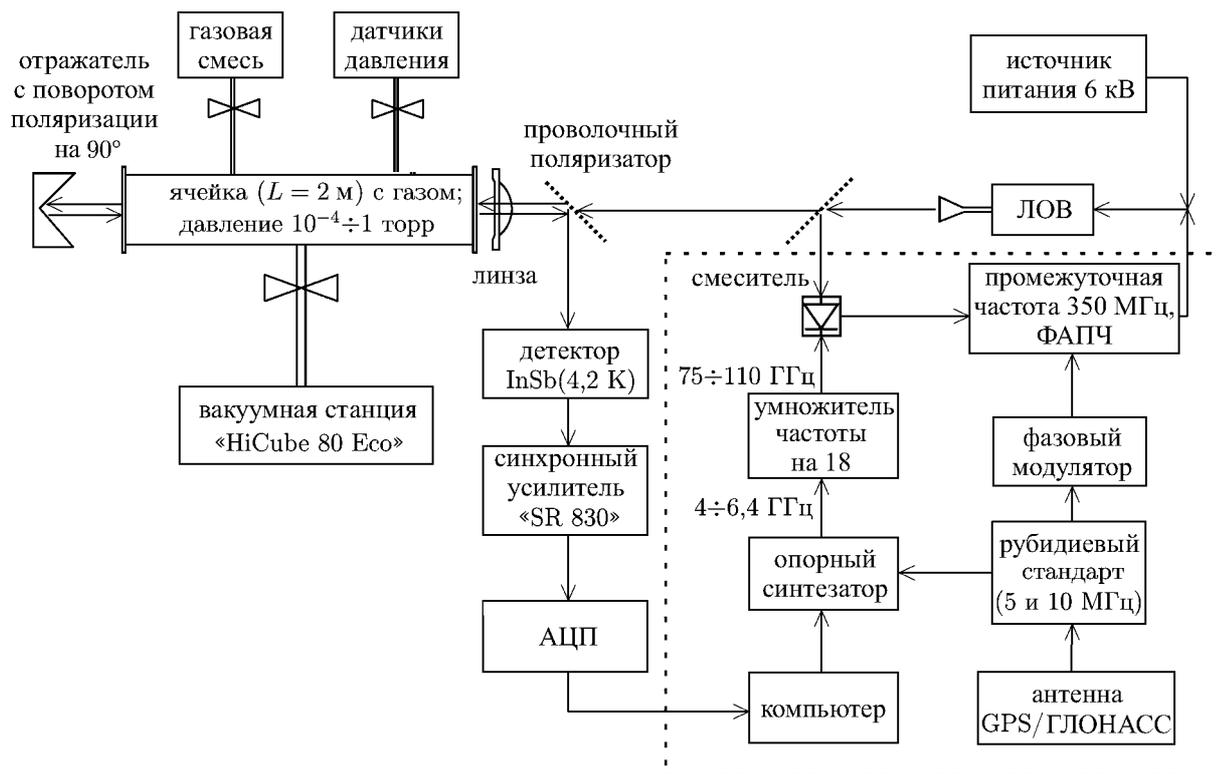


Рис. 1. Блок-схема субдольеровского широкодиапазонного безрезонаторного спектрометра миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн с насыщением молекулярного поглощения (провалом Лэмба) с системой фазовой стабилизации источника (ЛОВ). Пунктиром выделена система фазовой автоподстройки частоты и управления частотой ЛОВ

ются лампы обратной волны (ЛОВ) производства ФГУП НПП «Исток», перекрывающие частотный диапазон до 1 400 ГГц [16]. Применяются как пакетированные ЛОВ (встроенные в магнит), так и лампы, для которых необходимо внешнее магнитное поле. Для непакетированных ЛОВ в спектрометре используется электромагнит или постоянные магниты с индукцией поля до 1,2 Тл. Магниты и высоковольтные источники питания для ЛОВ (выходное напряжение до 6 кВ, ток до 50 мА) изготавливались на собственном производстве (ИПФ РАН).

Сигнал от спектральной линии поглощения обычно получают модуляционным методом с последующей демодуляцией сигнала с детектора излучения с помощью синхронного усилителя («SR830» [17]). Для измерения абсолютных значений коэффициента поглощения и однородного уширения давлением применяется амплитудная модуляция, обеспечиваемая механическим прерывателем; фазовая модуляция используется обычно в задачах точного определения центров линий методом провала Лэмба для повышения отношения сигнал/шум, увеличения спектрального разрешения и уменьшения влияния интерференции сигнала с неконтролируемым излучением, попадающим на детектор. Фазовый модулятор, аналогичный [18] (производство ИПФ РАН), обеспечивает непосредственную модуляцию сигналов рубидиевого стандарта с частотами 5 и 10 МГц («GPS-12RG», «СЧВ-74»), являющегося задающим опорным генератором для синтезатора частоты.

На рис. 1 представлена блок-схема спектрометра с системой фазовой стабилизации ЛОВ. Когерентность сигнала излучения ЛОВ обеспечивается системой фазовой автоподстройки частоты ЛОВ (производство ИПФ РАН, см. [19] и цитируемую там литературу) по гармоникам частоты выходного сигнала умножительной цепочки опорного синтезатора «PTS-6400». Частота выходя-

щего излучения ЛОВ, её абсолютная точность и стабильность зависят от точности и стабильности рубидиевого стандарта частоты. Паспортные значения долговременной стабильности частоты стандарта заявлены как $\Delta\nu/\nu \approx (1\div 3) \cdot 10^{-12}$, однако его кратковременная стабильность за несколько минут (характерное время измерения линии) хуже и составила $(2\div 5) \cdot 10^{-10}$ по нашим измерениям взаимной нестабильности разных рубидиевых стандартов. Фазовый модулятор с частотой 35 МГц [18] позволял модулировать частоту излучения ЛОВ внутри кольца фазовой автоподстройки частоты.

Выходной сигнал синтезатора «PTS-6400» формируется системой прямого цифрового синтеза частоты (DDS), которая обеспечивает быструю перестройку частоты излучения с сохранением фазы. Однако этот сигнал имеет довольно широкий спектральный «пьедестал» (ширина примерно 1 ГГц), а также слабые паразитные субгармоники основной частоты. После цепочки умножения частоты и смесителя, используемого для стабилизации ЛОВ, уровень паразитных сигналов увеличивается, что существенно ухудшает работу системы фазовой автоподстройки частоты. В связи с этим в спектрометре проводится дополнительная фильтрация выходного сигнала синтезатора «PTS-6400» с помощью перестраиваемого полосового ферритового фильтра «ФФЛК2-17» (производство ООО «НПО «Завод Магнетон»), полоса пропускания которого составляет 12÷60 МГц.

Измерения показали, что чувствительность по коэффициенту поглощения спектрометра с

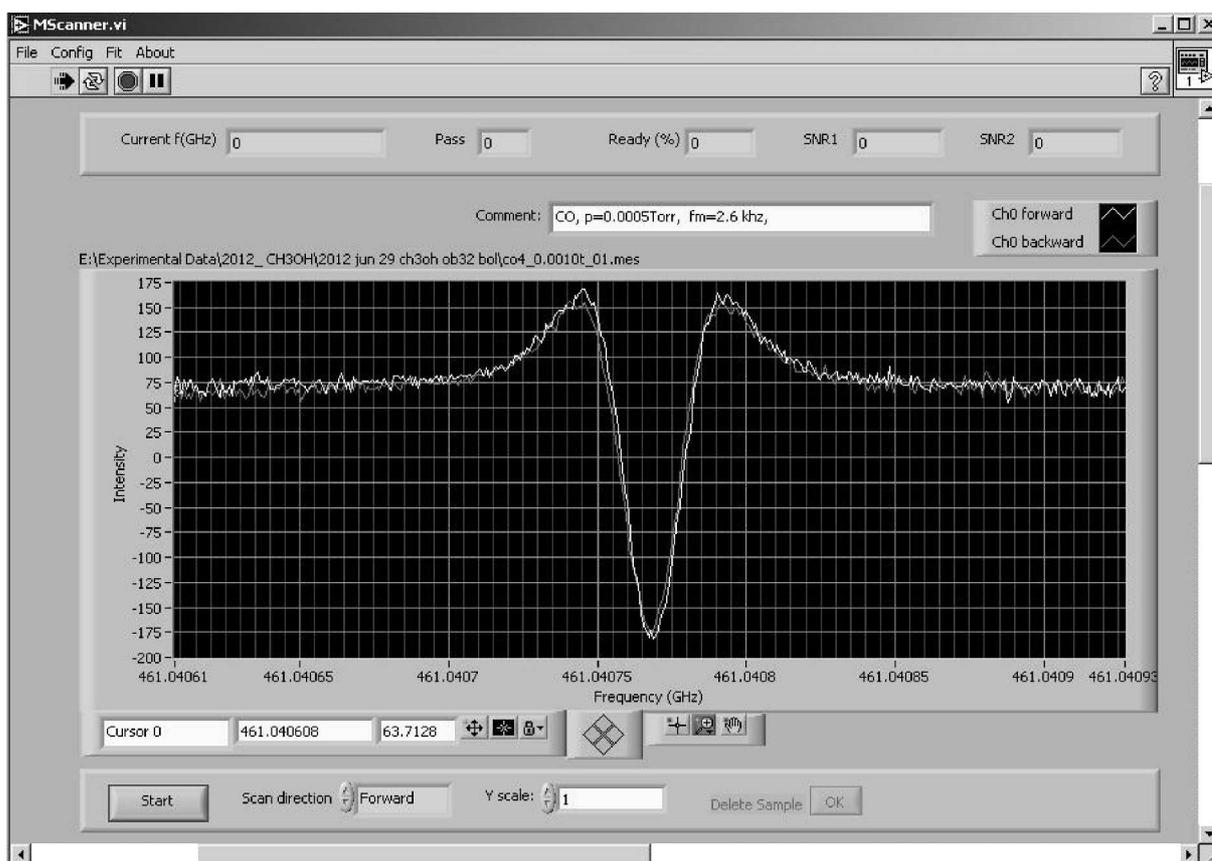


Рис. 2. Провал Лэмба для вращательного перехода $J = 4 \leftarrow 3$ молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, записанный при перестройке частоты вверх и вниз (интерфейс программы «LabView»). Усреднённая частота центра линии равна 461 040,768 8 МГц. Сдвиг кривых по частоте обусловлен ненулевым временем усреднения приёмной системы спектрометра

InSb-боллометр на горячих электронах при $T = 4,2$ К (производство компании «QMC», модель «QFI/2») была порядка 10^{-8} см⁻¹, а с приёмником на основе диода с барьером Шоттки при комнатной температуре в миллиметровом диапазоне — 10^{-7} см⁻¹. С ростом частоты излучения чувствительность приёмника на диоде с барьером Шоттки сильно ухудшалась. Измерения чувствительности спектрометра проводились с использованием изотопологов монооксида углерода ¹²C¹⁶O, ¹³C¹⁶O, ¹²C¹⁷O и ¹³C¹⁸O в естественной концентрации.

Перестройка частоты синтезатора «PTS-6400» и оцифровка сигнала от спектральных линий газа с приёмника излучения проводится с помощью компьютера с использованием карты связи (GPIB) и платы сбора данных производства «National Instruments». Графическая программа управления и сбора данных написана в среде «LabView». На рис. 2 приведён графический интерфейс программы «LabView» и пример записи линии CO $J = 4 \leftarrow 3$.

2. ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

На рис. 3 приведена запись провала Лэмба для вращательного перехода $J = 9 \leftarrow 8$ молекулы OCS в виде второй производной от контура линии, которая получается при использовании фазовой модуляции и демодуляции сигнала на второй гармонике частоты модуляции. Подгонка экспериментальных данных к частотному контуру Фойгта (сплошная линия) определила частоту центра линии равной 109 463,063 8(3) МГц (табличное значение 109 463,063 1(1) МГц [10]), с реальной полушириной на половине высоты линии 6,56(3) кГц. Поскольку для нас важны точность определения центра линии и разрешение спектрометра, режим измерения (рис. 3) выбирался таким образом, чтобы получить линию провала Лэмба с минимальной возможной шириной и большим отношением сигнал/шум (SNR).

Одна из причин уширения провала Лэмба — это столкновение молекул со стенками поглощающей ячейки спектрометра из-за теплового движения молекул. При радиусе ячейки $R = 5,6$ см и комнатной температуре $T = 298$ К это уширение согласно [20] (полуширина на половине высоты лоренцевской линии $\Delta\nu_c \approx (2\pi)^{-1} (2R)^{-1} V_m$, где $V_m = (2kT/M)^{1/2}$ — скорость молекулы с массой M , k — постоянная Больцмана) для большинства молекул не превышает 1 кГц. Другой и основной механизм уширения — это конечное время взаимодействия молекулы с пространственно неоднородным полем электромагнитной волны. Для пучка с гауссовым распределением интенсивности излучения по радиусу ячейки указанное уширение составляет $\delta\nu \approx 0,4V_m/w$ [3], где w — радиус гауссового пучка. Поскольку в нашем случае радиус пучка ограничен поперечным размером ячейки, то для молекулы CO при комнатной температуре $\delta\nu \approx 6$ кГц. Без увеличения диаметра ячейки спектрометра или её охлаждения получить более узкие провалы Лэмба для молекул с соизмеримой массой проблематично [5].

Искажение фазового фронта стоячей волны вследствие расходимости и многомодовости пучка, а также неколлинеарности прямого и отражённого лучей приводит к уменьшению глубины и дополнительному уширению линии насыщения. К сожалению, качество фазового фронта излучения волн миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов в ячейке спектрометра трудно контролировать.

Другой эффект уширения однородной спектральной линии — уширение вследствие насыщения перехода из-за высокой мощности излучения — можно оценить по следующей формуле: $\Delta\nu_E[\text{кГц}] = 437d[\text{Д}](W[\text{мВт/см}^2])^{1/2}$, где $\Delta\nu_E$ — частота Раби [3], d — дипольный момент спектрального перехода молекулы, W — плотность потока энергии излучения. Для молекулы CO ($d = 0,11$ Д) при мощности излучения 1 мВт и эффективном радиусе луча 3 см величина $\Delta\nu_E$ составит примерно 5 кГц. Уменьшение плотности потока энергии пучка приводит к сужению линии, но также и к уменьшению глубины провала, а значит к снижению отношения сигнал/шум.

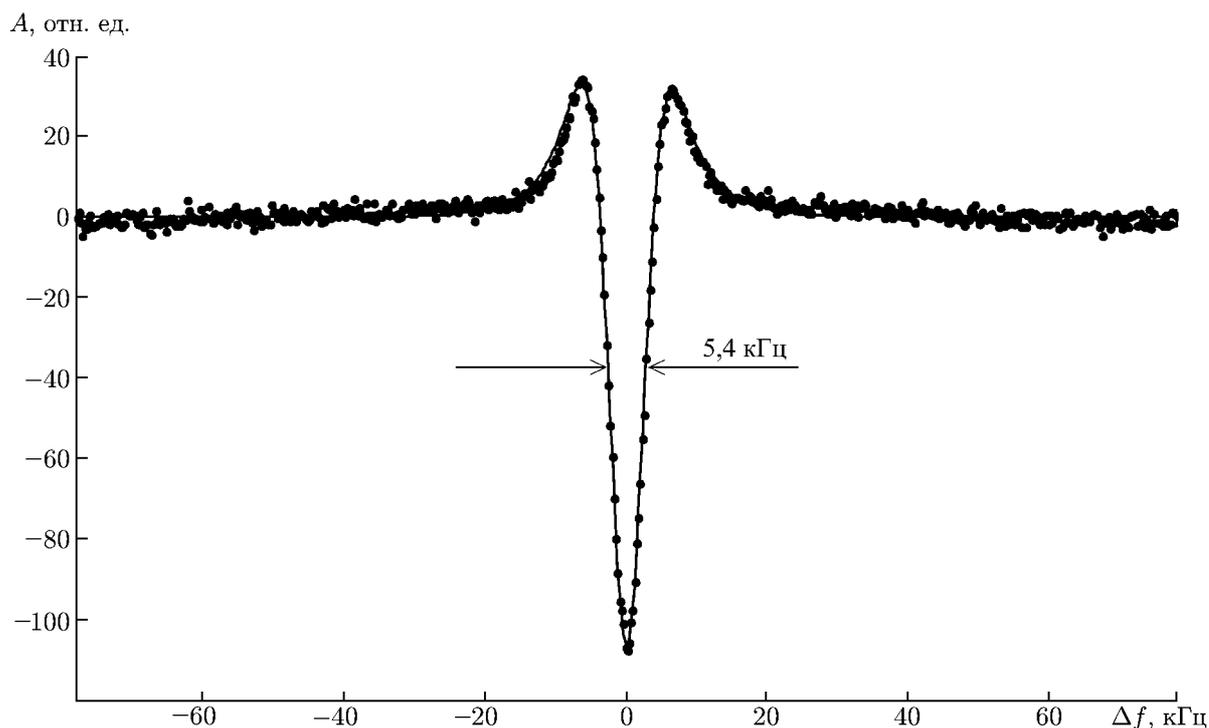


Рис. 3. Запись провала Лэмба (точки) для вращательного перехода $J = 9 \leftarrow 8$ молекулы OCS. По оси абсцисс указана отстройка Δf от частоты 109 463,064 МГц, по оси ординат — амплитуда A принятого сигнала. Сплошной линией представлен результат подгонки экспериментальных данных к частотному контуру Фойгта; реальная лоренцевская полуширина линии по половине высоты равна 6,56(3) кГц

Выбор оптимальной плотности потока энергии излучения в ячейке осуществляется с помощью корректирующей линзы и проволочного поляризатора, который используется как аттенуатор (рис. 1).

Использование модуляционного принципа детектирования линии приводит также к дополнительному уширению и искажению профиля линии. При использовании фазовой (частотной) модуляции, когда девиация частоты δ и частота модуляции f_m меньше лоренцевской полуширины линии $\Delta\nu$, профиль линии искажается незначительно [21]. Для записи линии обычно используются первая или вторая гармоники частоты модуляции, при этом регистрируемый сигнал приобретает вид первой или второй производной от формы этой линии. Для получения максимального отношения сигнал/шум девиация частоты и частота модуляции должны принимать значения $\delta \approx 2,2 \Delta\nu$ [22], при этом уширение модуляцией будет пропорционально $\Delta\nu$, что ухудшит разрешение спектрометра в 2 раза.

Поскольку столкновительное уширение линий молекул прямо пропорционально давлению газа и составляет обычно $3 \div 20$ кГц/мторр в зависимости от сорта молекул (для молекул CO и OCS оно равно примерно 3 кГц/мторр и 6 кГц/мторр соответственно), то для получения узких провалов Лэмба давление в ячейке спектрометра не должно превышать 1 мторр и заметно меняться за время измерения (5–10 мин). Измерения показали, что конструкция ячейки обеспечивает нужные для получения и измерения провала Лэмба условия: 1) ячейка откачивается до 10^{-6} торр, 2) скорость просачивания атмосферного газа в ячейку не превышает 0,5 мторр/ч.

Как видно из вышесказанного, трудность получения узких провалов Лэмба заключается в том, что необходимо понижать давление газа в ячейке, уменьшать частоту модуляции, девиацию

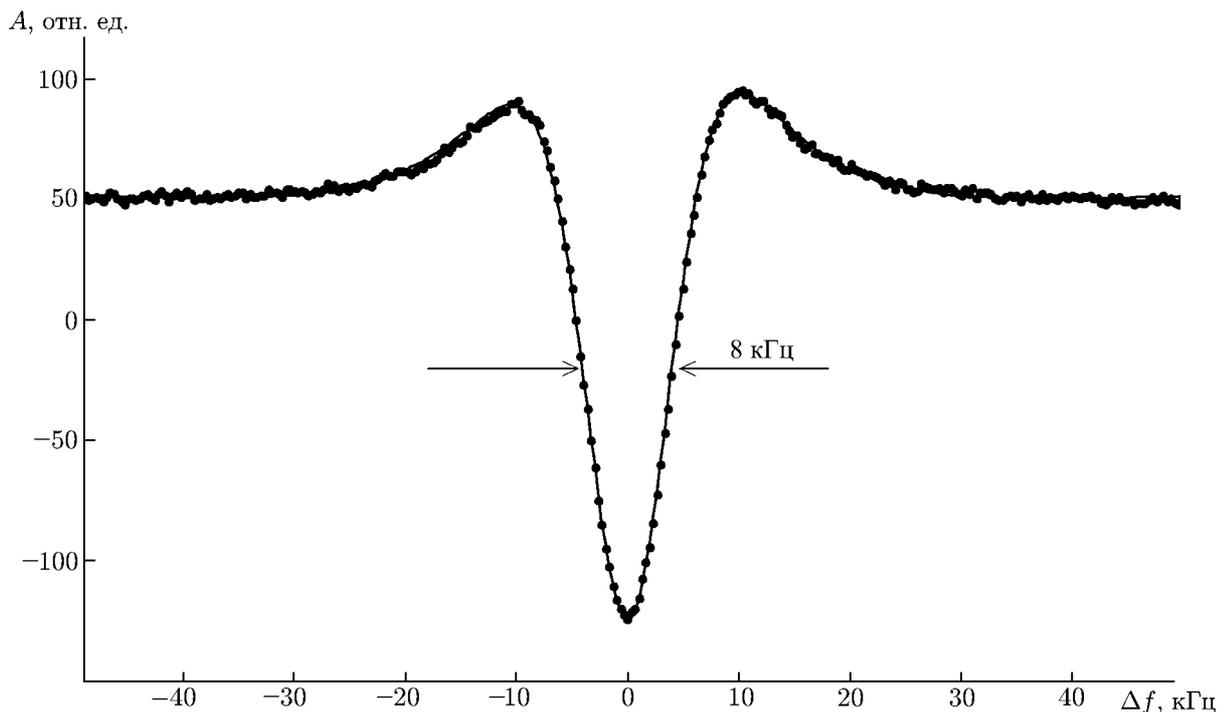


Рис. 4. Запись провала Лэмба (точки) для вращательного перехода CO $J = 3 \leftarrow 2$

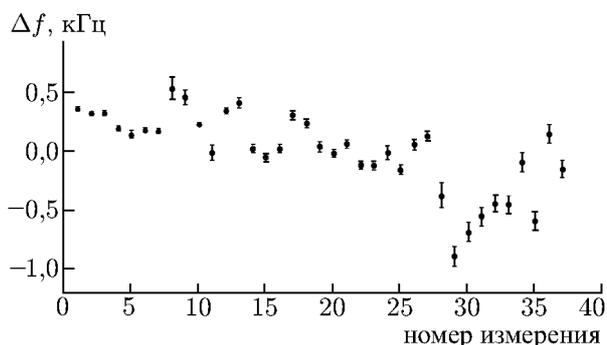


Рис. 5. Измерения центра линии вращательного перехода $J = 3 \leftarrow 2$ молекулы CO. Частота перехода, усреднённая по всем измерениям, равна $345\,795\,990,5 \pm 0,34$ кГц

частоты и поток энергии излучения, что уменьшает мощность принимаемого сигнала и снижает отношение сигнал/шум. Представленная на рис. 3 запись провала Лэмба для вращательного перехода $J = 9 \leftarrow 8$ молекулы OCS демонстрирует близкую к предельной для данного спектрометра минимальную ширину нелинейного резонанса.

Погрешность измерения частоты центра линии при однократной записи профиля определяется отношением $\Delta\nu / (\text{SNR} \cdot N^{1/2})$ [23], где N — число точек цифровой записи на ширине линии. Для линии $J = 9 \leftarrow 8$ молекулы OCS на рис. 3 ошибка определения частоты центра линии, полученная путём обработки всего файла экспериментальных данных, составила всего около 30 Гц. Систематическая ошибка определения частоты центра линии из-за ненулевой постоянной времени усреднения приёмной системы устраняется путём записи сигнала при перестройке частоты вверх и вниз с равной скоростью (см. рис. 2) и независимой обработкой каждой из трасс. Несмещённая частота центра линии определяется как средняя величина этих измерений.

Тем не менее реальная ошибка измерения центра линии, определённая из нескольких записей, может оказаться намного больше. Для примера на рис. 4 приведена запись провала Лэмба на вращательном переходе $J = 3 \leftarrow 2$ молекулы CO, а на рис. 5 приведены результаты многочисленных измерений соответствующей линии. Одна из причин разброса результатов связана с частотной зависимостью амплитуды стоячей волны в ячейке спектрометра и потока паразитного

излучения, попадающего на детектор, что приводит к «кажущемуся» смещению частоты центра отклика от линии и возникновению систематической ошибки в измерении частоты центра линии поглощения. Запись линии в виде второй производной уменьшает ошибку определения частот. Однако полностью устранить этот тип систематической погрешности не удаётся из-за наличия отражений от элементов квазиоптического тракта спектрометра. Измерения показали, что кажущееся смещение частоты изолированной линии по этой причине составляет, в среднем, от одного до нескольких килогерц. Поэтому для измерения частот линий с большей точностью необходимо варьировать частотную зависимость потока приходящего на детектор излучения путём небольшого перемещения отражателя или иного оптического элемента спектрометра, а после нахождения максимального и минимального значений для частоты центра провала Лэмба усреднять измерения (см. [10, 24]).

Необходимо отметить, что данные измерений на рис. 5 получены в разные дни с тремя разными опорными синтезаторами в спектрометре и с разными конфигурациями системы фазовой автоподстройки частоты. Статистический разброс измерений центра линий по 38 измерениям (рис. 5) составил 340 Гц, что существенно превышает ошибку определения частоты линии по одному измерению 25 Гц (рис. 4). Средняя частота перехода, усреднённая по всем измерениям, равна 345 795 990,50(34) кГц и несколько отличается от предыдущих значений: 345 795 991(1) кГц [24], 345 795 989,8(4) кГц [10], 345 795 989,9(5) кГц [25]. Разброс результатов всех измерений лежит внутри 1 кГц. Данная процедура позволяет оценить возможную систематическую ошибку измерений, но требует значительного времени.

В табл. 1 приведены результаты измерений вращательных переходов молекулы OCS, выполненных на данном спектрометре, и дано сравнение с предыдущими измерениями и расчётными значениями [10]. В первом столбце табл. 1 приведена частота f , измеренная в данной работе, во втором столбце — частота $f_{[10]}$, измеренная в работе [10], в третьем столбце — расчётное значение $f_{[10]}^P$ согласно работе [10], в четвёртом столбце — разность между измеренным (в данной работе) и расчётным (согласно работе [10]) значениями частоты. Как видно из табл. 1, между частотами есть небольшое систематическое расхождение. Это расхождение демонстрирует проблему выявления систематической ошибки измерений, которая может превышать точность определения центра линии путём математической обработки экспериментальных данных для выбранной модели профиля линии. По мнению авторов, в настоящей работе точность определения центральных частот линий вращательных переходов молекулы OCS была выше, чем в работе [10].

Многие линии имеют сверхтонкую структуру, обусловленную квадрупольным, спин-вращательным и спин-спиновым взаимодействиями в молекуле. Если молекулярные переходы внутри доплеровского контура имеют общие энергетические уровни, то помимо реальных переходов методом провала Лэмба регистрируются дополнительные линии-призраки, или кроссрезонансы, $C_{i,j}$. Нижние индексы у линий-призраков обозначают индекс уровней, например $E_{i,j} = (E_i + E_j)/2$ (где E_i, E_j — энергии соответствующих реальных уровней). Данный эффект может как повысить точность определения центра линий, если линии хорошо разрешены, так и привести к перекрытию линий [26, 27], существенно затруднив идентификацию молекулярных переходов.

С целью проверки реального разрешения спектрометра были выполнены измерения сверхтонкой структуры переходов ряда молекул. Например, нами были повторены измерения уже известной магнитной сверхтонкой структуры ряда переходов молекулы воды в ортомодификации (полный спин молекулы равен 1), проведённые ранее в работе [12] и позднее с более высоким разрешением итальянской группой в [28]. На рис. 6 представлена запись перехода $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ молекулы воды H_2^{16}O при давлении около 10^{-4} торр (собственное уширение линии 20 кГц/мторр, собственный сдвиг 0,3 кГц/мторр [29]), из которой можно оценить спектральное разрешение спектрометра для данного случая как примерно 10 кГц.

Таблица 1. Измеренные и рассчитанные частоты вращательных переходов молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$

переход $J + 1 \leftarrow J$	f , МГц	$f_{[10]}$, МГц	$f_{[10]}^P$, МГц	$f - f_{[10]}^P$, кГц
4 ← 3	48 651,603 34(198)	48 651,603(1)	48 651,603 75(4)	–0,41
7 ← 6	85 139,105 21(54)	85 139,103 2(7)	85 139,104 04(07)	1,17
8 ← 7	97 301,208 97(26)	97 301,208 49(12)	97 301,208 50(8)	0,47
9 ← 8	109 463,063 86(17)	109 463,063(5)	109 463,063 08(9)	0,78
15 ← 14	182 427,194 71(13)	182 427,195 6(20)	182 427,193 77(12)	0,94
19 ← 18	231 060,993 81(40)	231 060,993 4(13)	231 060,993 08(13)	0,73
20 ← 19	243 218,037 80(33)	243 218,036 4(14)	243 218,037 20(13)	0,60
21 ← 20	255 374,457 14(51)	255 374,455 8(13)	255 374,456 56(13)	0,58
22 ← 21	267 530,220 52(52)	267 530,219 0(14)	267 530,219 90(13)	0,62
23 ← 22	279 685,296 66(59)	279 685,295 8(21)	279 685,295 97(14)	0,69
24 ← 23	291 839,653 62(80)	291 839,653 2(10)	291 839,653 52(14)	0,11
25 ← 24	303 993,262 39(32)	303 993,261 7(11)	303 993,261 30(14)	1,09
26 ← 25	316 146,088 63(74)	316 146,089 0(12)	316 146,088 05(14)	0,61
27 ← 26	328 298,102 66(94)	328 298,102 5(10)	328 298,102 53(14)	0,13
28 ← 27	340 449,273 91(82)	340 449,273 3(8)	340 449,273 47(15)	0,44
29 ← 28	352 599,570 22(39)	352 599,570 3(12)	352 599,569 61(15)	0,61
30 ← 29	364 748,960 32(47)	364 748,958 6(13)	364 748,959 70(16)	–0,38
31 ← 30	376 897,412 68(57)	376 897,412 9(7)	376 897,412 47(17)	0,21
32 ← 31	—	389 044,897 6(11)	389 044,896 66(18)	—
33 ← 32	401 191,381 04(12)	401 191,381 1(13)	401 191,381 01(20)	0,03
34 ← 33	—	413 336,834 4(10)	413 336,834 23(21)	—
35 ← 34	425 481,224 89(23)	425 481,225 4(8)	425 481,225 07(23)	–0,18
36 ← 35	—	437 624,522 1(7)	437 624,522 25(25)	—
37 ← 36	—	449 766,693 6(14)	449 766,694 50(28)	—
38 ← 37	461 907,710 40(38)	461 907,710 7(10)	461 907,710 53(30)	–0,13
39 ← 38	—	474 047,537 5(20)	474 047,539 08(32)	—
40 ← 39	—	486 186,147 9(23)	486 186,148 85(35)	—
41 ← 40	498 323,508 02(54)	—	498 323,508 57(38)	–0,55
42 ← 41	510 459,586 71(109)	—	510 459,586 94(41)	–0,23
43 ← 42	522 594,351 35(117)	—	522 594,352 67(44)	–1,32

Помимо наиболее сильных линий магнитной сверхтонкой структуры $F' \leftarrow F''$ с правилами отбора $\Delta F = 1$: $5 \leftarrow 4$ (380 197,332 МГц), $4 \leftarrow 3$ (380 197,347) МГц, $3 \leftarrow 2$ (380 197,403 МГц), наблюдаются также линии-призраки (рис. 6) соответствующих переходов $C_{4,3} \leftarrow C_{3,3}$ (380 197,426 МГц) и $C_{3,3} \leftarrow C_{3,2}$ (380 197,452 МГц). Наблюдение менее интенсивных переходов $4 \leftarrow 4$, $3 \leftarrow 3$, которые более чем на порядок слабее приведённых на рисунке, в данном случае затруднительно. Линия $3 \leftarrow 4$ на 3 порядка слабее. Однако по линиям призракам, поскольку их интенсивность выше, можно определить частоту не наблюдаемого перехода $3 \leftarrow 3$, которая совпадает с расчётной 380 197,502(1) МГц. Линия призрака $C_{4,5} \leftarrow C_{4,4}$ (380 197,404 МГц) совпадает с линией $3 \leftarrow 2$, а $C_{4,4} \leftarrow C_{4,3}$ (380 197,412 МГц) попадает на склон в крыло этой же линии, поэтому они явно не наблюдаются, только слегка искажают линию $3 \leftarrow 2$.

Нами были также измерены заново частоты сверхтонкой структуры молекулы H_2^{18}O (данные измерения проводились на техническом факультете Университета им. Кристиана-Альбрехта,

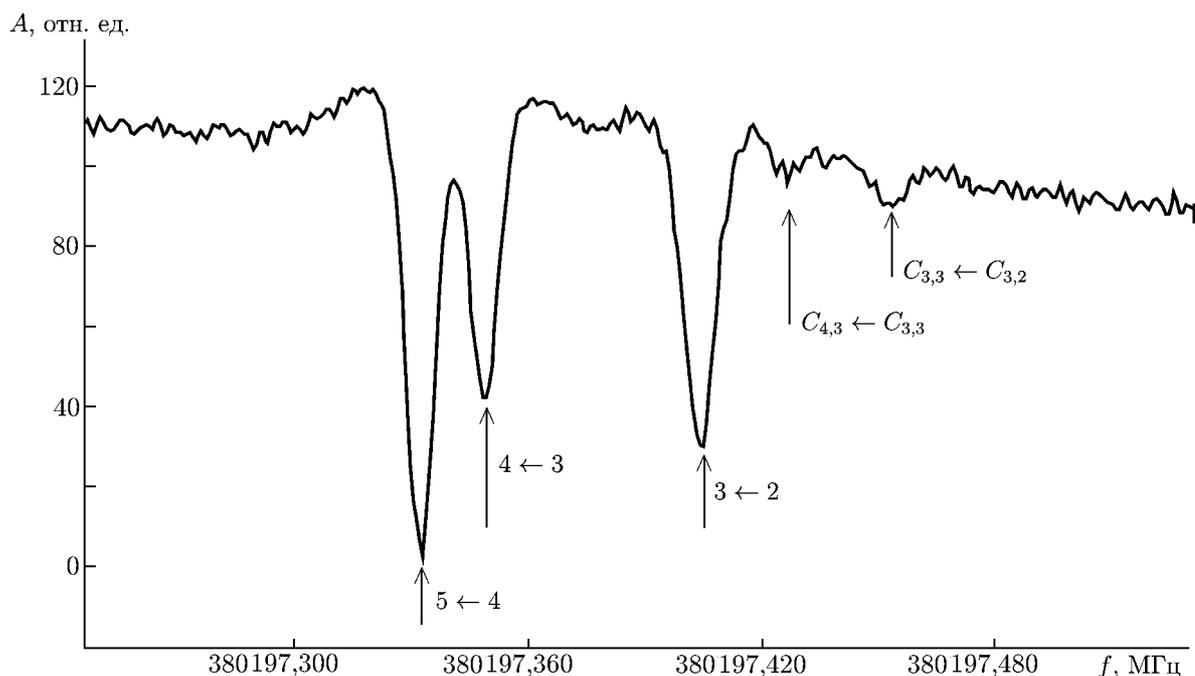


Рис. 6. Запись магнитной сверхтонкой структуры $F' \leftarrow F''$ перехода $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ молекулы H_2^{16}O внутри доплеровского контура. Линии-призраки, которые не наблюдались ранее, обозначены как $C_{4,3} \leftarrow C_{3,3}$ и $C_{3,3} \leftarrow C_{3,2}$

Таблица 2. Константы сверхтонкого расщепления изотопологов воды

	$C_{aa}(\text{H}), \text{кГц}$	$C_{bb}(\text{H}), \text{кГц}$	$C_{cc}(\text{H}), \text{кГц}$	$1,5D_{aa}(\text{H-H}), \text{кГц}$
H_2^{16}O [28]	-35,05(25)	-31,02(25)	-32,99(9)	-101,3(22)
H_2^{17}O [26]	-34,45(19)	-31,03(19)	-32,91(10)	-100,7(24)
H_2^{16}O	-34,7(4)	-31,1(3)	-32,9(3)	-103,73
$\text{H}_2^{18}\text{O}, 1,5D_{aa} = \text{const}$	-35,0(7)	-33,4(7)	-35,2(7)	-101,3
H_2^{18}O	-33,1(7)	-31,6(7)	-33,8(7)	-104,7(8)

г. Киль, Германия). В результате повышения разрешения спектрометра мы смогли идентифицировать соответствующие переходы (разрешение аналогично рис. 6) и повысить точность определения центральных частот по сравнению с измерениями [12], когда величина расщепления компонент H_2^{18}O была смещённой из-за эффекта кажущего сдвига близко расположенных линий, измеренных методом частотной модуляции.

В табл. 2 приведены константы тензора магнитной структуры изотопологов воды H_2^{16}O и H_2^{18}O , H_2^{17}O , полученные в настоящей работе и в работах [26, 28], где авторы добились более высокого частотного разрешения по сравнению с нашими более ранними измерениями в 2006 году [12]. Расчёт констант выполнен с помощью программы «Pickett's SPFIT» [30]. В наших расчётах для молекулы H_2^{16}O константа спин-спинового взаимодействия $1,5D_{aa}$ была выбрана из расчёта геометрии молекулы и имела фиксированное значение. Для молекулы H_2^{18}O константа $1,5D_{aa}$ либо имела фиксированное значение, приведённое в работе [28] (первая строка), либо оставалась свободной (пятая строка). При сравнении двух последних строк в табл. 2 для молекулы H_2^{18}O необходимо отметить корреляцию между параметром D_{aa} и константами спин-вращательного взаимодействия C_K , что также объясняется меньшим количеством измеренных

линий для H_2^{18}O [12] по сравнению с H_2^{16}O . Остаётся неясным, нужно ли полагать константу $1,5D_{aa}$ равной расчётному значению или оставлять свободной для подгоночных расчётов, принимая во внимание, что молекула воды нежёсткая. Тем не менее согласно табл. 2 можно утверждать, что константы сверхтонкого расщепления практически совпадают для всех изотопологов воды H_2^{16}O и H_2^{18}O , H_2^{17}O .

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан прецизионный субдоплеровский спектрометр миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн на основе эффекта нелинейного насыщения излучением спектральных переходов молекул (метода провала Лэмба). Достигнуты точность измерения абсолютных частот молекулярных переходов лучше 1 кГц и разрешение порядка 10 кГц в диапазоне частот ниже 0,5 ТГц. Полученные параметры спектрометра соответствуют современным требованиям для обеспечения точными экспериментальными данными исследований в области радиоастрономии, молекулярной спектроскопии, а также фундаментальных астрофизических исследований. В работе продемонстрированы частотные записи спектральных линий молекул CO, OCS, H_2^{16}O . Частоты вращательных переходов молекулы OCS определены с точностью лучше 1 кГц и могут служить вторичным стандартом частоты. Для молекул H_2^{16}O и H_2^{18}O на основании новых данных рассчитаны константы тензора магнитной структуры молекул.

Авторы выражают глубокую признательность И. Е. Спектору (лаборатория экспериментальных методов субмиллиметровой спектроскопии ИОФ РАН) за предоставленные проволочные поляризаторы, а также А. М. Щитову (ОАО ФНПЦ ННИПИ «Кварц» им. А. П. Горшкова) и В. А. Мальцеву (ИПФ РАН) за помощь в конструировании и отладке СВЧ тракта опорного синтезатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11–02–00435-а, 09–02–91343-ННИО_а, 13–02–12220-офи-м, 12–02–00059-а), программы ОФН РАН «Современные проблемы радиофизики» и Министерства образования и науки РФ (соглашение 8421 по направлению «Физика, астрономия»). Измерения частоты сверхтонкой структуры молекулы H_2^{18}O проведены при поддержке гранта DFG-Geschaeftszeichen: KN 253/9-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levshakov S. A., Kozlov M. G., Reimers D. // *Astrophys. J.* 2011. V. 738. P. 26.
2. Лапинов А. В., Левшаков С. А., Козлов М. Г. и др. // *Вестник РФФИ.* 2012. № 1 (73). С. 111.
3. Demtroeder W. *Laser spectroscopy. Basic concepts and instrumentation.* Springer, 2003. 987 p.
4. Летохов В. С., Чеботаев В. П. // *УФН.* 1974. Т. 113, № 3. С. 385.
5. Летохов В. С., Чеботаев В. П. *Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения.* М.: Наука, 1990. 512 с.
6. Costain C. C. // *Can. J. Phys.* 1969. V. 47. P. 2431.
7. Дрягин Ю. А. // *Изв. вузов. Радиофизика.* 1970. Т. 13. С. 141.
8. Winnewisser G., Belov S. P., Klaus Th., Schieder R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184. P. 468.
9. Cazzoli G., Puzzarini C., Lapinov A. V. // *Astrophys. J.* 2003. V. 592. P. L95.
10. Golubiatnikov G. Yu., Lapinov A. V., Guarnieri A., Knoechel R. // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 234. P. 190.
11. Лапинов А. В., Голубятников Г. Ю., Марков В. Н., Гуарнери А. // *Письма в Астрон. журн.* 2007. Т. 33, № 2. С. 143.

12. Golubiatnikov G. Yu., Markov V. N., Guarnieri A., Knöchel R. // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 240. P. 251.
13. Бакланов Е. В., Чеботаев В. П. // *ЖЭТФ.* 1971. Т. 60, № 2. С. 552.
14. Кочанов В. П., Раутиан С. Г., Шалагин А. М. // *ЖЭТФ.* 1977. Т. 72, вып. 4. С. 1358.
15. Wiedner M. C., Wieching G., Biela F., et al. // *Astron. Astrophys.* 2006. V. 454. P. L33.
16. www.istokmw.ru/vakuumnii-generatori-maloy-moshnosti.
17. www.thinksrs.com.
18. Doose J., Guarnieri A., Neustock W., et al. // *Z. Naturforsch. A.* 1989. V. 44. P. 538.
19. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Belov S. P., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 280. P. 110.
20. Danos M., Geschwind S. // *Phys. Rev.* 1953. V. 91, No. 5. P. 1159.
21. Karplus R. // *Phys. Rev.* 1948. V. 73, No. 9. P. 1027.
22. Reid J., Labrie D. // *Appl. Phys. B.* 1981. V. 26. P. 203.
23. Landman D. A., Roussel-Dupre R., Tanigawa G. // *Astrophys. J.* 1982. V. 261. P. 732.
24. Belov S. P., Tretyakov M. Yu., Suenram R. D. // *Astrophys. J.* 1992. V. 393. P. 848.
25. Winnewisser G., Belov S. P., Klaus Th., Schieder R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184. P. 468.
26. Puzzarini C., Cazzoli G., Harding M. E., et al. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. Art. no. 234304.
27. Cazzoli G., Dore L., Puzzarini C., Gauss J. // *Mol. Phys.* 2010. V. 108, No. 18. P. 2335.
28. Cazzoli G., Puzzarini C., Harding M. E., Gauss J. // *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 473. P. 21.
29. Koshelev M. A., Tretyakov M. Yu., Golubiatnikov G. Yu., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 241. P. 101.
30. <http://spec.jpl.nasa.gov>.

Поступила в редакцию 4 июня 2013 г.; принята в печать 30 сентября 2013 г.

PRECISION SUBDOPPLER MILLIMETER AND SUBMILLIMETER LAMB-DIP SPECTROMETER

*G. Yu. Golubyatnikov, S. P. Belov, I. I. Leonov, A. F. Andrianov, I. I. Zinchenko,
A. V. Lapinov, V. N. Markov, A. P. Shkaev, and A. Guarnieri*

Precision subdoppler millimeter and submillimeter lamb-dip spectrometer with a backward-wave tube as radiation source is described. The effect of nonlinear saturation of the spectral transitions (the Lamb-dip method) is used. The spectrometer resolution (about 5–10 kHz) and the measurement accuracy of the absolute frequencies (of the order of 1 kHz) of molecular transitions in the frequency range below 0.5 THz are discussed. The spectrometer is designed for obtaining accurate radio-astronomy and molecular-spectroscopy experimental data, in particular, when seeking variation in the proton-to-electron mass ratio as a function of time and place in the Universe. The frequency records of the Lamb dips on the spectral lines of the CO, OCS, and H₂O molecules, the results of measuring the central frequencies of some transitions, and comparison with the results of other works are presented. The high measurement accuracy allows us to use the molecular-transition frequencies as the secondary frequency standards.