

УДК 535.343.4+535.14+544.17

О ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ЧАСТОТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ В МИЛЛИМЕТРОВОМ И СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН

Г. Ю. Голубятников^{1*}, С. П. Белов¹, А. В. Лапинов^{1,2}

¹ Институт прикладной физики РАН;

² Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Абсолютная погрешность определения центральной частоты спектральной линии молекулы при единичном измерении, получаемая методом подгонки формы линии к модельному профилю, обычно существенно ниже статистического разброса частот повторных измерений. В работе обсуждаются возможные причины систематических ошибок, приводящие к увеличению неопределённости измерений частоты центра линий. На примере многократных спектральных измерений вращательных переходов молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн (с частотой до 522 ГГц) методом провала Лэмба определена абсолютная погрешность проведённых измерений, которая составила 0,4 кГц. Приведены новые прецизионные значения центральных частот вращательных переходов молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ и более точные значения вращательных констант, рассчитанные по измеренным частотам.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является получение прецизионных лабораторных значений частоты молекулярных переходов и изучение их сверхтонкой структуры. Эта задача важна для наземной и космической радиоастрономии, а также для проведения фундаментальных астрофизических и спектроскопических исследований [1, 2]. Абсолютная погрешность астрофизических измерений частоты спектральных линий молекул газов (особенно в тёмных межзвёздных облаках, где температура составляет величину порядка 10 К и ниже) достигает 1 кГц [3–5]. Это примерно на порядок величины ниже абсолютной погрешности 30÷100 кГц лабораторных (т. е. не смещённых эффектом Доплера) измерений частоты большинства молекулярных линий в миллиметровом диапазоне длин волн.

В то же время известно, что погрешность определения частоты центра спектральной линии из данных микроволновых измерений методом согласования экспериментальной формы линии (чаще всего это доплеровский и лоренцевский профили) с модельным контуром может составлять всего несколько герц. Статистическая погрешность определения частоты центра линии этим методом даётся следующим выражением [6]:

$$S_{\Delta\nu} = K(\Delta\nu \Delta\nu_{\text{dig}})^{1/2} \Delta A/A, \quad (1)$$

где K — коэффициент, зависящий от формы линии (для доплеровского контура $K \approx 1,4$, для лоренцевского $K \approx 3$), $\Delta\nu$ — полуширина линии на её полувисоте, $\Delta\nu_{\text{dig}}$ — шаг по частоте при цифровой записи линии, A — амплитуда сигнала в центре линии, ΔA — среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от модельного профиля линии, называемое невязкой. Таким образом, при записи 1000 точек на линию, отношении $\Delta A/A \approx 1000$ (обычно это

* glb@appl.sci-nnov.ru

отношение равно отношению сигнал/шум) и доплеровской ширине линии $\Delta\nu_D \approx 1$ МГц, что типично для субмиллиметрового диапазона длин волн, погрешность определения частоты центра линии в соответствии с выражением (1) не превышает 100 Гц. Погрешность реальных измерений, как отмечено выше, составляет обычно десятки килогерц. Поэтому представляется необходимым выяснить, почему существует столь большое расхождение между теоретической оценкой и экспериментальным значением абсолютной погрешности измерений и какова реально достижимая погрешность (относительная и абсолютная) измерения частоты спектральных линий методами микроволновой спектроскопии.

Отметим, что выражение (1) даёт только оценку статистической погрешности измерения, которую можно получить при однократной записи контура (профиля) линии. В спектроскопии принято считать, что реальная экспериментальная погрешность измерения частоты линий составляет величину порядка $1/20$ от ширины измеряемой линии. Это связано с тем, что в эксперименте существуют источники систематических погрешностей, например дрейфы параметров измерительной аппаратуры, наличие которых не определяется явным образом. Оценить их вклад довольно затруднительно, особенно по измерениям частоты отдельных независимых линий. Поэтому для повышения точности измерения частоты линий в соответствии с выражением (1) в первую очередь стараются получить спектральную линию с минимальной шириной и достаточно хорошим отношением сигнал/шум. Однако минимальная достижимая ширина линий в линейной спектроскопии ограничена однородным уширением линии, определяемым столкновениями частиц, а в пределе — доплеровским уширением [7], возникающим из-за теплового разброса частиц по скоростям. Для прецизионных частотных измерений идеальны пучковые микроволновые спектрометры, где используется пучок монокинетических молекул (т. е. молекул с одинаковой энергией). Вследствие значительного подавления механизмов доплеровского уширения линий разрешение таких спектрометров достигает 100 Гц [8]. Но это довольно сложные установки, частотный диапазон которых обычно сильно ограничен.

Методы нелинейной спектроскопии [9, 10] позволяют получать узкие линии (провалы) на доплеровском контуре, при этом разрешение спектрометра при комнатной температуре можно увеличить более чем на 2 порядка величины. Дальнейшее увеличение частотного разрешения без потери мощности сигнала возможно путём увеличения диаметра ячейки спектрометра и ширины пучка [11].

В данной работе нами использовался субдоплеровский микроволновый спектрометр [12] прямого поглощения с лампой обратной волны (ЛОВ) в качестве источника излучения. Спектрометр позволяет получать резонанс строго в центре спектральной линии в результате насыщения населённостей уровней молекулярного перехода встречными волнами излучения. При этом на вершине доплеровского контура образуется узкий провал (провал Лэмба), ширина и глубина которого зависят от давления газа в ячейке, потока излучения, отношения интенсивностей встречных волн и ряда других факторов.

В молекулярной спектроскопии погрешность измерений может определяться из подгонки спектральной формы сигнала не только для одиночной линии, но и всех измеренных линий вращательного спектра молекулы, т. е. из подгонки к эксперименту заранее известной теоретической модели энергетических уровней молекулы путём варьирования независимых параметров, заложенных в этой модели. Среднеквадратичное отклонение измеренных частот большого числа линий от их значений, рассчитанных в рамках теоретической модели, более точно характеризует погрешность измерений, достигнутую в эксперименте. Дело в том, что некоторые систематические ошибки измерений не обнаруживаются при измерении только одной линии, но могут обнаружиться при подгонке всего массива частот линий как целого.

Для достоверной оценки погрешности измерения частоты спектральных линий нами были

проведены сравнительные измерения частот (вращательных переходов молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, которые ранее многократно выполнялись как другими авторами (см. ссылки в работе [13]), так и авторами данной работы [12, 13]. Данная молекула удобна для исследования тем, что её вращательный спектр с «шагом» 12 ГГц хорошо описывается в рамках простой модели жёсткого волчка всего с тремя варьируемыми параметрами, а большой дипольный момент, равный 0,71 Д [14], позволяет легко получить узкие провалы Лэмба в центрах спектральных линий. Кроме того, вращательные переходы этой молекулы не имеют внутренней сверхтонкой структуры, поскольку ядерный спин основных изотопов атомов кислорода, углерода и серы равен нулю. Также у неё не обнаружен столкновительный эффект сдвига линий при изменении давления газа в ячейке [15], что упрощает измерения и улучшает их воспроизводимость.

В данной работе кратко описаны экспериментальная установка и метод измерений, рассматриваются причины возможных погрешностей и систематических ошибок измерения центральных частот линий. Приведены результаты новых прецизионных измерений центральных частот вращательных переходов молекулы OCS в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн методом провала Лэмба. По измеренному набору частот определены вращательные константы и выполнено сравнение с другими работами. Абсолютная погрешность измерений частот центров линий составила менее 0,4 кГц.

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЧАСТОТЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ И ЕГО ПОГРЕШНОСТЬ

Подробное описание субдоплеровского спектрометра прямого поглощения с ЛОВ в качестве источника излучения дано в работе [12]. В спектрометре используется эффект нелинейного насыщения спектральных переходов во встречных волнах (метод провала Лэмба) [9, 10]. Когерентность сигнала излучения ЛОВ обеспечивается системой фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) [16] по гармоникам частоты выходного сигнала умножительной цепочки опорного синтезатора «PTS 6400». Выходная частота ЛОВ, её абсолютная точность и стабильность, прежде всего, зависят от точности и стабильности частоты ν сигнала рубидиевого стандарта, паспортные значения долговременной стабильности которого составляют $\Delta\nu/\nu \approx (1 \div 3) \cdot 10^{-12}$, где ν — частота излучения. Спектральная ширина линии излучения ЛОВ в наших измерениях не превышала 10 Гц (см., например, измерения спектра ЛОВ с системой ФАПЧ в работе [17]).

По мере прохождения излучения через поглощающий слой газа с толщиной L (длина ячейки в эксперименте $L_0 = 200$ см, диаметр 11 см) интенсивность излучения $I(\nu)$ уменьшается по экспоненциальному закону (закону Бугера—Ламберта—Бера):

$$I(\nu) = I_0(\nu - \nu_0) \exp[-\alpha(\nu - \nu_0)L], \quad (2)$$

где $I_0(\nu - \nu_0)$ — интенсивность падающего излучения, которая в общем случае может зависеть от частоты, $\alpha(\nu - \nu_0)$ — коэффициент поглощения в газе, обусловленной рассматриваемым переходом, ν_0 — центральная частота линии. В случае малой оптической толщины ($\alpha(0)L \ll 1$) пришедшее на детектор излучение можно представить в виде

$$I(\nu) = I'_0(\nu - \nu_0) [1 - \alpha(\nu - \nu_0)L], \quad (3)$$

где $I'_0(\nu - \nu_0)$ — интенсивность сигнала так называемой базовой линии. Зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\nu - \nu_0)$ от частоты излучения определяется как столкновениями поглощающих молекул (профиль Лоренца), так и их тепловым движением (профиль Доплера), а в общем случае даётся свёрткой этих контуров, или профилем Фойгта [7].

Как было сказано выше, с целью повышения точности измерений частоты центра линии, т. е. получения более узких линий по сравнению с доплеровской, нами использовался метод провала Лэмба. Профиль линии с провалом Лэмба в общем случае имеет достаточно сложную форму [18], но во многих случаях может хорошо описываться в рамках модели уменьшения коэффициента поглощения в максимуме доплеровской линии, который имеет лоренцевский профиль.

Для повышения отношения сигнал/шум и улучшения частотного контраста записываемых линий применяется частотная (фазовая) модуляция. Поскольку при демодуляции сигнал пропорционален производной изменения поглощения от частоты, то регистрируемая амплитуда спектральной линии оказывается много больше амплитуды базовой линии. Используется синусоидальный закон изменения частоты источника излучения, мгновенную частоту которого $\nu(t)$ можно записать как:

$$\nu(t) = \nu - \nu_0 + \Delta \sin(\Omega t), \quad (4)$$

где t — время, Ω — частота модуляции, Δ — девиация частоты. Последующая демодуляция сигнала с детектора излучения осуществляется с помощью синхронного усилителя, при этом частотным дискриминатором является сама линия поглощения. Для получения симметричной линии относительно её центра и ещё большего уменьшения влияния базовой линии использовался приём на второй гармонике частоты модуляции, т. е. на частоте 2Ω . При малой девиации частоты в сравнении с полушириной линии $\Delta\nu_L$ (т. е. $\Delta/\Delta\nu_L \ll 1$, $\Omega/\Delta\nu_L \ll 1$) величина отклика пропорциональна второй производной от профиля линии. С увеличением девиации и частоты модуляции форма регистрируемой линии имеет более сложную форму [18–20].

Рассмотрим несколько основных причин, приводящих к погрешностям измерения частоты центра спектральной линии:

- 1) сдвиг центра линии из-за конечного давления газа (а также штарковский и зеemanовский сдвиги);
- 2) перекрытие спектральных линий;
- 3) низкое отношение сигнал/шум, а также наличие «нешумовой» невязки при подгонке используемого модельного профиля (неадекватность используемой модели контура линии);
- 4) искажение профиля линии в результате аппаратной нелинейности или нелинейности поглощения;
- 5) зависимость мощности источника излучения от частоты;
- 6) влияние базовой линии или стоячей волны, возникающей в результате отражения электромагнитной волны от элементов тракта;
- 7) влияние модуляционного способа приёма сигнала на форму линии;
- 8) дополнительное искажение линии за счёт попадания соседних модуляционных гармоник в приёмный канал при частотной модуляции;
- 9) интерференция сигнала с неконтролируемым излучением, попадающим на детектор помимо ячейки с исследуемым веществом;
- 10) влияние скорости перестройки частоты излучения;
- 11) неконтролируемые дрейфы параметров измерений, температуры, давления рабочего газа, мощности источника излучения;
- 12) точность опорного стандарта частоты.

Влияние первых двух факторов устраняется выбором подходящего вещества. В нашем случае использовалась молекула OCS, обладающая изолированными линиями без внутренней структуры, для которых не наблюдалось заметных сдвигов давлением.

Получение большого отношения сигнал/шум в спектрометрах прямого поглощения обусловлено, прежде всего, мощностью излучения и величиной фазовых шумов источника, чувствитель-

ностью приёмного детектора, а также величиной относительного поглощения на частоте спектральной линии, определяемой интенсивностью линии и длиной поглощающей ячейки. Увеличение мощности не всегда возможно, поскольку оно приводит к нелинейному уширению и искажению линии. Поэтому в эксперименте необходимо подбирать оптимальную мощность для каждой линии: уменьшать мощность для получения более узкой линии, но при этом существенно не ухудшать отношение сигнал/шум. Это условие предъявляет особые требования к спектру опорного генератора (он должен иметь низкий фазовый шум) и к качеству системы ФАПЧ ЛОВ.

Необходимо также следить, чтобы выбранная модель обработки спектрального контура соответствовала условиям эксперимента, поскольку неадекватность модели приводит к существенным систематическим ошибкам определения основных параметров линии (т. е. интенсивности, центра и ширины линии). Наиболее критичными для точности измерения центра линий являются эффекты, приводящие к асимметрии линии [21], которые не всегда адекватно учитываются в выбранной модели подгонки формы линии, что приводит к кажущемуся сдвигу центральной частоты линии.

Известно, например, что ЛОВ характеризуется частотной зависимостью мощности излучения. Для узких линий частотную зависимость интенсивности падающего излучения можно представить в виде линейной функции $I_0(\nu) = I_0[1 + a_1(\nu - \nu_0)]$, где a_1 — постоянная. Частотная зависимость сигнала базовой линии связана также с возникновением стоячей волны в ячейке [22]. Многократные отражения от элементов квазиоптического тракта спектрометра приводят к модуляции эффективной длины поглощающей ячейки, которая в линейном приближении равна $L(\nu) = L_0[1 + b(\nu - \nu_0)]$, где b — постоянная. Чем длиннее ячейка, тем сильнее влияние стоячей волны, а поскольку частотный период $\nu_b = c/(2L_0)$ (где c — скорость света) стоячей волны уменьшается с увеличением длины, тем выше становится отклик от базовой линии на синхронном детекторе при частотной модуляции. Интерференция полезного сигнала, связанного с линией, с излучением, попавшим на приёмник помимо ячейки, приводит к дополнительной частотной зависимости принимаемого сигнала.

Коэффициенты частотной зависимости интенсивности базовой линии для разных эффектов могут иметь противоположный знак и привести к записи симметричной линии, маскируя при этом возможный аппаратный сдвиг линии. Чтобы выявить влияние базовой линии на разброс получаемых значений центров линии, использовался следующий метод. Положение линии на склоне стоячей волны изменялось путём перемещения приёмника [12, 23], источника излучения и отражающих элементов квазиоптического тракта, а также проводилось варьирование параметров излучения ЛОВ путём изменения напряжения накала и положения ЛОВ в магнитном поле. Центр определялся усреднением значений центров линий, полученных при разных условиях (см. работы [12, 13, 23]), при этом выявлялся разброс получаемых значений частоты линии.

Как отмечено в работах [18, 21, 24], асимметрия линии может быть связана также с попаданием в канал приёма второй гармоники (с частотой 2Ω) сигнала и дополнительного дисперсионного искажения линии [18, 25]. Варьированием девиации частоты можно оценить влияние этих эффектов, причём уменьшением девиации можно существенно уменьшить такие искажения линии.

Систематическая ошибка определения частоты центра линии из-за влияния постоянной времени приёмной системы устранялась путём записи сигнала при перестройке частоты вверх и вниз с равной скоростью и независимой обработки каждой из трасс (либо обработкой среднего арифметического данных двух записей). Несмещённая частота центра линии определяется как средняя величина по всем измерениям. Скорость цифровой перестройки частоты была обычно не выше 5 кГц/с, при этом фаза излучения ЛОВ сохранялась. Поскольку величина и форма сигнала от линии зависит от давления в ячейке спектрометра, то оно не должно заметно меняться за время проведения измерения. В наших условиях изменение давления составило $\Delta P = 10^{-4}$ торр

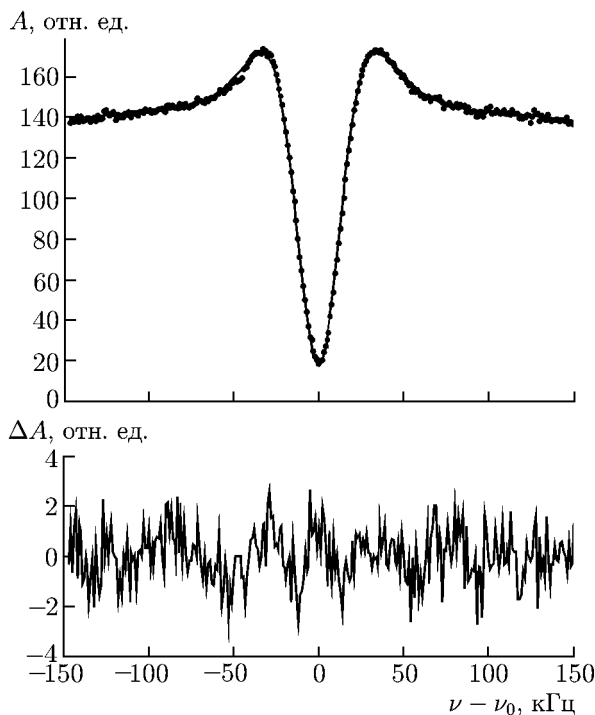


Рис. 1. На верхней панели точками изображена запись линии провала Лэмба при частотной модуляции на вращательном переходе $J = 43 \leftarrow 42$ молекулы OCS при давлении $P < 0,4$ мторр, а сплошной линией показан результат подгонки к экспериментальным данным профиля контура Фойгта. На нижней панели приведена частотная зависимость невязки. По оси абсцисс указана величина отстройки частоты, Δf , от частоты $(522\,594\,351,18 \pm 0,04)$ кГц, определённой из данной подгонки

На рис. 1 приведена запись провала Лэмба на вращательном переходе $J = 43 \leftarrow 42$, где J — квантовое вращательное число молекулы OCS. При подгонке линии методом наименьших квадратов использовалась модельная функция

$$I(\nu - \nu_0) = a_0[1 + a_1(\nu - \nu_0)] \exp\{-\alpha(\nu - \nu_0)L_0[1 + a_2(\nu - \nu_0)]\} + a_3(\nu - \nu_0) + a_4, \quad (5)$$

где a_n , $n = 1, \dots, 4$ — коэффициенты, отражающие зависимость интенсивности базовой линии от частоты, $\alpha(\nu - \nu_0)$ — коэффициент поглощения для доплеровской линии с провалом Лэмба. Частота центра данной единичной записи линии, полученная путём подгонки данного модельного профиля (использовалось 8 свободных параметров), оказалась равна $(522\,594\,351,18 \pm 0,04)$ кГц, ошибка составила всего около 40 Гц. Оценка ошибки определения частоты центра линии из формулы (1) даёт близкое значение (около 35 Гц для $K \approx 1$), в то время как статистический разброс по нескольким измерениям этой линии составил примерно 1,2 кГц.

На рис. 2 и 3 приведены результаты многократных измерений частот центров линий вращательных переходов молекулы OCS $J = 28 \leftarrow 27$ и $J = 33 \leftarrow 32$. Как видно, разброс значений в одном случае составляет примерно 1 кГц, в другом — около 0,2 кГц, т. е. значительно превышает ошибку определения частоты линии при одиночных измерениях, составляющую примерно

за $5 \div 10$ мин.

Для достижения максимальной точности определения частоты центра линии и разрешения спектрометра режим измерения выбирался таким образом, чтобы получить линию провала Лэмба с минимально возможной шириной и хорошим отношением сигнал/шум. Столкновительное самоуширение линий молекулы OCS примерно равно 6,5 кГц/мторр [15]. Чтобы получить разрешение выше 10 кГц, давление в ячейке спектрометра не должно превышать 1 мторр. Интенсивность поглощения линий молекулы OCS на частотах выше 100 ГГц и давлении $P \approx 1$ мторр составляет примерно $\alpha(\nu_0) \approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ [14], и на частоте 0,5 ТГц при длине ячейки $L = 2L_0 = 400$ см оптическая толщина равна $\alpha(\nu_0)L_0 \approx 0,8$. Поэтому было необходимо уменьшать давление вплоть до 0,1 мторр. Однако полуширина на полувисоте измеренных линий в наших экспериментах превышала однородное уширение и была порядка $15 \div 30$ кГц. Причины уширения провала Лэмба обсуждались ранее [12]. Отметим, что основное ограничение на ширину линии было связано с уширением за счёт излучения. Частота Раби в пучке с диаметром 10 см при мощности источника 1 мВт (дипольный момент молекулы 0,71 Д) составляет $\Delta\nu_E \approx 25$ кГц. Поэтому для повышения разрешения спектрометра приходилось уменьшать мощность, а значит, и отношение сигнал/шум.

На рис. 1 приведена запись провала Лэмба на

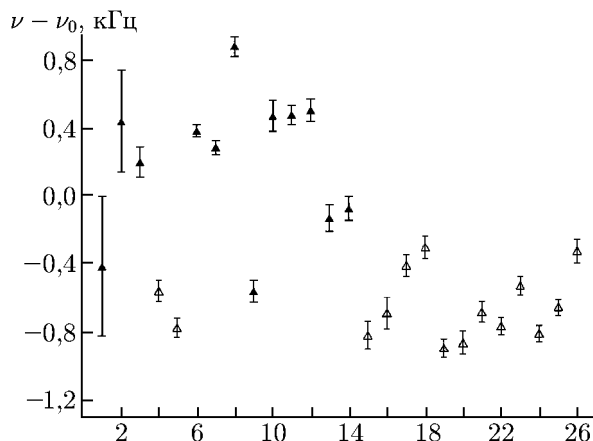


Рис. 2. Измерения частоты центров линий вращательного перехода молекулы OCS $J = 28 \leftarrow 27$. Частота перехода, усреднённая по всем измерениям, равна 340 449,273 91(82) МГц. По горизонтальной оси отложен номер измерения. Вертикальные отрезки обозначают доверительный интервал

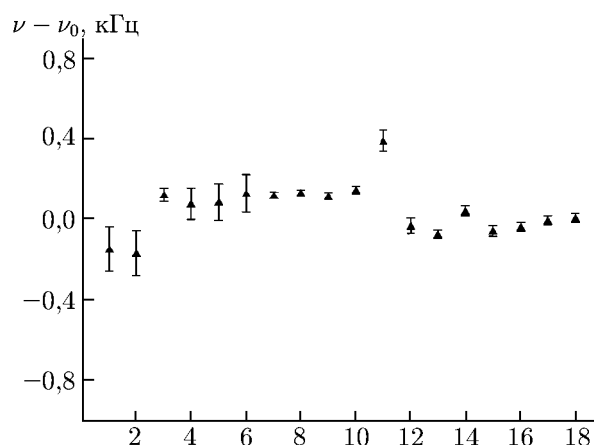


Рис. 3. Измерения частоты центров линий вращательного перехода молекулы OCS $J = 33 \leftarrow 32$. Частота перехода, усреднённая по всем измерениям, равна 401 191,381 04(12) МГц

50 Гц. Таким образом, реальная точность измерения намного хуже, чем следует из выражения (1). Отличие качества экспериментальных данных на рис. 2, 3 связано с тем, что в последнем случае был накоплен опыт в выборе наиболее оптимальной методики измерений и в настройке соответствующей аппаратуры спектрометра.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ЛИНИЙ МОЛЕКУЛЫ $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$

Процедура многократных измерений требует значительного времени, но позволяет оценить величину возможных систематических ошибок, а также устранить их и улучшить точность измерений. Статистическая погрешность повторных измерений должна стремиться к ошибке единичного измерения, определяемой выражением (1). Это обстоятельство является одним из критериев отсутствия неконтролируемых факторов, приводящих к погрешностям измерений, но не является критерием того, что абсолютная погрешность равна статистической, полученной из подгонки контура линии. Абсолютную погрешность можно оценить только из сравнительных экспериментов, например выполненных в разных лабораториях и разными методами, а также сравнением с частотой спектральных линий других молекул и анализом результата глобальной подгонки линий, измеренных в широком диапазоне частот.

Измерения линий молекулы OCS проводились нами в течение нескольких лет как тестовые измерения для проверки спектрометра, т. е. частоты этих линий использовались как вторичный стандарт частот. Измеренные частоты сравнивались с приведёнными в работе [13]. В результате повторных экспериментальных проверок у нас оказался более точный набор данных по сравнению с данными работы [13]. Типичный разброс значений измеренных нами частот вращательных переходов молекулы OCS в диапазоне 40÷500 ГГц обычно не превышал 1 кГц.

То, что погрешность измерений на используемом в данной работе спектрометре [12] оказалась ниже, чем в работе [13], можно увидеть на примере тестовых измерений для молекулы CO, линии которой также многократно записывались и использовались для дополнительных прове-

рок. Максимальный разброс частот по данным 38 независимых измерений частоты центра линии ($J = 3 \leftarrow 2$) в нашей предыдущей работе [12] для молекулы CO (рис. 5 в статье [12]), которые выполнены в разные дни с тремя разными опорными синтезаторами в спектрометре и с разной конфигурационной схемой системы ФАПЧ, составил около 1,5 кГц. Разброс же центральных частот линий CO ($J = 4 \leftarrow 3$), приведённых на рис. 2 в работе [13], составил примерно 4 кГц. Это связано с тем, что разрешение спектрометра [13] было хуже 30÷60 кГц, а влияние базовой линии сильнее (общая длина тракта была равна $2L \approx 17$ м).

Для трёхатомной линейной молекулы OCS частота вращательных переходов $J + 1 \leftarrow J$ в зависимости от числа J хорошо определяется из модели жёсткого волчка с тремя вращательными константами B_0 , D_0 , H_0 [26]:

$$\nu(J) = 2B_0(J+1) - 4D_0(J+1)^3 + 2H_0(J+1)^3(3J^2 + 6J + 4). \quad (6)$$

В нашей предыдущей работе [12] для подгонки спектра молекулы OCS и определения вращательных констант использовались значения частот линий этой молекулы, полученные как другими авторами, так и авторами данной работы. Методом провала Лэмба было получено меньше трети значений частот в диапазоне до 1,1 ТГц.

В данной работе для подгонки использовались только последние измерения в диапазоне от 36 до 522 ГГц, выполненные методом провала Лэмба на спектрометре [12], и 11 частот вблизи 1 ТГц, измеренных нами ранее [13] другим методом (спектрометром с акустической ячейкой [16]). Измерения в районе 1 ТГц хотя и имеют большую погрешность (доплеровская ширина линий достигает 1 МГц), но, тем не менее, позволяют точнее определить константу H_0 , необходимую для более точного предсказания частот переходов при $J > 100$. Для контроля и более точного нахождения константы B_0 также проводились измерения для $J = 0, 1, 2$ на пучковых спектрометрах [27–29]. Расчёт констант и соответствующих им частот выполнен с помощью программы [30]. Найденные и взятые из работы [13] вращательные константы приведены в табл. 1.

Измеренные (f) и рассчитанные (f_c) частоты вращательных переходов приведены в табл. 2. Среднеквадратичное отклонение подгонки составило примерно 0,4 кГц для частот до 522 ГГц (лэмбовские измерения) и примерно 9 кГц для всех частот до 1,1 ТГц. Среднеквадратичное отклонение для частот до 0,52 ТГц в работе [13] составляет примерно 3 кГц, что почти на порядок хуже, чем для настоящей подгонки. Из сравнения полученных подгонкой расчётных частот из работы [13] и настоящей работы видно, что среднеквадратичная разница между всеми частотами составила примерно 1,5 кГц, что превышает ошибку настоящих измерений, равную 0,4 кГц.

Таким образом, найденные частоты вращательных переходов молекулы OCS и соответствующие вращательные константы свидетельствуют об улучшении точности измерений по сравнению с предыдущими [13].

Таблица 1

Константы	Данная работа	Работа [13]
B_0 , МГц	6 081,492 142 0 (24)	6 081,492 115 0 (52)
D_0 , кГц	1,301 440 70 (16)	1,301 427 4 (32)
H_0 , мГц	–0,088 38 (25)	–0,089 38 (33)

Таблица 2

$J + 1$	f , МГц	f_c , МГц	$f - f_c$, кГц
1	12 162,979(1) [27]	12 162,979 08(0)	−0,08
2	24 325,927(1) [28]	24 325,926 92(1)	0,08
3	36 488,812 1(4) [29]	36 488,812 30(1)	−0,20
4	36 488,812(1)	36 488,812 30(1)	−0,30
5	48 651,603 3(20)	48 651,603 97(2)	−0,63
...	...	...	...
7	85 139,105 21(54)	85 139,104 40(4)	0,81
8	97 301,208 97(26)	97 301,208 90(4)	0,07
9	109 463,063 86(17)	109 463,063 52(4)	0,34
10	121 624,637 08(18)	121 624,637 02(4)	0,06
11	133 785,898 05(15)	133 785,898 17(5)	−0,12
12	145 946,815 74(10)	145 946,815 72(5)	0,02
14	170 267,495 03(17)	170 267,495 08(5)	−0,05
15	182 427,194 4(2)	182 427,194 41(6)	−0,01
16	194 586,424 88(20)	194 586,425 18(6)	−0,30
17	206 745,156 20(15)	206 745,156 16(6)	0,04
18	218 903,355 5(8)	218 903,356 10(6)	−0,60
19	231 060,993 81(40)	231 060,993 75(6)	0,06
20	243 218,037 80(33)	243 218,037 88(6)	−0,08
21	255 374,457 14(51)	255 374,457 23(6)	−0,09
22	267 530,220 52(52)	267 530,220 55(6)	−0,03
23	279 685,296 66(59)	279 685,296 60(6)	0,06
24	291 839,653 62(80)	291 839,654 13(6)	−0,51
25	303 993,262 39(32)	303 993,261 88(6)	0,51
26	316 146,088 63(74)	316 146,088 59(6)	0,04
27	328 298,102 66(94)	328 298,103 03(6)	−0,37
28	340 449,273 91(82)	340 449,273 92(6)	−0,01
29	352 599,570 22(39)	352 599,570 01(7)	0,21
30	364 748,960 32(47)	364 748,960 04(7)	0,28
31	376 897,412 68(60)	376 897,412 74(7)	−0,06
32	389 044,897 6(11)	389 044,896 86(8)	0,74
33	401 191,381 04(12)	401 191,381 12(9)	−0,08
34	413 336,834 4(10)	413 336,834 26(9)	0,14
35	425 481,224 89(23)	425 481,225 00(10)	−0,11
36	437 624,522 1(7)	437 624,522 09(11)	0,01
37	449 766,693 6(14)	449 766,694 23(12)	−0,63
38	461 907,710 40(38)	461 907,710 15(13)	0,25
39	474 047,537 5(20)	474 047,538 58(14)	−1,08
40	486 186,147 9(23)	486 186,148 23(16)	−0,33
41	498 323,508 02(54)	498 323,507 82(17)	0,20
42	510 459,586 71(109)	510 459,586 06(19)	0,65
43	522 594,351 35(117)	522 594,351 66(20)	−0,31
...	...	...	...

74	897 950,171(7)	897 950,16 0 26(215)	10,74
75	910 026,384(11)	910 026,381 70(231)	2,30
76	922 100,248(16)	922 100,256 08(248)	−18,08
76	922 100,238(11)	922 100,256 08(248)	−8,08
77	934 171,756(13)	934 171,751 97(267)	17,03
77	934 171,769(10)	934 171,751 97(267)	4,03
78	946 240,830(11)	946 240,837 96(286)	−7,96
79	958 307,437(28)	958 307,482 61(307)	−45,61
...	...	...	...
85	1 030 654,359(27)	1 030 654,322 14(460)	36,86
86	1 042 702,991(16)	1 042 702,997 14(491)	−6,14
87	1 054 748,975(16)	1 054 748,979 21(524)	−4,21
88	1 066 792,231(10)	1 066 792,236 90(558)	−5,90
90	1 090 870,459(29)	1 090 870,453 18(632)	5,82

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что погрешность определения центральной частоты спектральной линии молекулы по единичному измерению существенно ниже статистического разброса частот повторных измерений, поэтому не является корректной. Обсуждаются возможные причины систематических ошибок, приводящие к увеличению неопределённости измерений центральных частот линий, и способы выявления этих ошибок. В диапазоне до 522 ГГц получены экспериментальные значения частот вращательных переходов молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ с абсолютной погрешностью около 0,4 кГц и определены вращательные константы. Проведённый по результатам обработки экспериментальных данных расчёт спектра позволяет использовать измеренные и рассчитанные частоты линий в качестве вторичного стандарта частоты.

Авторы выражают глубокую признательность А. П. Шкаеву и А. Ф. Андриянову за техническую поддержку измерений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-02-00435-а, 12-02-00059-а, 11-02-12284-офи-м, 13-02-12220-офи-м), программы ОФН РАН «Современные проблемы радиофизики» и Министерства образования и науки РФ (соглашение 8421 по направлению «Физика, астрономия»).

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. Т. 1, № 73. С. 111.
3. Cazzoli G., Puzzarini C., Lapinov A. V. // *Astrophys. J.* 2003. V. 529. P. L95.
4. Лапинов А. В., Голубятников Г. Ю., Марков В. Н., Гварнери А. // *Письма в Астрон. журн.* 2007. Т. 33, № 2. С. 143.
5. Levshakov S. A., Molaro P., Lapinov A. V., et al. // *Astron. Astrophys.* 2010. V. 512. P. A44.
6. Landman D. A., Roussel-Dupre R., Tanigawa G. // *Astrophys. J.* 1982. V. 261. P. 732.
7. Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models, consequences for applications. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 432 p.
8. Kukolich S. G., Oates D. E., Wang J. H. S. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 4686.

9. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. М.: Наука, 1990. 512 с.
10. Demtroeder W. Laser spectroscopy. Basic concepts and Instrumentation. New York: Springer, 2003. 987 p.
11. Costain C. C. // Can. J. Phys. 1969. V. 47. P. 2431.
12. Голубятников Г. Ю., Белов С. П., Леонов И. И. и др. // Изв. вузов. Радиофизика. 2013. Т. 56, № 8–9. С. 666.
13. Golubiatnikov G. Yu., Lapinov A. V., Guarnieri A., Knoechel R. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 234. P. 190.
14. Matton S., Rohart F., Bocquet R., et al. // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 239. P. 182.
15. Koshelev M. A., Tretyakov M. Yu., Rohart F., Bouanich J.-P. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 124316.
16. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Belov S. P., et al. // J. Mol. Spectrosc. 2012. V. 280. P. 110.
17. Lewen F., Gendriesch R., Pak I., et al. // Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 69, No. 1. P. 32.
18. Kochanov V. P., Belov S. P., Golubiatnikov G. Yu. // JQSRT. 2014. V. 149. P. 146.
19. Karplus R. // Phys. Rev. 1948. V. 73, No. 9. P. 1027.
20. Reid J., Labrie D. // Appl. Phys. 1981. V. 26B. P. 203.
21. De Vreede J. P. M., Gillis M. P. W., Dijkerman H. A. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128. P. 509.
22. Pickett H. M. // Appl. Opt. 1980. V. 19. P. 2745.
23. Belov S. P., Tretyakov M. Yu., Suenram R. D. // Astrophys. J. 1992. V. 393. P. 848.
24. Gazzoli G., Dore L. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 141. P. 49.
25. Dore L. // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 221. P. 93.
26. Townes C. H., Shawlow A. L. Microwave Spectroscopy. New York: McGraw Hill, 1955. 698 p.
27. Kukolich S. G., Oates D. E., Wang J. H. S. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4686.
28. Wang J. H. S., Oates D. E., Ben-Reuven A., Kukolich S. G. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5268.
29. De Vreede J. P. M., Gills M. P. W., Dijkerman H. A. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128. P. 509.
30. <http://spec.jpl.nasa.gov/>

Поступила в редакцию 5 ноября 2014 г.; принята в печать 24 декабря 2014 г.

ON THE ACCURACY OF THE SPECTRAL-LINE FREQUENCY MEASUREMENTS WHEN STUDYING THE ROTATIONAL TRANSITIONS OF THE $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ MOLECULE IN THE MILLIMETER AND SUBMILLIMETER WAVELENGTH RANGES

G. Yu. Golubiatnikov, S. P. Belov, and A. V. Lapinov

The absolute error when determining the center frequency of the molecule spectral line during a single measurement, which is obtained by fitting the line shape to the model profile, is usually significantly smaller than the statistic frequency spread in the repeated measurements. The possible causes of the systematic errors leading to an increase in the uncertainty of the line-center frequency measurements. By the example of the multiple spectral measurements of the rotational transitions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ molecule in the millimeter and submillimeter wavelength ranges (with a frequency of up to 522 GHz), using the Lamb-dip method, we determine the absolute error of the performed measurements, which amounted to 0.4 kHz. New precision values of the center frequencies of the rotational transitions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ molecule and more accurate values of the rotational constants, which are calculated by the measured frequencies, are presented.

Г. Ю. Голубятников, С. П. Белов, А. В. Лапинов

701