

Терагерцовое излучение: применение в молекулярной спектроскопии и источники молекулярного излучения

А.Г. Ситников¹, В.М. Михайлов², А.Е. Тельминов^{1*}

¹Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 4.08.2009 г.

Приведены результаты расчета спектров терагерцового излучения молекул, представляющих интерес для оптики атмосферы (CH_4 и его изотопические разновидности), важных для диагностики водородной плазмы и астрофизики (He^3H^+ , H_3^+ и их дейтерозамещенные модификации). Исследованы принципиальные аспекты теории спектров длинноцепочечных углеродосодержащих молекул типа HC_{2n+1}N в возбужденных колебательных состояниях. Эти соединения важны в технологиях создания полимерных сверхпрочных материалов на основе нановолокон. Обсуждены возможности генерации терагерцового излучения в полужестких молекулах с использованием лазеров с оптической накачкой. Энергетический спектр и интенсивности линий исследуются на основе теории запрещенных вибронных переходов в молекулах.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, запрещенные переходы, метан, молекулярный ион водорода, линейные молекулы, оротрон; terahertz radiation, forbidden transitions, methane, molecular hydrogen ion, linear molecules, orotron.

Введение

Значительный интерес к терагерцовому диапазону частот (0,1–10 ТГц) связан прежде всего с исключительноными свойствами «проникающего» (как и рентгеновского) ТГц-излучения, с одной стороны, и замечательными энергетическими характеристиками молекулярных систем в ТГц-области, такими как внутри- и межмодовые резонансы с высоковольтными вращательными уровнями энергии и т.п. — с другой [1, 2]. Многие среды имеют окна прозрачности в ТГц-диапазоне, что позволяет создавать системы ТГц-видения для медицинских и антитеррористических целей, досмотра багажа на авиалиниях и т.д. [3].

Близлежащий к терагерцовому частотному диапазону субмиллиметровый диапазон был основательно исследован в 60-е гг. благодаря работам советских ученых и в первую очередь работам нижегородских ученых под руководством А.Ф. Крупного [4]. Ими был выполнен ряд пионерных работ по изучению молекулярных систем, таких как муравьиная кислота, арсин, фосфин, в области высоковольтных вращательных состояний [4]. Важно отметить и работы, выполненные в Институте спектроскопии РАН на оротроне-спектрометре, источником излучения в котором является лазер

на свободных электронах [4, 5]. В рабочем диапазоне оротрона от 80 до 180 ГГц были исследованы практически все типичные полужесткие молекулы: CH_4 , CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{J}$) и др. Созданный РАД-спектрометр по чувствительности превосходил все имеющиеся в то время спектрометры в субмиллиметровом диапазоне [2, 4]. В верхней части рабочей области оротрон простирается и в ТГц-область. В последние годы на оротрон-спектрометре специалистами из Института спектроскопии РАН и немецкими специалистами успешно проводятся исследования ван-дер-ваальсовых комплексов, важных для понимания процессов в моменты Большого взрыва [6].

В настоящее время появились сообщения о создании источников в ТГц-области (30 мкм–3 мм) и результаты исследований ряда молекулярных спектров на спектрометрах, работающих в ТГц-области (3,33–333 cm^{-1}). Спектроскопические данные для ТГц-области можно найти в известных базах данных HITRAN и GEISA2008. Разрабатываются новые полупроводниковые ТГц-источники, например квантовые каскадные генераторы и др. [7]. Совершенствуются известные генераторы ТГц-излучения с электронными потоками (оротрон, гиротрон, лазер на свободных электронах, лампы обратной волны и т.д.), а также твердотельные и газовые лазеры с оптической накачкой [8–11]. Можно отметить, что так называемая «терагерцовая дыра» в спектроскопии успешно закрывается [8]. Тем не менее поиск эффективных источников ТГц-

* Алексей Геннадьевич Ситников (alex@to.hcei.tsc.ru); Владимир Михайлович Михайлов (vmm@asd.iao.ru); Алексей Евгеньевич Тельминов.

излучения, повышение мощности излучения, увеличение диапазона перестройки излучения будут представлять большой интерес еще долгие годы.

В настоящей статье рассмотрены источники ИК-излучения, перспективные для возбуждения молекулярных и твердотельных сред с целью создания лазерной системы в ТГц-области, и ряд проблем молекулярной спектроскопии, решение которых важно для астрофизики, молекулярной физики, физики плазмы.

1. Описание техники

Использование ИК-излучения для возбуждения лазерных сред с целью генерации излучения в дальней ИК- и ТГц-областях можно считать традиционным [9]. Но поиск эффективных систем накачки для повышения мощности ТГц-излучения остается актуальным. Для генерации ТГц-излучения в нелинейных кристаллах в основном используют принцип выделения разностной частоты двух ИК-лазеров [9]. Использование системы из ИК-лазеров и нелинейного кристалла, например GaAs, позволяет достигать мощности ТГц-излучения в импульсе до 2 кВт при комнатной температуре [10]. При накачке ИК-лазером газовых сред, например паров метилового спирта или аммиака, достигаются мощности ТГц-излучения порядка десятков мВт в непрерывном одночастотном режиме [11].

В лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН (ЛОИ ИСЭ СО РАН) разработан ряд эффективных газовых ИК-лазеров различных типов [12, 13]. Наиболее перспективными по мощностным и временным характеристикам для использования в качестве накачки нелинейных кристаллов и газовых смесей являются лазеры с поперечным разрядом, с индуктивными накопителями энергии и полупроводниковыми наносекундными прерывателями тока — SOS-диодами (от англ. Semiconductor Opening Switch). В 2009 г. на основе лазеров, представленных в [12, 13], В.М. Орловский и А.Н. Панченко (ЛОИ ИСЭ СО РАН) разработали импульсные лазеры с параметрами, необходимыми для ИК-накачки нелинейных кристаллов: CO₂-лазер (длина волны 10,6 мкм, энергия ИК-излучения в импульсе до 5 Дж, длительность на полувысоте около 50 нс и по основанию 2–5 мкс), HF-лазер (длина волны 2,8 мкм, энергия ИК-излучения до 0,5 Дж в импульсе, длительность по основанию около 500 нс). Конструкции лазеров дают возможность менять газовую смесь и соответственно длину волны и частоту ИК-излучения. Такие параметры ИК-лазеров накачки позволяют надеяться на построение системы генерации ТГц-излучения мощностью примерно 1 кВт [10].

2. Проблемы ТГц-спектроскопии

Рассмотрим молекулярные системы с позиции теории запрещенных ровибронных переходов в основном и возбужденных вибронных состояниях, а именно: метан и его дейтерозамещенные разновидности,

подробно спектр монодейтерометана в ТГц-области, молекулярный ион водорода H₃⁺, длинноцепочечные углеродосодержащие линейные молекулы типа HC_{2n+1}N или OC_{2n+1}S в возбужденных колебательных состояниях.

Вращательный спектр монодейтерометана

Обсудим вначале проблему дипольных моментов метана в основном и возбужденных колебательных состояниях и спектр монодейтерометана в основном вибронном состоянии. В табл. 1 приведены численные значения параметров в операторе эффективного дипольного момента метана в основном и возбужденных колебательных состояниях.

Таблица 1

Численные значения параметров в операторе эффективного дипольного момента метана [14]

\tilde{M}_{mn}	Параметр	Значение, Д	Полоса
\tilde{M}_{03}	Θ_z^{xy}	$1,9767 \cdot 10^{-5}$	
\tilde{M}_{05}	Θ_J	$-0,6213 \cdot 10^{-9}$	$\nu_0-\nu_0$
	Θ_K	$0,0328 \cdot 10^{-9}$	
\tilde{M}_{21}	Θ_{33}	0,0135	$\nu_3-\nu_3$
\tilde{M}_{22}	Θ_{13z}^{xy}	$-2,2096 \cdot 10^{-4}$	
\tilde{M}_{21}	Θ_{44}	0,0133	$\nu_4-\nu_4$
\tilde{M}_{22}	Θ_{14z}^{xy}	$11,9802 \cdot 10^{-4}$	
	Θ_{14z}^{xy}	$4,6771 \cdot 10^{-4}$	диада (ν_2, ν_4)
\tilde{M}_{22}	Θ_{13z}^{xy}	$1,4643 \cdot 10^{-4}$	
	Θ_{24}	-0,0204	$\nu_2-\nu_4$

Из табл. 1 следует, что дипольные моменты вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях имеют значения $\sim 0,01$ Д, т.е. значения дипольных моментов первых обертонов и составных тонов метана, которые уже наблюдались в ИК-области существующими методами спектроскопии высокого разрешения.

На рис. 1 дано схематическое представление запрещенных вращательных и одноквантовых колебательных переходов в молекуле метана, указаны операторы дипольных моментов, приводящих к активации переходов [14, 15].

Для монодейтерометана (CH₃D) приведены результаты расчета спектра в ТГц-области с использованием результатов работ [16, 17] и новых проведенных расчетов.

Коэффициент поглощения в пике линии перехода $JK \rightarrow J'K'$ ($E_{JK} < E_{J'K'}$) для молекул типа симметричного волчка рассчитывается по формуле [2]:

$$\alpha_{\max} (\text{см}^{-1}) = \frac{12,22 \cdot 10^{-4} F_V i_c g_I g_K g_J \sigma B \sqrt{A} v^2 \{M_{JK}\}^2}{T^{5/2} (\Delta\nu)_1},$$

$$F(J \rightarrow J', k \rightarrow k') \left[1 - \frac{0,024v}{T} \right] e^{-0,048E_J/kT},$$

где $K = |k|$;

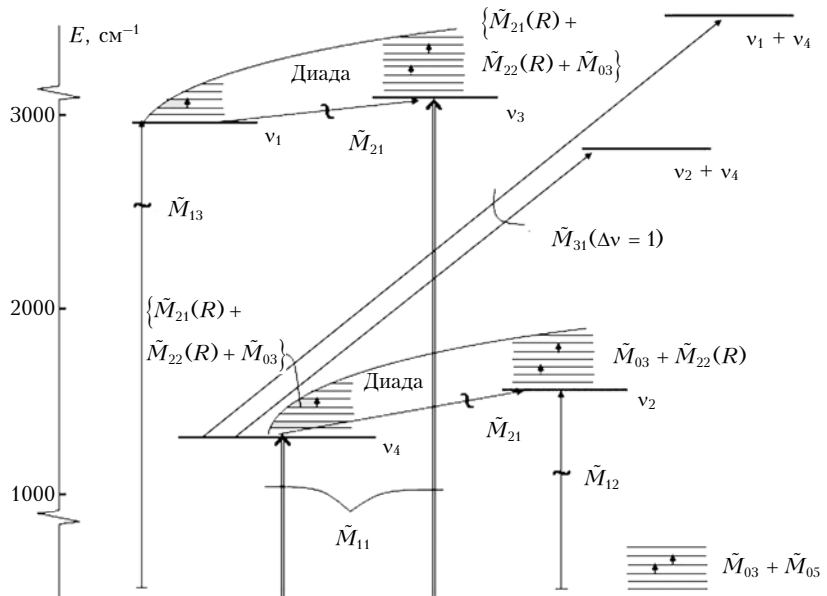


Рис. 1. Схема запрещенных вращательных и одноквантовых колебательных переходов в молекулах типа метана; указаны операторы дипольных моментов, приводящие к активизации переходов

$$g_K = \begin{cases} 1 & \text{для } k = 0, \\ 2 & \text{для } k > 0 \end{cases}, \quad g_J = 2J + 1, \quad v = E_{J'K'} - E_{JK};$$

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)k^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)k^2 - D_K k^4.$$

Здесь F_V – доля молекул в данном колебательном состоянии; i_c – концентрация наблюдаемого изотопа; σ – число симметрии; g_I – приведенный ядерный статистический весовой множитель; $(\Delta\nu)_1$ – ширина линии для $P = 1$ мм рт. ст.; T – абсолютная температура, К. Размерности величин A, B, D_J, D_{JK}, D_K в ГГц, $(\Delta\nu)_1$ в МГц, M_{JK} в Д.

Для монодейтерометана имеем следующие величины вращательных и центробежных постоянных для основного колебательного состояния (см^{-1}) из [18]:

$$\begin{aligned} B_0 &= (3,880\,088 \pm 0,000\,016), \\ A_0 - B_0 &= (1,370\,615 \pm 0,000\,053), \\ A_0 &= (5,250\,703 \pm 0,000\,056), \\ D_0^J &= (5,1739 \pm 0,0051) \cdot 10^{-5}, \\ D_0^{Jk} &= (1,2375 \pm 0,0023) \cdot 10^{-4}, \\ D_0^k &= -(7,680 \pm 0,037) \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

В единицах ГГц эти постоянные имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} B_0 &= (116,332\,113\,429\,665 \pm 0,004\,796\,679\,392), \\ A_0 - B_0 &= (41,090\,004\,530\,413 \pm 0,001\,588\,900\,048), \\ A_0 &= (157,412\,117\,960\,079 \pm 0,001\,678\,837\,787), \\ D_0^J &= (15,510\,962\,191\,418 \pm 0,015\,289\,415\,562) \cdot 10^{-4}, \\ D_0^{Jk} &= (37,099\,377\,172\,500 \pm 0,068\,952\,266\,260) \cdot 10^{-4}, \\ D_0^k &= -(23,024\,061\,081\,600 \pm 0,110\,923\,210\,940) \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

При расчете коэффициента поглощения α_{\max} (см^{-1}) и частот переходов для CH_3D были использованы: $T = 300$ К, $(\Delta\nu)_1 = 1$ МГц, $\sigma g_I = 3$ для $k = 3n$ и $\sigma g_I = 3/2$ для других k .

В табл. 2 для $K = 0, 3, 6$ приведены результаты расчета α_{\max} и частот запрещенных вращательных переходов $J, k \rightarrow J+1, k+3$.

В табл. 3 для $J = 3, 6, 9, 12, 15$ приведены результаты расчета α_{\max} , частот и эффективных дипольных моментов разрешенных вращательных переходов $J, k \rightarrow J+1, k$. Отметим, что для этого типа (разрешенных) переходов вычисление α_{\max} для $k \neq 0$ проводилось по формуле [2]:

$$\begin{aligned} \alpha_{\max}(k \neq 0) &= 4g_I \alpha_{\max}(k=0) \left[1 - \frac{k^2}{(J+1)^2} \right] \times \\ &\times \exp \left[-\frac{0,48(A-B)k^2}{T} \right], \end{aligned}$$

где $g_I = 1/2$ для $k = 3n$ ($n \neq 0$), $g_I = 1/4$ для $k \neq 3n$ и $k = 0$.

Важно знать, в какой области различные молекулы имеют наиболее сильные линии поглощения, для того чтобы иметь возможность для их оптического детектирования. Это представляет исключительно важный интерес: для молекул с малыми дипольными моментами, для наблюдения линий редких изотопов и вращательных линий молекул в слабозаселенных колебательных состояниях. Для того чтобы найти величину J наиболее сильного $J \rightarrow J+1$ -перехода, необходимо продифференцировать α_{\max} по J , положить производную равной нулю и решить уравнение относительно J . Получается следующий результат [2]:

Таблица 2

Коэффициент поглощения α_{\max} и частоты запрещенных переходов $J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K + 3$

J	K = 0		K = 3		K = 6		K = 9	
	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹
2	1,06736115	0,00010						
3	1,29950875	0,00069						
4	1,53144065	0,00258						
5	1,76311965	0,00695	2,50214526	0,00964				
6	1,99450850	0,01491	2,73253243	0,03336				
7	2,22556999	0,02695	2,96245868	0,07232				
8	2,45626689	0,04237	3,19188678	0,12298	3,93301840	0,03200		
9	2,68656197	0,05926	3,42077951	0,17754	4,16037520	0,08560		
10	2,91641801	0,07485	3,64909963	0,22616	4,38702590	0,14540		
11	3,14579777	0,08634	3,87680992	0,25988	4,61293310	0,19640	5,35864346	0,03158
12	3,37466404	0,09175	4,10387315	0,27320	4,83805980	0,22760	5,58169996	0,07020
13	3,60297957	0,09039	4,33025211	0,26530	5,06236860	0,23540	5,80380506	0,09974
14	3,83070716	0,08300	4,55590955	0,23966	5,28582230	0,22140	6,02492154	0,11316
15	4,05780957	0,07134	4,78080825	0,20244	5,50838380	0,19200	6,24501217	0,11078
16	4,28424958	0,05759	5,00491100	0,16058	5,73001570	0,15500	6,46403972	0,09704
17	4,50998995	0,04380	5,22818055	0,12000	5,95068090	0,11700	6,68196696	0,07764
18	4,73499347	0,03146	5,45057969	0,08470	6,17034210	0,08300	6,89875668	0,05744
19	4,95922290	0,02138	5,67207119	0,05660	6,38896210	0,05560	7,11437163	0,03964
20	5,18264101	0,01378	5,89261781	0,03586	6,60650370	0,03520	7,32877460	0,02566
21	5,40521059	0,00843	6,11218234	0,02160	6,82292960	0,02100	7,54192836	0,01566
22	5,62689441	0,00490	6,33072755	0,01236	7,03820260	0,01200	7,75379568	0,00902
23	5,84765523	0,00271	6,54821621	0,00674	7,25228560	0,00640	7,96433933	0,00494
24	6,06745584	0,00143	6,76461109	0,00350	7,46514120	0,00320	8,17352210	0,00256
25	6,28625900	0,00072	6,97987498	0,00174	7,67673220	0,00160	8,38130674	0,00126
26	6,50402749	0,00035	7,19397063	0,00082	7,88702150	0,00060	8,58765604	0,00060
27	6,72072408	0,00016	7,40686082	0,00038	8,09597170	0,00020	8,79253277	0,00026
28	6,93631155	0,00007	7,61850834	0,00016	8,30354570	0,00000	8,99589971	0,00012

Таблица 3

Коэффициент поглощения α_{\max} и частоты разрешенных переходов $J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K$

K	J = 15		J = 12		J = 9		J = 6		J = 3	
	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹	Частота v, ТГц	$\alpha_{\max} \cdot 10^3,$ см ⁻¹
0	3,69689519	0,17294	3,01074450	0,74100	2,32023833	1,65557	1,62638180	1,79742	0,93018001	0,70063
1	3,69570799	0,08899	3,00977990	0,37859	2,31949633	0,84253	1,62586240	0,91261	0,92988321	0,35528
2	3,69214639	0,09664	3,00688610	0,40297	2,31727033	0,88678	1,62430420	0,95422	0,92899281	0,37010
3	3,68621039	0,21932	3,00206310	0,88775	2,31356033	1,92077	1,62170720	2,04611	0,92750881	0,78909
4	3,67789999	0,12832	2,99531090	0,50139	2,30836633	1,06266	1,61807140	1,11798		
5	3,66721519	0,15273	2,98662950	0,57504	2,30168833	1,19180	1,61339680	1,23672		
6	3,65415599	0,36542	2,97601890	1,32678	2,29352633	2,68856	1,60768340	2,75082		
7	3,63872239	0,21758	2,96347910	0,76372	2,28388034	1,51449				
8	3,62091439	0,25613	2,94901010	0,87190	2,27275034	1,69459				
9	3,60073199	0,59319	2,93261190	1,96490	2,26013634	3,74953				
10	3,57817519	0,33674	2,91428450	1,08893						
11	3,55324400	0,37411	2,89402791	1,18445						
12	3,52593840	0,81240	2,87184211	2,52468						
13	3,49625840	0,43077								
14	3,46420400	0,44606								
15	3,42977520	0,90198								

$J_{\text{опт}}$ (для наиболее сильных линий) \approx

$$\approx 5,5 \left(\frac{T(K)}{B(\text{МГц})} \right)^{1/2}.$$

Используя $J_{\text{опт}}$, можно легко найти оптимальную частотную область для детектирования спектра поглощения молекулы из соотношения

$$v_{\text{опт}} \text{ (для наиболее сильных линий)} \approx \approx 2B (J_{\text{опт}} + 1) = 2B + 11 (BT)^{1/2}.$$

Как видно из табл. 2 и 3, в области $\sim 3-4$ ТГц интенсивности запрещенных переходов примерно на порядок меньше разрешенных, а в области $5-6$ ТГц интенсивности запрещенных и разрешенных переходов могут быть сравнимы по величине. К аналогичному заключению можно прийти и для дейтерометанов, и вообще для большинства дейтерозамещенных разновидностей неполярных молекул. Однако в высокочастотной (> 4 ТГц) области могут ожидать колебательно-вращательные переходы горячих полос

поглощения, но эти два типа переходов будут различаться правилами отбора, различной зависимостью интенсивностей от температуры и от квантовых чисел J и k .

Молекулярный ион водорода H_3^+

Две концепции, развитые ранее одним из авторов, положены в основу анализа внутримолекулярной динамики иона H_3^+ : 1) теория связанных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах [19, 20]; 2) концепция нового представления эффективных гамильтонианов (ЭГ) и эффективных операторов, наблюдаемых (физических величин) в вырожденных колебательных состояниях, основанная на лемме о поведении аналитических функций от псевдоугловых моментов дважды вырожденных мод [21]. Важно отметить три работы, положившие начало современным исследованиям иона H_3^+ : первое экспериментальное наблюдение ИК-полосы ν_2 Т. Ока [22], *ab initio* расчеты G.D. Carney и R.N. Porter [23], предсказание запрещенных переходов в спектрах H_3^+ М.Д. Алиевым и В.М. Михайловым [24]. На рис. 2 приведены вычисленные в [23, 24] положения и времена жизни уровней H_3^+ вплоть до 1000 см^{-1} . Экспериментальные работы, выполненные в группе Т. Ока [25, 26], интерпретируются в рамках развитых ранее концепций [14, 18, 20]. Важно отметить, что до сих пор нет экспериментальных данных по изучению спектров иона H_3^+ в субмиллиметровой и ТГц-областях.

Следует отметить достижения последних лет в квантово-механических расчетах характеристик H_3^+ [27], в частности предсказания положения не-

ких колебательных уровней в возбужденном распадном электронном состоянии H_3^+ .

Длинноцепочечные линейные молекулы

В последнее время проявляется большой интерес к изучению МВ- и ИК-спектров длинноцепочечных молекул с общей формулой $HC_{2n+1}N$. Это связано прежде всего с тем, что в спектрах многих межзвездных молекулярных облаков довольно легко на радиотелескопах наземного базирования наблюдаются линии таких молекул. Уже обнаружены линии цианацетиленов вплоть до $HC_{11}N$, причем концентрация этих молекул в «плотных» облаках довольно высокая. Например, HC_3N уступает по концентрации только водороду и моноокиси углерода. Тем самым цианацетилен служит хорошим зондом для изучения межзвездной среды. В настоящее время усилия астрофизиков направлены на поиск ИК-линий этих молекул и ряда линий в возбужденных колебательных состояниях, попадающих в ТГц-диапазон. Успех этих поисков может быть определяющим не только для выяснения физических механизмов образования самих цианацетиленов, но и для решения более общей проблемы образования сложных молекул в межзвездной среде. Так, согласно существующим гипотезам цианацетилены и некоторые другие нестабильные молекулы являются промежуточными реагентами ион-молекулярных реакций [28].

Спектры цианацетиленов при высоком разрешении имеют еще и самостоятельное значение из-за наличия у таких молекул низкочастотных вырожденных колебаний. Поэтому в МВ-спектрах наряду с линиями основного колебательного состояния, образующими регулярную серию, проявляются нерегулярные серии линий, относящихся к возбужденным

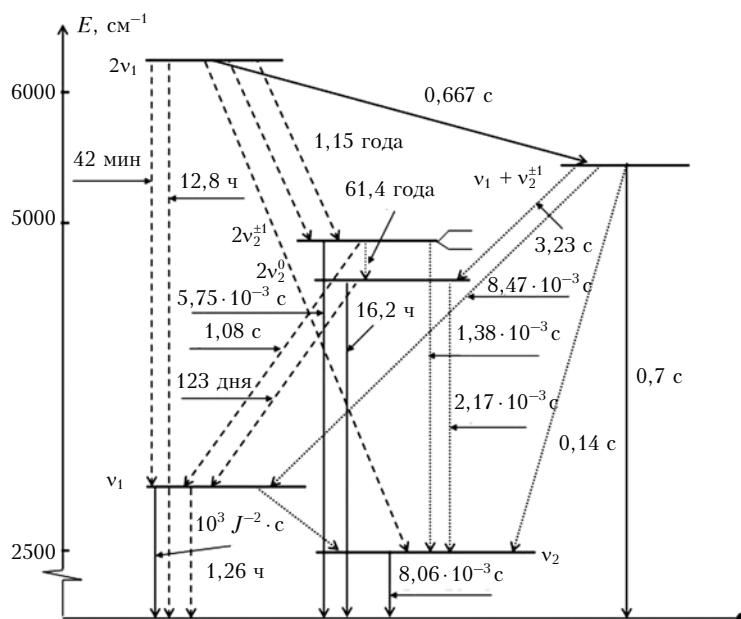


Рис. 2. Вычисленные положения и времена жизни уровней H_3^+ ; сплошные линии – разрешенное, пунктирные – запрещенное дипольное излучение; штриховые – квадрупольное излучение состояниям, и линии переходов между компонентами ангармонического и квадрупольного расщепления [29].

Представим необходимые для анализа спектров в ТГц-области матричные элементы оператора H_{St} , описывающего линейный Штарк-эффект в трехатомных линейных молекулах типа OCS. Оператор H_{St} в рассматриваемом случае имеет вид

$$H_{St} = -\varepsilon_z \tilde{M}_z(R) = -\varepsilon_z \sum_{\tau} \tilde{\mu}_{\tau}(R) \lambda_{z\tau}, \quad \tau = 0, \pm 1.$$

Операторы $\tilde{M}_z(R)$ и $\tilde{\mu}_{\tau}(R)$ являются неприводимыми тензорными операторами первого ранга ($\tilde{M}_z = T_0^I$ и $\tilde{\mu}_{\tau} = \tilde{T}_{\tau}^I$), связанными соотношением $T_0^I = \sum_t D_{0t}^I \tilde{T}_{\tau}^I$, где D_{0t}^I – матрица конечных вращений. По построению $\tilde{M}(R)$ матричные элементы H_{St} линейной молекулы вычисляются в базисе $\left\{ \{V_s\}, \{V_t^z\} \right\} \cdot |J, k, m\rangle$ ($k = \sum_t l_t$) жесткого волчка H_{02} и совокупности гармонических осцилляторов H_{20} . Для сохранения аналогии с молекулами типа симметричного волчка для квантового числа колебательно-углового момента будем использовать символ k . В базисе $|J, k, m\rangle = \left[(2J+1)/8\pi^2 \right] D_{km}^J$ матричные элементы $H_{St} = -T_0^I \varepsilon_z = -\varepsilon_z (\sum_{\tau} D_{0\tau}^I \tilde{T}_{\tau}^I)$ хорошо известны:

$$\langle \gamma' J' k' | H_{St} | \gamma J k m \rangle = -\varepsilon_z (-1)^{k+m} \left[(2J+1)(2J'+1) \right]^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -k' & \tau & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \langle \gamma' J' k' | \tilde{T}_{\tau}^I | \gamma J k \rangle,$$

где

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -k' & \tau & k \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix}$$

– 3j-символы Вигнера.

Для трехатомных линейных молекул $\gamma = v_1 v_2 v_3$ ($l = k$), и если не учитывается при построении $M(R)$ вклад от l -удвоения, то в приведенном матричном элементе $k = k'$ и $\gamma = \gamma'$, так как $v_1 v_2 v_3 = v_1' v_2' v_3'$ по определению $M(R)$. Приведенный матричный элемент при этом сводится к матричному элементу от \tilde{T}_0^I , который после вычисления в базисе $H_{20} + H_{02}$ принимает в вид

$$\langle \gamma' J' l | \tilde{T}_0^I | \gamma J l \rangle = \mu_v(J, l) = \mu_v + \mu(J', l),$$

где

$$\mu_v = \mu_e + \sum_n \theta_{nn}^z \left(V_n + \frac{d_n}{2} \right) + \sum_{n'n''} \theta_{n'n''}^z \left(V_n + \frac{d_n}{2} \right) \left(V_{n'} + \frac{d_{n'}}{2} \right);$$

$$\mu_{[v]}(J', l) = -(\theta_z^{xx} + \theta_l^{xx} - \theta_{ll}^z) l^2 + \begin{cases} \theta_z^{xx} (J+1)^2 \\ (\theta_z^{xx} + \theta_l^{xx}) J(J+1) \\ \theta_z^{xx} J^2 \end{cases}$$

Здесь $n = s$ (1,3); t (2); $d_s = 1$; $d_t = 2$; $J' = J + 1$, $J, J - 1$; θ – числовые множители в $\mu_{\tau}(R)$.

Заключение

Спектроскопия с терагерцовыми источниками излучения может обеспечить получение новой информации в химии и биохимии. Основное применение источников субмиллиметрового и терагерцового диапазона длин волн в физике состоит в изучении конденсированных сред в сильных магнитных полях (~15 Тл), поскольку ларморовские частоты находятся именно в субмиллиметровой полосе. Отметим также практическое применение терагерцовых источников излучения в коммуникациях, связи и мануфактурном производстве для контроля и мониторинга качества продукции.

Рассмотрены возможности конструирования источника ТГц-излучения с накачкой газовым ИК-лазером с индуктивным накопителем и полупроводниковыми прерывателями (SOS-диодами). Экспериментальное и теоретическое исследование молекулярных систем в ТГц-области частот важно для решения прямой и обратной задач, связанных с изучением водородной плазмы, метана и его дейтерированных разновидностей, длинноцепочечных углеродосодержащих линейных молекул, а также для понимания физических и химических процессов на Земле и в космосе.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору В.Ф. Тарасенко за внимание и интерес к проблеме, рассмотренной в данной статье, а также Б.А. Воронину за помощь в проведении численных расчетов.

1. *Papoušek D., Aliev M.R.* Rotation-vibration of polyatomic molecules N.-Y.: Marek Dekker Ind, 1971. 319 p.
2. *Gordy W., Cook R.L.* Microwave molecular Spectra / N.-Y.: Interscience Publ., 1984. 728 p.
3. *Dobroiu A., Yamashita M., Ohshima Y.N., Morita Y., Otani C., Kawase K.* Terahertz imaging system based on a backward-wave oscillator // *Appl. Opt.* 2004. V. 43. N 30. P. 5637–5646.
4. *Krupnov A.F., Burenin A.V.* New Methods in Submillimetre Microwave Spectroscopy, in *Molecular Spectroscopy // Modern Research. V. 2 / Ed. K.N. Rao.* N.-Y.: Ac. Press, 1976. P. 93.
5. *Думеш Б.С., Костромин В.П., Русин Ф.С., Сурин Л.А.* Высокочувствительный газовый радиоспектрометр двухмиллиметрового диапазона на базе оротрона // *Приборы и техн. эксперим.* 1992. № 5. С. 102–109.
6. *Думеш Б.С.* Микроволновая спектроскопия молекулярных ван-дер-ваальсовских комплексов в астрофизических исследованиях // *Успехи физ. наук.* 1999. Т. 169. № 3. С. 351–353.
7. *Williams B.S.* Terahertz quantum-cascade lasers // *Nature photonics.* 2007. V. 1. P. 517–525.
8. *Gorshunov B., Volkov A., Spektor I., Prokhorov A., Mukhin A., Dressel M., Uchida S., Loidl A.* Terahertz BWO-Spectroscopy // *Int. J. Infrared and Millim. Waves.* 2005. V. 26. N 9. P. 1217–1240.
9. *Веденов А.А., Мылъников Г.Д., Соболенко Д.Н.* Генерация когерентного излучения дальнего инфракрасного диапазона, основанная на применении лазеров // *Успехи физ. наук.* 1982. Т. 138. Вып. 3. С. 477–525.

10. *Tochitsky S.Y., Sung Ch., Trubnick S., Joshi Ch., Vodopyanov K.L.* High-power tunable, 0.5–3 THz radiation source based on nonlinear difference frequency mixing of CO₂ laser lines // *J. Opt. Soc. Amer. B*. 2007. V. 24. N 9. P. 2509–2516.
11. *Захарьяш В.Ф., Клементьев В.М., Малинин С.А., Тимченко Б.А., Халоян А.Г.* Малогабаритный волноводный субмиллиметровый лазер с оптической накачкой // *Приборы и техн. эксперим.* 1996. № 1. С. 130–131.
12. *Panchenko A.N., Tarasenko V.F.* Pulsed gas lasers pumped by generators with inductive energy storage // *Laser Phys*. 2006. V. 16. N 1. P. 23–39.
13. *Панченко А.Н., Орловский В.М., Тарасенко В.Ф.* Спектральные характеристики нецепных электроразрядных HF- и DF-лазеров в эффективных режимах возбуждения // *Квант. электрон.* 2004. Т. 34. № 4. С. 320–324.
14. *Гавва С.П., Михайлов В.М.* Теоретическое определение функции дипольного момента и дипольных моментов колебательно-вращательных переходов молекулы метана // *Спектроскопия высокого разрешения малых молекул.* М.: НСС, 1988. С. 148–195.
15. *Mikhailov V.M.* Evaluation of forbidden-transition dipole moments of quasi-rigid molecules in limiting ordering schemes of vibrational-rotational interactions: numerical example for the CH₄ molecule // *Proc. SPIE*. 1998. V. 3583. P. 44–52.
16. *Михайлов В.М., Воронина С.С., Пшеничников А.М.* Вычисленный «запрещенный» вращательный спектр монодейтерометана // *Оптика атмосфер. и океана.* 2001. Т. 14. № 9. С. 809–817.
17. *Михайлов В.М., Воронин Б.А.* Вычисленный микроволновый спектр монодейтерометана в области 3–4 см⁻¹ // *Оптика атмосфер. и океана.* 2003. Т. 16. № 11. С. 981–984.
18. *Olson W.B.* Infrared spectrum of CH₃D. Ground state constants and perturbation allowed transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 43. Iss. 2. P. 190–198.
19. *Михайлов В.М.* Дипольные моменты вращательных и колебательно-вращательных переходов в линейных молекулах: функция дипольного момента сероокиси углерода // *Микроволновая спектроскопия и ее применения.* М.: Наука, 1985. С. 235–328.
20. *Михайлов В.М.* Схемы упорядочения (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах // *Оптика атмосфер. и океана.* 2001. Т. 14. № 1. С. 20–33.
21. *Михайлов В.М.* Анализ парных межмодовых и собственных резонансов в энергетических спектрах квазижестких молекул на основе теории связанных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий // *Оптическая спектроскопия и стандарты частоты.* Т. 2: Коллективная монография / Под ред. Е.А. Виноградова и Л.Н. Синецы. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2009. С. 166–191.
22. *Oka T.* Observation of the Infrared Spectrum of H₃⁺ // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. N 7. P. 531–534.
23. *Carney G.D., Porter R.N.* H₃⁺: geometry dependence of electronic properties // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. N 11. P. 4251–4264.
24. *Aliev M.R., Mikhailov V.M.* Forbidden rotational and vibrational-rotational transitions in H₃(+) // *Acta Phys. Hungarica.* 1984. V. 55. N 1–4. P. 293–301.
25. *Lindsay C.M., McCall B.J.* Comprehensive evaluation of H₃⁺ Spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210. Iss. 1. P. 60–83.
26. *Gottfried J.L., McCall B.J., Oka T.* Near-infrared spectroscopy of H₃⁺ above the barrier to linearity // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 24. P. 10890–10899.
27. *Aguado A., Roncero O., Tablero C., Sanz C., Paniagua M.* Global potential energy surfaces for the H₃⁺ system. Analytical representation of the adiabatic ground state 1¹A' potential // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. N 3. P. 1240–1254.
28. *Winnewisser G., Churchwell E., Walmsley C.M.* Modern Aspects of Microwave Spectroscopy. N.Y.: Academic Press, 1978. 336 p.
29. *Алиев М.Р., Михайлов В.М.* Колебательно-вращательные спектры длинноцепочечных линейных молекул. I. Матрица энергии // *Спектроскопия высокого разрешения.* М.: Наука, 1988. С. 81–110.

A.G. Sitnikov, V.M. Mikhailov, A.E. Telminov. Terahertz radiation: applications in molecular spectroscopy and sources of molecular radiation.

The calculation results for terahertz radiation spectra of the molecules of importance for atmospheric optics (methane and its isotopic species), diagnostic of hydrogen plasma, and astrophysics (He³H⁺, H₃⁺, and deuterium-substituted modification) are presented. The principal aspects of the spectra theory for long-chain carbon molecules of HC_{2n+1}N type are studied in excited vibronic states. These compounds are important in technology of polymer super strong materials on the base of nanofibers. The possibilities of THz radiation generation in semirigid molecules with the use of optically pumped gas lasers are discussed. The spectra energy and the line intensities are investigated in the framework of the theory of forbidden rovibronic transitions in molecules.