Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Luděk Pekárek

Radiospektroskopie — nový obor moderní fysiky

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 4 (1959), No. 1, 42--53

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/137873

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1959

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.

This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* http://project.dml.cz

ovládal: úpravu obecných zlomků, mocnění a odmocňování numerické, násobení mnohočlenů, přímou a nepřímou úměrnost, řešení lineárních a kvadratických rovnic, grafické znázornění funkce lineární, kvadratické atd. pomocí vypočtených souřadnic, logaritmování atd.

Podobně musí z geometrie nutně ovládat podobnost trojúhelníku, řešení pravoúhlého trojúhelníku Pythagorovou větou a taktéž goniometricky, dále pak goniometrické funkce a konečně výpočet objemů a povrchů jednoduchých těles a obsahů rovinných útvarů.

Konečně se zjišťuje, že úsudková schopnost u většiny středoškolských absolventů je dosti malá. I když tito mají dobré vědomosti z fysiky, i když jsou zběhlí v matematických výpočtech, ztroskotávají při slovních příkladech. Jejich řešení jim činí potíže. Bude proto nutno klásti ve výuce fysice na střední škole větší důraz především na fysikální metodu myšlení.

Pevně věříme, že i v tomto směru nastane na středních školách náprava, aby tak fysika na vysokých školách mohla lépe plnit své poslání.

I když snad dnes fysika na vysokých školách technického směru uvedeného cíle plně nedosahuje, snaží se jej dosáhnout a my si všichni přejeme, aby se tak stalo v dohledné době.

RADIOSPEKTROSKOPIE — NOVÝ OBOR MODERNÍ FYSIKY

Kand. fys.-mat. věd Luděk Pekárek

1. Úvod

Fysikům je již dlouhou dobu známo, že atomy a molekuly mohou za určitých okolností — např. jsou-li v látce zahřáté na teplotu několika set nebo tisíc stupňů — vysílat elektromagnetické vlny, jejichž vlnová délka je menší než tisícina milimetru (1 mikron, μ) a které jsou lidským okem vnímány jako světlo. Je rovněž známo, že ve většině případů obsahuje světelné elektromagnetické vlnění, vysílané atomy nebo molekulami, jen zcela určité vlnové délky (frekvence), které se při rozkladu světla ve spektroskopu projevují jako jednotlivé spektrální čáry, charakteristické pro ten který atom nebo molekulu.

Ve sdělovací technice, rozhlasu, televisi a radiolokaci (zjišťování letadel) atd. se používá rovněž elektromagnetických vln, jejichž podstata je naprosto stejná, jako podstata vln světelných, avšak jejich vlnová délka je mnohem větší a pohybuje se od centimetrů (radiolokace) do mnoha set metrů (rozhlas). Technika dovede vyrábět tyto vlny ve speciálních obvodech s elektronkami, v klystronech, magnetronech atd., aniž při tom používá záření jednotlivých atomů. Tím se způsob získávání těchto dlouhých elektromagnetických vln podstatně liší od způsobu, jímž získáváme elektromagnetické vlny s vlnovou délkou, odpovídající viditelnému světlu. Ve světelných zdrojích je záření způsobováno vždy procesy v atomech látky, ať už jsou to atomy plynu v elektrickém výboji (např. u zářivek) nebo atomy v rozžhaveném kovu (vlákno žárovky) apod.

Atomy a molekuly jsou tedy schopny vysílat a také pohlcovat elektromagnetické vlny, jejichž vlnová délka odpovídá viditelnému světlu. Avšak otázka,

vysílají-li a pohlcují-li atomy a molekuly i elektromagnetické záření vlnových délek z radiofrekvenčního oboru, tj. mají-li atomy a molekuly látek i svoje vysokofrekvenční[1]) spektrální čáry, „vysokofrekvenční spektrum", zůstávala otevřenou ještě dlouho po tom, kdy technika dovedla vlny těchto frekvencí uměle vyrábět. V roce 1933 provedli sice dva Američané Cleeton a Williams měření, která ukázala, že plynný čpavek (NH_3) pohlcuje značně vysokofrekventní elektromagnetické vlny o vlnové délce blízké 1,25 cm, tato práce však zůstala ojedinělou a dlouho nenalézala pokračovatele. A pak ke konci druhé světové války, kdy byly uváděny do chodu a používány výkonné radiolokační aparatury, pracující v oboru centimetrových vln, nebylo známo prakticky nic o fysikálních vlastnostech atomů a molekul v tomto oboru elektromagnetických vln. Tento nedostatek základních fysikálních výzkumů v oboru vysokofrekvenčních vlastností látek měl neočekávané a velmi nepříjemné praktické důsledky.

Ke konci druhé světové války přešly Spojené státy americké z třícentimetrového radiolokačního pásma na pásmo s vlnovou délkou přibližně 1,3 cm. Byly vybudovány a seriově vyráběny výkonné aparatury na tuto vlnovou délku, při čemž se očekávalo, že dosah nového radaru bude větší než u do této doby používaného radaru třícentimetrového. Avšak po zavedení nového radiolokačního zařízení pro 1,3 cm se ukázalo, že jeho dosah je několikanásobně menší, než se předpokládalo. Dosah mimoto nebyl stálý, měnil se se změnou počasí, byl jiný nad pevninou a jiný nad mořem atd. Intensivní fysikální výzkum, který byl zahájen po tomto nepříjemném překvapení, ukázal, že neočekávaný efekt je způsoben absorpcí elektromagnetických vln s touto vlnovou délkou molekulami vody, obsaženými ve vodní páře a ovzduší. Molekula vody má totiž spektrum, jehož jedna čára odpovídá vlnové délce 1,3 cm, a proto je právě tato vlnová délka molekulou vody velmi silně absorbována přes to, že vodních par je v ovzduší poměrně málo; např. ve srovnání s dusíkem a kyslíkem, způsobila existence uvedené spektrální čáry vody na velkých vzdálenostech, které prochází radiolokační signál, značný útlum vln a tím podstatné zmenšení dosahu zařízení.

Kdyby byl tehdy výzkum fysikálních vlastností vysokofrekvenčních spekter molekul v pokročilejším stadiu a frekvence (vlnová délka) uvedené vysokofrekvenční spektrální čáry molekuly vody by byla známa již dříve, nebylo obtížné zvolit pro nové zařízení takovou vlnovou délku, která by byla dostatečně odlišná od vlnové délky, absorbované vodními parami. Nedostatek fysikálních měření tak způsobil zbytečné vynaložení velkých nákladů na zařízení, které nesplnilo naděje v ně kladené.

Po tomto zjištění, že molekula vody absorbuje elektromagnetické vlny s vlnovou délkou 1,3 cm, byl zahájen rozsáhlý výzkum absorpce vysokofrekventních elektromagnetických vln v různých plynech a brzy bylo nalezeno velké množství „spektrálních čar" různých plynných látek v oboru vlnových délek od několika milimetrů až po několik centimetrů (např. spektrální čára molekuly kyslíku O_2 na vlnové délce 5 mm atd.). Dnes je známo a přesně změřeno již několik tisíc spektrálních čar v oboru od 0,7 mm do 3 cm vlnové délky u více než sta plynných látek nebo par kovů. Podobně jako je tomu

[1]) Pojmem „vysokofrekvenční" je zde charakterisován obor frekvencí v radiotechnickém smyslu, tj. pásmo mezi 100 000 Hz a 100 000 MHz, což odpovídá vlnovým délkám mezi 3000 metry a 3 milimetry. Frekvence elektromagnetických vln viditelného světla je ovšem mnohem vyšší, přibližně 10^{15} Hz.

u viditelných (optických) spektrálních čar, jsou i vysokofrekvenční spektrální čáry molekul plynů charakteristické pro molekuly, které je absorbují, a je proto možné provádět touto vysokofrekvenční metodou zjišťování přítomnosti různých molekul, jejichž spektra jsou známa, např. ve směsi plynů apod. (spektrální analysa ve vysokofrekvenčním oboru). Kromě toho je možno pomocí vysokofrekvenčních spektrálních čar stabilisovat frekvenci a získat tak velmi přesný frekvenční normál, který může řídit tzv. „atomové hodiny".

Druhý, pro rozvoj radiospektroskopie neméně významný objev učinil v roku 1944 sovětský fysik Zavojskij. Zjistil, že některé paramagnetické látky, např. chlorid měďnatý (viz kap. V), absorbují vysokofrekvenční energii zcela určité vlnové délky, jsou-li umístěny v magnetickém poli cívky nebo elektromagnetu. Frekvence, kterou látka absorbuje, závisí na velikosti tohoto magnetického pole, a je tím větší, čím větší je intensita magnetického pole. Tento jev, který je způsoben magnetickými vlastnostmi elektronů v paramagnetické látce, byl nazván paramagnetickou resonancí. Zavojský nalezl nejen řadu aplikací — např. jako přesná metoda zjišťování paramagnetických radikálů při chemických reakcích apod. — avšak zvlášť důležité výsledky poskytl při zkoumání vlastností různých krystalů pevných látek. V r. 1946 byla Zavojského metoda rozšířena i na tak zvaný jaderný paramagnetismus v pracích Američanů Pounda a Blocha (viz kap. VI), kteří zjistili paramagnetickou resonanci magnetických momentů vodíkových jader — protonů — ve vodě. Rovněž jaderná paramagnetická resonance nalezla velké množství aplikací, hlavně jako nová velmi citlivá spektroskopická metoda v chemii.

Tak vznikly dva hlavní směry radiospektroskopie — vysokofrekvenční spektroskopie molekul plynů a magnetické vysokofrekvenční resonance látek, vložených do magnetického pole. Rychlost rozvoje těchto směrů i praktické důsledky objevů radiospektroskopie jsou v mnohém srovnatelné s rychlostí rozvoje jaderné fysiky. Dnes jsou prozkoumána vysokofrekvenční spektra řady plynných látek od vlnových délek, kratších než 1 mm až po vlnové délky několika cm a stále se objevují nové práce s novými objevenými a přesně proměřenými spektrálními čarami. Rovněž magnetická resonanční spektra různých pevných nebo kapalných látek, a to jak krystalických anorganických látek, tak i složitých organických sloučenin, byla měřena v řadě prací a využita v chemii a v technice. Přes velké množství již provedených měření vzrůstá i nadále rychle počet nových prací v oboru vysokofrekvenční spektroskopie a dá se očekávat, že v blízké budoucnosti bude vysokofrekvenční spektroskopie používáno k různým speciálním účelům v technické praxi již zcela běžně, podobně jako spektroskopie optické nebo infračervené.

2. Vysokofrekvenční spektra plynů

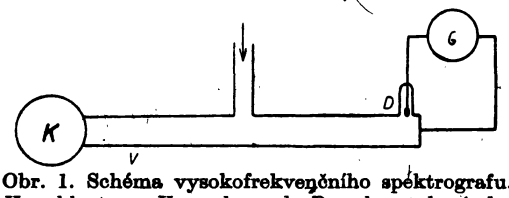
1. *Princip vysokofrekventního spektrografu*

Naprostá většina vysokofrekvenčních spektrálních čar plynů leží v oboru centimetrových a milimetrových vln. K jejich zjišťování a měření se užívá metod, vypracovaných pro radiolokační techniku. Nároky na přesnost a citlivost měřicího zařízení jsou však obyčejně mnohem vyšší, než pro běžný technický radar.

Na obr. 1 je zakresleno principiální schéma jednoduchého radiospektrografu pro měření absorpce vysokofrekvenčních elektromagnetických vln v plynech.

Jako zdroj vysokofrekvenční energie slouží klystron *K*. Elektromagnetické vlny jsou vedeny vlnovodem *V*, z něhož může být vyčerpán vzduch a vlnovod pak naplněn zkoumaným plynem. Na konci vlnovodu je umístěn krystalový detektor *D*, který mění vysokofrekvenční elektromagnetickou energii ve stejnosměrný elektrický proud. Tento elektrický proud je měřen galvanometrem *G*.

Při měření vysokofrekvenčního spektra určitého plynu se vlnovod po vyčerpání naplní plynem (např. amoniakem). Poté se postupně mění frekvence klystronu. Prochází-li frekvence klystronu při této postupné změně hodnotou, rovnou právě frekvenci spektrální čáry zkoumaného plynu, stoupne v tomto okamžiku silně absorpce vysokofrekvenční elektromagnetické energie ve vlnovodu, protože plyn, jímž je vlnovod naplněn, vlny této frekvence silně pohlcuje. Tato zvýšená absorpce elektromagnetických vln ve vlnovodu způsobí, že do místa, kde je umístěn krystalový detektor *D*, dojdou elektromagnetické vlny zeslabeny, a elektrický proud protékající galvanometrem *G*, klesne. Při postupné změně frekvence se tedy objeví pokles výchylky galvanometru vždy, kdy frekvence klystronu je rovna frekvenci spektrální čáry vyšetřovaného plynu.



Obr. 1. Schéma vysokofrekvenčního spektrografu. *K* — klystron, *V* — vlnovod, *D* — krystalový detektor, *G* — galvanometr.

Změřená křivka, znázorňující vysokofrekvenční spektrum plynného amoniaku, je zcela obdobná křivkám, které získáváme při spektroskopii optické nebo infračervené z příslušného spektrografu. Metodika měření vysokofrekvenčních spekter je ovšem naprosto odlišná od měření spekter optických a infračervených. Zastavíme se proto v dalším — i když jen velmi stručně — u jednotlivých součástí vysokofrekvenčního spektrografu a popíšeme jejich funkci.

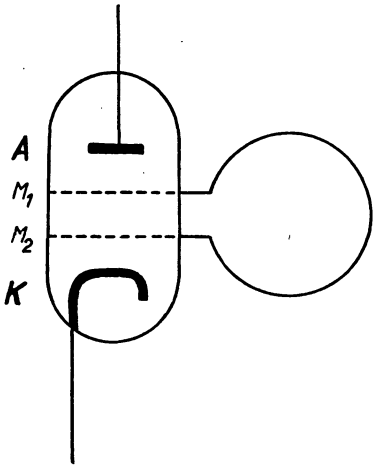
2. *Zdroj vysokofrekvenční energie — klystron*

Zatím co pro vlnové délky od nejdelších do 30 cm (1000 MHz) mohou jako zdroje sloužit generátory s obyčejnými elektronkami — triodami, pentodami — je pro vyšší frekvence nutné použít generátory zcela jiného typu. Souvisí to s tím, že vlnová délka v těchto případech je již velmi blízká rozměrům samých generátorů, a také doba průletu elektronů od katody k anodě je srovnatelná nebo i delší než je doba periody těchto kmitů. Proto již není možné normální elektronkou napětí tak vysoké frekvence zesilovat a tím méně vytvářet.

V radarové technice se jako vysilač osvědčil magnetron, jehož původcem je československý vědec prof. Žáček. Tato elektronka, která využívá elektromagnetických vln, vytvářených elektrony v silném magnetickém poli magnetu, je vhodná pro vysílače s vysokým výkonem. Ve spektroskopii, kde není potřeba velkých výkonů, tím větší však jsou požadavky, kladené na stabilitu frekvence a stabilitu výkonu zdroje vysokofrekvenční energie, se téměř výhradně používá jiného typu generátoru — tzv. reflexního klystronu. Schéma tohoto reflexního klystronu je znázorněno na obr. 2. Je to elektronka, skládající se z katody *K*, dvojice mřížek M_1, M_2 a reflexní elektrody *A*, která má záporný elektrický potenciál vůči katodě. Elektrony, vystupující z katody, jsou urychleny kladným stejnosměrným předpětím mřížek a pohybují se směrem k deskové elek-

trodě. Záporný potenciál této elektrody však odpuzuje elektrony. Ty jsou tím zpomalovány, zastaveny a nakonec vráceny zpět do prostoru mezi oběma mřížkami (odtud název reflexní elektroda, reflexní klystron — elektroda, jakoby odráží elektrony působením záporného náboje).

Je-li mezi obě mřížky klystronu zapojen dutinový resonátor, naladěný na frekvenci, odpovídající době, za kterou se elektrony vrátí zpět do prostoru mezi mřížkami, může dojít k samobuzení kmitů velmi vysoké frekvence. Elektrony, které kmitají mezi reflexní elektrodou a oběma mřížkami, způsobují, že mezi těmito mřížkami vzniká elektrické napětí velmi vysoké frekvence. Tato frekvence závisí hlavně na rozměrech klystronu (čím menší rozměry, tím vyšší frekvence) a na velikosti záporného napětí na reflexní elektrodě A. Změnou tohoto záporného napětí lze frekvenci klystronu měnit (u klystronu pro 1 cm např. v rozmezí vlnových délek od 1 cm do 0,9 cm, tj. od frekvence 29 700 MHz do frekvence 33 500 MHz, tj. jen v omezeném rozsahu). K překrytí širšího frekvenčního oboru je třeba použít většího počtu klystronů různých rozměrů.



Obr. 2. Schéma reflexního klystronu. K — katoda, M_1, M_2 — dvojice mřížek, A — reflexní elektroda.

Dnes existují klystrony, jimiž je bez mezer možno překrýt obor od vlnových délek 7 mm[2]) (43 000 MHz) do 10 cm (3000 MHz) i výše. Bližší podrobnosti o funkci a provedení klystronu je možno najít např. v knize Stránského.

Radiospektroskopie má tedy k disposici zdroje, dávající vysokofrekvenční elektromagnetickou energii od frekvencí 40 000 až 50 000 MHz (6—7 mm) do nejdelších vln (přes klystrony a triodové generátory atd.). Pro vlnové délky kratší než 5 mm nebyly zatím klystrony zkonstruovány, avšak podařilo se použitím vyšších harmonických frekvencí klystronů měřit vysokofrekvenční spektra ještě v oboru 0,7 mm, tj. 400 000 MHz, např. spektrální čárou molekuly OCS, která má frekvenci 390 000 MHz, tj. vlnovou délku 0,77 mm. (Viz kap. II.)

3. *Vlnovody, dutinové resonátory*

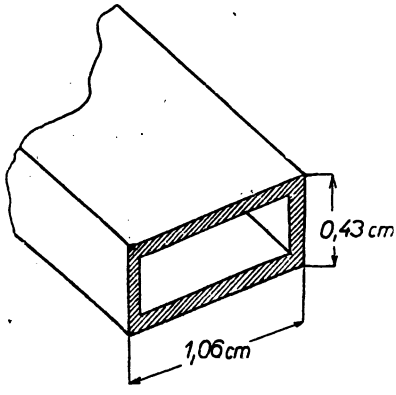
Vysokofrekvenční elektromagnetické vlny se mohou volně šířit i v neohraničeném prostoru, jak je tomu např. u radiolokačních signálů. Pro účely spektroskopie je ovšem nutno mít možnost vyšetřovat danou látku ve vymezeném prostoru.

K tomu se používá vlnovodů a dutinových resonátorů známých rovněž z běžné radiolokační techniky. Na obr. 3 je ukázán typický vlnovod určený pro vlnovou délku 1 cm. Má obdélníkový průřez a je vyroben z mědi, zevnitř

[2]) Byly sestrojeny i klystrony pro vyšší frekvence, až do vlnové délky 5 mm (60 000 MHz). Jejich výkon je však již velmi malý a je proto výhodnější takto krátké vlny získávat násobením frekvence klystronu pro vlnovou délku v okolí 1 cm (viz dále).

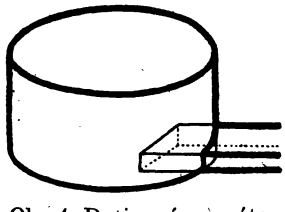
bývá obyčejně postříbřen. Na kvalitě vnitřního povrchu stěn vlnovodu a na dobré elektrické vodivosti závisí totiž velmi silně, zda se elektromagnetické vlny šíří vlnovodem bez podstatných ztrát: čím hladší je vnitřní povrch a čím lepší je jeho elektrická vodivost, tím lépe jsou elektromagnetické vlny vlnovodem vedeny, tím menší jsou energetické ztráty ve vlnovodu.

Rozměry vlnovodu nemohou být voleny libovolně. Tak např. pro vlnovou délku elektromagnetických vln, rovnou 1 cm, jsou nejvýhodnější rozměry obdélníkového průřezu 1,06 cm (delší strana) o 0,43 cm (kratší strana). Vlnovod s rozměry značně většími nebo menšími vede elektromagnetické vlny této délky špatně, s velkými ztrátami energie. Tak např. vlnovodu s uvedenými rozměry určeného pro délku vlny 1 cm, je možno použít jen pro rozmezí vlnových délek od 0,8 cm do 1,2 cm. Proto lze s jediným vlnovodem obsáhnout jen omezenou část pásma k překrytí širokého intervalu vlnových délek je třeba použít různých vlnovodů s rozměry blízkými délce vlny. Protože i klystron obsáhne jen omezený frekvenční interval, je nutno mít pro zkoumání vysokofrekvenčních spekter v oboru vlnových délek od 7 mm do 9 cm větší počet aparatur s různými klystrony a vlnovody odpovídajících rozměrů.



Obr. 3. Vlnovod obdélníkového průřezu pro délku vlny 1 cm (frekvenci 30 000 MHz).

Na obr. 4 je ukázána jednoduchá resonanční dutina. Je to válec z mědi, uvnitř rovněž jako vlnovod obyčejně postříbřený. Přivedeme-li do takové dutiny vysokofrekvenční elektromagnetické vlny, dojde při určité vlnové délce k jevu resonance, obdobnému na příklad resonanci zvuku v píšťale. Intensita elektromagnetického pole při resonanci v dutinovém resonátoru je velmi vysoká, zatím co při vlnových délkách (frekvencích), které neodpovídají resonanční frekvenci dutiny, je tato intensita malá. Dutinový resonátor tvoří tak vlastně obdobu resonančního obvodu s cívkou a kondensátorem, běžného v každém rozhlasovém přijímači. Na tomto obvodu rovněž vzniká při resonanci značné elektrické napětí, zatím co při frekvenci neodpovídající resonanční frekvenci obvodu je toto napětí velmi nízké. Kdyby nebylo energetických ztrát, byla by resonanční křivka[3]) jak dutinového resonátoru, tak i obvodu s cívkou a kondensátorem nekonečně úzká. Ve skutečnosti nastávají ovšem vždy určité ztráty (v cívce — v ohmickém odporu, v resonátoru) — způsobené konečnou vodivostí stěn, takže část elektromagnetické energie se mění v teplo a resonanční křivka má od nuly různou šířku. Šířka resonanční křivky dutinového resonátoru může být velmi malá a resonance dutiny velmi ostrá, mnohem ostřejší, než o obvodu s cívkou a kondensátorem pro delší vlny. Tzv. koeficient kvality (Q), který udává poměr elektromagnetické energie nashromážděné v resonátoru, k energetickým ztrátám během jednoho cyklu, dosa-

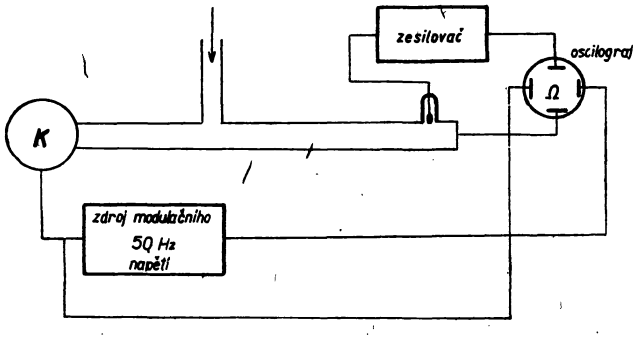

Obr. 4. Dutinový resonátor.

[3]) Resonanční křivka vyjadřuje závislost elektrického vysokofrekvenčního napětí v dutině (nebo na resonančním obvodu s cívkou a kondensátorem) na frekvenci.

huje u resonátoru hodnoty i několika desítek tisíc, zatím co u resonančních obvodů s cívkou a kondensátorem je koeficient kvality roven v nejlepších případech několika stům. Proto je dutinový resonátor velmi citlivým zařízením pro zjišťování vysokofrekvenčních spektrálních čar, neboť jeho koeficient kvality se velmi silně sníží absorpcí elektromagnetických vln v látce (plynu), zavedené do resonátoru, je-li frekvence klystronu právě rovna frekvenci spektrální čáry této látky. Místo vlnovodu lze tedy k měření vysokofrekvenčních spekter použít i dutinového resonátoru, což je zvláště výhodné při měření paramagnetické resonance pevných látek (kap. VI).

4. *Detektor*

Aby bylo možné měřit energii vysokofrekvenčního pole ve vlnovodu galvanometrem, je nutné ji nejdříve usměrnit, přeměnit na stejnoměrný proud. K usměrnění se používá krystalového detektoru, jehož funkce je zcela obdobná funkci krystalového detektoru z galenitu s kovovým hrotem, jaký byl používán na začátku rozvoje rozhlasu v nejjednodušších přijímačích — tzv. krystalkách. Místo galenitu se však dnes používá



Obr. 5. Oscilografický způsob zjišťování vysokofrekvenčních spekter plynů.

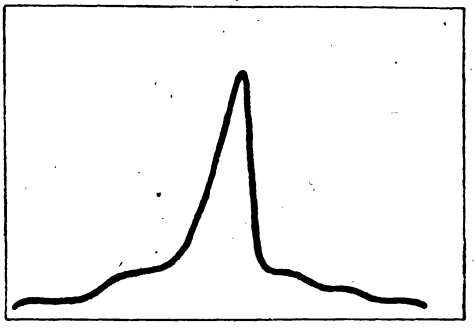
křemíku. Vlastností krystalového usměrňovače je, že propouští elektrický proud pouze jedním směrem. Je-li umístěn ve vlnovodu v elektrickém poli, které mění svůj směr s vysokou frekvencí, vzniká v krystalu, připojeném ke galvanometru, stejnosměrný proud tím větší, čím větší je energie vysokofrekvenčního elektrického pole ve vlnovodu. Pomocí velikosti tohoto proudu lze pak určit energii (amplitudu) elektrického vysokofrekvenčního pole ve vlnovodu.

Kromě uvedených hlavních částí aparatury pro velmi vysoké frekvence (centimetrové vlny) je v každé podobné aparatuře velké množství různých dalších zařízení, jako útlumové členy, kterými lze zeslabit energii elektromagnetických vln, odbočky, vlnoměr atd. O některých z nich se zmíníme později při popisu dalších pokusů. Kdo by se zajímal podrobnější o konstrukci centimetrové aparatury, najde důkladný popis v knihách uvedených v seznamu literatury.

Zdroj velmi vysoké frekvence — klystron — dále vlnovod nebo resonanční dutina, do níž se vkládá zkoumaná látka a detektor s galvanometrem, jímž se měří velikost, případně změny vysokofrekvenční energie, jsou tedy základními součástmi radiospektroskopu pro velmi vysoké frekvence.

Místo galvanometru G je možno pro rychlá zjišťování spektrálních čar nebo skupin čar použít oscilografu. K tomu účelu se na reflexní elektrodu klystronu přivádí kromě stejnosměrného záporného napětí ještě malé napětí střídavé, nízké frekvence (např. 50 Hz). Tím se velikost napětí na reflexivní elektrodě

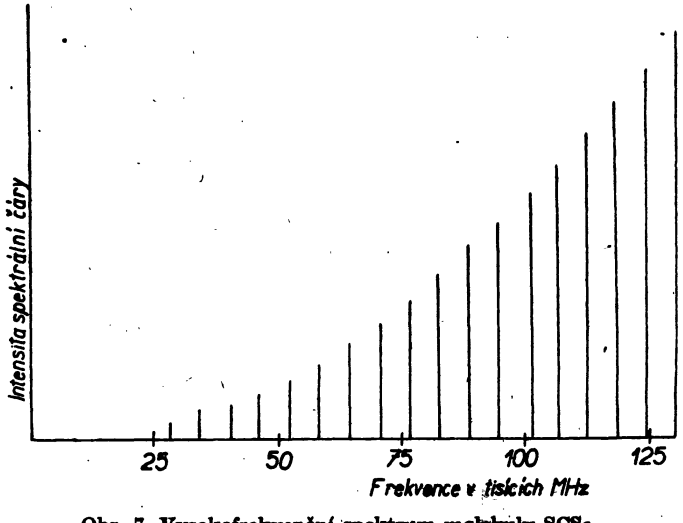
periodicky mění a to způsobuje i periodickou změnu frekvence klystronu. Téhož střídavého napětí, které moduluje frekvenci klystronu, se použije i pro časovou základnu oscilografu (obr. 5). Usměrněné napětí z krystalového detektoru se zesílí a vede na svisle vychylující destičky oscilografu. Je-li ve frekvenčním intervalu daném modulací frekvence klystronu, spektrální čára vyšetřovaného plynu, projeví se to poklesem napětí na detektoru při průchodu frekvence klystronu frekvencí, odpovídající spektrální čáře. Spektrum můžeme pak přímo pozorovat na stínítku oscilografu. Na obr. 6 je reprodukce takového oscilografického snímku jedné čáry plynného amoniaku. Frekvence této spektrální čáry, která má na obrázku typický tvar resonanční křivky, je 23 870 MHz (tj. vlnová délka 1,25 cm). Slabá vedlejší maxima, patrná po obou stranách hlavního maxima, jsou způsobena slabšími absorpčními čarami molekuly NH_2.



Obr. 6. Oscilografický snímek vysokofrekvenční spektrální čáry amoniaku.

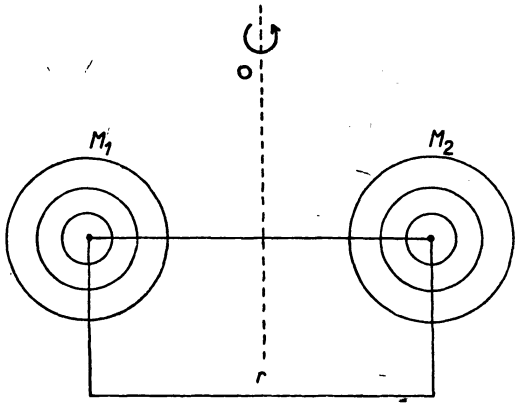
5. *Čím je způsobeno vysokofrekvenční spektrum plynů?*

Obraz je typický příklad spektra v oboru velmi vysokých frekvencí. Podobné vysokofrekvenční spektrum má řada jiných molekulárních plynů. Zvláště jednoduchá jsou spektra plynů, které mají dvouatomové a některé tříatomové molekuly (např. O_2, SCSe, CO atd.). Na obr. 7 je schematicky znázorněno vysokofrekvenční spektrum molekuly SCSe.



Obr. 7. Vysokofrekvenční spektrum molekuly SCSe.

Do dnešního dne bylo vysokofrekvenčními spektrografy změřeno přes 100 různých plynných látek s několika tisíci spektrálních čar. Frekvence všech těchto čar byly změřeny s velkou přesností většinou s chybou menší než tisícina desetitisícina procenta, často však i s přesností na 7 i 8 míst.



Obr. 8. Schéma dvouatomové molekuly. M_1, M_2 — hmoty prvního a druhého atomu, r — vzdálenost středů (jader) obou atomů. O — osa rotace molekuly.

V tabulce I jsou jako příklad uvedeny frekvence spektrálních čar molekuly kyanovodíku (HCN). Z tabulky je rovněž dobře vidět velká přesnost měření jednotlivých spektrálních čar: tyto vysoké frekvence byly změřeny s přesností 0,1 MHz, tj. na 6 až 7 míst.

Které vlastnosti a procesy v molekule určují její vysokofrekvenční spektrum? Je známo, že optické čárové spektrum atomů je způsobeno přechody vnějších elektronů v atomové slupce z jednoho stavu do druhého. Např. elektron v atomu vodíku se může pohybovat jen ve zcela určitých drahách kolem vodíkového jádra a každé takové dráze přísluší určitá energie. Při přechodu z dráhy, která má vyšší energii, tj. je vzdálenější od jádra, na dráhu s nižší energií (blíže k jádru), vyzáří elektron elektromagnetické vlnění, jehož frekvence ν souvisí s energetickým rozdílem ΔE obou drah vztahem $h\nu = \Delta E$, kde h je tzv. Planckova konstanta, rovná $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ ergsec. Tento základní vztah, z kterého lze vypočítat frekvenci vyzářeného elektromagnetického vlnění ν při přechodu atomu ze stavu s vyšší energií E_2 do stavu s nižší energií E_1 (rozdíl těchto dvou energií je $\Delta E = E_2 - E_1$), byl poprvé zformulován Planckem a dnes je potvrzen nesčetným množstvím experimentálního materiálu. Planckův vztah platí pro jakékoli vlnové délky (frekvence ν) elektromagnetického záření, které atom nebo molekula vysílá, případně pohlcuje. Vždy, dochází-li k vyzáření nebo pohlcení elektromagnetického vlnění s frekvencí ν atomem nebo molekulou, změní se energie tohoto atomu nebo molekuly právě o hodnotu $h\nu$.

Tabulka 1

Frekvence spektrálních čar molekuly HCN

Frekvence (MHz)	Vlnová délka (přibližně) v cm
9 423,4	3,2
16 147,8	1,85
20 181,4	1,5
24 660,4	1,2
29 585,1	1,0
34 953,5	0,85

Při přechodech elektronu v atomu vodíku jsou rozdíly energií mezi jednotlivými stavy atomu poměrně vysoké, např. při přechodu z dráhy druhé na třetí (počítáno směrem od jádra) je tato energie rovna přibližně 1,85 eV(1 eV = $= 1{,}59 \cdot 10^{-12}$ erg.). Dosadíme-li tuto hodnotu do Planckova vzorce pro frekvenci příslušného elektromagnetického vlnění, dostaneme pro ν hodnotu

$$\nu = \frac{1{,}85 \,.\, 1{,}59 \,.\, 10^{-12}}{6{,}62 \,.\, 10^{-27}} = 4{,}5 \,.\, 10^{15} \text{ Hz},$$

čemuž odpovídá vlnová délka $6{,}7 \,.\, 10^{-5}$ cm = 6700 Å.[4]) To je právě vlnová délka viditelného světla.

Frekvence spektrálních čar vysokofrekvenčního spektra molekul má řádově velikost 10^{10} — 10^{11} Hz, tj. je o čtyři až pět řádů (desettisíckrát až stotisíckrát) nižší. Z Planckova vztahu je zřejmé, že i změny energie budou o 4 až 5 řádů slabší u vysokofrekvenčního spektra než u optického.

Takové malé změny energie molekuly nejsou způsobeny přechody elektronů v molekule, nýbrž změnami mnohem jemnějšími. I když může být příčin takových změn více, probereme zde jen nejjednodušší případ, který nastává u dvouatomové molekuly.

Dvouatomovou molekulu (např. O_2, CO, NO aj.) si můžeme názorně představit jako činku (obr. 8). Středy obou atomů jsou od sebe vzdáleny r cm. Tato vzdálenost je u většiny molekul řádově rovna 10^{-8} cm, tj. asi jednomu Angströmu. Oba atomy jsou při sobě drženy silami chemické vazby. Není obtížné si představit, že oba atomy mohou vykonávat rotaci kolem osy, kolmé ke spojnici jejich středů (osa O na obr. 8) a procházející těžištěm molekuly. Na rychlosti rotace závisí ovšem i velikost celkové energie molekuly: čím rychleji se molekula otáčí, tím větší je její energie.

Podobně, jako je tomu při obíhání elektronu kolem vodíkového jádra, mohou i rychlosti rotace molekuly nabývat jen některých hodnot. Změna rychlosti rotace molekuly nemůže být následkem toho libovolná a rovněž změny energie příslušející různým rychlostem rotace nemohou být libovolně malé, nýbrž mají vždy zcela určitou velikost. Pro dvouatomovou molekulu jsou rozdíly energií, příslušných různým rychlostem rotace molekuly dány vztahem vypočteným na základě kvantové teorie:

$$\Delta E = \frac{h}{4\pi^2 I}(J + 1)$$

(kde I je moment setrvačnosti molekuly, $I = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} r_2$, M_1, M_2 hmoty atomů, z kterých se molekula skládá, h Planckova konstanta, π Ludolfovo číslo 3,1416. J je tzv. rotační kvantové číslo, které může být rovno 1, 2, 3, 4 atd., tj. jakémukoli celému, kladnému číslu. Čím vyšší je J, tím rychlejší je rotace molekuly a tím větší je také rozdíl energií při rotačních přechodech molekuly. Ze vzorce je zřejmé, že lehké molekuly s malým momentem setrvačnosti budou mít rozdíly energií a tedy i frekvence spektrálních čar vyšší, než těžké molekuly s velkým momentem setrvačnosti. Známe-li moment setrvačnosti molekuly, můžeme vypočítat frekvence jejích rotačních spektrálních čar. Naopak, změříme-li frekvence těchto spektrálních čar, můžeme velmi přesně vypočítat moment setrvačnosti molekuly a případně i vzájemnou vzdálenost obou atomů v molekule (k tomu stačí znát kromě frekvence spektrálních rotačních čar ještě hmotu atomů, z nichž se molekule skládá).

Velké množství spektrálních čar odpovídajících rotačním přechodům různých molekul má tak vysokou frekvenci, že tato spektra patří do oboru infra-

[4]) 1Å — jeden angström — jednotka pro délku, rovná 10^{-8} cm, tj. jedné stomiliontině centimetru.

červené spektroskopie. Avšak řada rotačních spektrálních čar, zvláště u těžších molekul, má frekvence, které leží v oboru centimetrových nebo milimetrových vln, a je proto možné je zjišťovat metodami radiospektroskopie.

U molekul složených z většího počtu atomů jsou spektra složitější, neboť u takových molekul je větší počet možností rotace kolem různých os nebo i možnost kmitů s poměrně nízkou frekvencí, která může způsobit spektrální čáry v radiofrekvenčním oboru. Jen u tzv. lineárních molekul, jejichž atomy leží v jedné přímce (např. HCN, OCSe aj.) zůstává pro rotační přechody v platnosti vztah uvedený výše pro dvouatomové molekuly. Kromě toho mohou tyto molekuly vykonávat i ohybové kmity, které mohou rovněž vésti k spektrálním čarám v radiofrekvenčním oboru. Např. spektrální čáry HCN, uvedené v tab. I, patří k čarám způsobeným těmito kmity. Rotační přechody molekuly HCN mají vyšší frekvence, a leží proto v oboru milimetrových a submilimetrových vln. Některé z nich jsou uvedeny v tab. II. v kap. V.

Jak je zřejmé z tab.I., byla frekvence vysokofrekvenčních spektrálních čar molekul změřena s velmi velkou přesností. To umožňuje studium velmi jemných efektů při rotaci molekuly. Např. při zvětšování rychlosti rotace molekuly se vlivem odstředivé síly poněkud mění vzdálenost r mezi oběma atomy a tím se změní i moment setrvačnosti I. Z naměřené frekvence několika spektrálních čar téže molekuly lze velmi přesně pomocí uvedeného vzorce zjistit změnu vzdálenosti obou atomů při zrychlení rotace a z ní vypočítat např. velikost chemické vazební síly mezi oběma atomy v molekule.

Vysokofrekvenční spektroskopie tak dává zatím nejpřesnější informace o vzdálenostech atomů a vazebních silách mezi atomy v molekule a stala se tak velmi cennou metodou pro studium struktury molekul.

Kromě toho lze vysokofrekvenčního spektra molekulárních plynů použít i k chemické analyse plynů nebo k zjištění přítomnosti určitého plynu ve směsi plynů. Za tím účelem se měrný vlnovod naplní zkoumanou směsí a frekvence klystronu se nastaví přesně na hodnotu, rovnou frekvenci spektrální čáry hledané látky. Přítomnost této látky se projeví absorpcí elektromagnetických vln této frekvence, což lze zjistit např. oscilografem nebo jiným, např. automatickým indikačním zařízením.

6. *Šířka vysokofrekvenčních spektrálních čar*

V předešlých odstavcích jsme často mluvili o tom, že vysokofrekvenční spektrální čáry jsou velmi úzké, což právě umožňuje velmi přesně určit jejich frekvenci a také rozlišit od sebe spektrální čáry různých plynů i tehdy, jsou-li jejich frekvence velmi blízké. Např. spektrální čára amoniaku, jejíž oscilografický snímek je na obr. 6, má šířku přibližně 0,1 MHz, to znamená, že při změně frekvence klystronu, která je 23 870 MHz, o 0,1 MHz je již absorpce způsobená spektrální čarou amoniaku, velmi slabá.

Spektrální vysokofrekvenční čáry plynů jsou však takto úzké jen za určitých okolností, tlak plynů musí být v takovém případě velmi nízký (řádově 10^{-3} mm Hg), tj. měřený plyn musí být silně zředěný a také jeho teplota nesmí být příliš vysoká. Za normálního atmosférického tlaku jsou spektrální čáry plynů mnohem širší. Tak např. molekula kyslíku O_2, která má při nízkém tlaku (při silném zředění plynu) několik velmi úzkých spektrálních čar v pásmu od 4 do 6 mm, jeví při normálním tlaku, v jakém je obsažen ve vzduchu, absorpci elektromagnetických vln v celém intervalu od 4 do 6 mm vlnové

délky a jednotlivé spektrální čáry jsou tak široké, že navzájem splývají. Pro vlnové délky v okolí 5 mm způsobují tyto rozšířené spektrální čáry kyslíku takový útlum, že vysokofrekvenční signál po proběhnutí 1 km ve vzduchu je zeslaben více než desetkrát. Tuto vlastnost atmosféry je nutno brát v úvahu při výběru vlnových délek pro milimetrovou radiolokaci nebo pro jiné spojovací účely používající milimetrových vln: pro tento účel se vlnových délek v okolí 5 mm nemůže používat. Obdobná situace je i s absorpcí elektromagnetických vln s vlnovou délkou v okolí 1,25 cm parami vody v ovzduší, o které jsme se zmínili již v úvodu. Absorpční čára molekul vody obsažených ve formě par v ovzduší je rovněž silně rozšířena a obsáhne proto dosti široký obor vlnových délek, přibližně od 1 cm do 1,5 cm vlnové délky.

Z toho je zřejmé, že fysikální vlastnosti molekul v oboru centimetrových a milimetrových vln mají i bezprostřední význam ve sdělovací technice a v radiolokaci. (Dokončen

NĚKTERÉ VZTAHY A PROBLÉMY POUŽITÍ RADIOISOTOPŮ

RUDOLF JANÁL, *Vysoká škola strojní*, Liberec

Velmi často se hovoří o použití radioisotopů a málokdo ví, jaké vztahy platí pro radioisotopy a jejich použití. Proto jsou v článku uvedeny jednotky a definice, a provedeny příklady propočtů vztahu mezi rentgenem, curiem, gramem a miligramem-ekvivalentem radia. Současně je zde hovořeno o absorpci záření α, β, γ, a výpočty tloušťek různých materiálů stínění, a bezpečnosti provedení jednotlivých pokusů.

Při studiu radioaktivního záření se zjistilo, že sestává vlastně ze tří druhů záření, ze záření α, β, γ. Nejčastěji využíváme záření γ, např. v defektoskopii, jako tloušťkoměru aj., zatím co záření α pro jeho malý doběh a malou pronikavost vůbec nepoužíváme až na zvláštní případy. Záření β se dá použít např. k odstraňování elektrostatických nábojů a pod.

Radioaktivitu zjišťujeme tím, že se nějakou metodou přesvědčíme o přítomnosti záření, které radioaktivní rozpad doprovází. Ve velké většině případů používáme ionisačních schopností paprsků či částic a to buď přímo anebo i nepřímo. Při průchodu látkou vyrazí částice z vnějšího obalu atomu elektron, atom se tak stává kladně elektrickým, a nastává ionisace. Tato ionisace je úměrná množství ionisujícího záření. Uspořádáme-li vhodně pokusné podmínky, můžeme různými způsoby měřit ionisaci, kterou záření vyvolává, a tím nejen zjistit přítomnost ionisujícího záření, ale i jeho množství.

V praxi využíváme této vlastnosti ionisace vedle vlastnosti hmotového rozdílu nebo schopnosti emitovat záření. Důležitou podmínkou je, aby se radioaktivní isotop svými vlastnostmi nijak nelišil od stejného neaktivního prvku. Jako příklad uveďme sodík o hmotovém čísle 22, 23, 24, kde se liší hmotová čísla vždy o jednotku. Rozdíl mezi nimi bude v tom, že radioaktivní sodík 22 bude vysílat záření positronové a γ s poločasem rozpadu 2,6 roku, a sodík 24 záření negatronové a γ s poločasem rozpadu 15 hodin. Tedy kuchyňská sůl z různých sodíků se bude různě chovat a při použití v lidském těle se bude svým zářením projevovat jako stopovací látka.

Radioisotopy mají nejrůznější poločasy. Dnes máme na 1000 radioisotopů s poločasy řádu 10^{-7} sec až 10^{14} let. Z přirozených prvků uveďme thorium C'