

Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

Ордена Трудового Красного Знамени
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РАДИОФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

Препринт № 24

А.Ф.Круннов

МИЛЛИМЕТРОВАЯ И СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ
ШИРОКОДИАПАЗОННАЯ
ГАЗОВАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

г. Горький
1972

Освоение миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн является одним из важнейших направлений развития современной радиоспектроскопии. Здесь вращательные линии достигают наибольшей интенсивности, которая превосходит на три - четыре порядка интенсивность линий в сантиметровом диапазоне, а ширина диапазона увеличивается почти на два порядка по сравнению с тем же "классическим" для радиоспектроскопии сантиметровым диапазоном. Кроме этого, в субмиллиметровом диапазоне имеются спектры, отсутствующие в более длинноволновой области. Все эти причины делают весьма привлекательным перенос радиоспектроскопических исследований в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны. Определяющим развитие в этом направлении фактором являются лишь технические возможности.

В настоящем докладе сообщается о результатах работ по развитию методик радиоспектроскопии миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов, проводившихся в последнее время в Научно-исследовательском радиофизическом институте МВ и ССО (г.Горький) [1-10].

1. Радиоспектроскопия с акустическим детектором

Нами развивается метод радиоспектроскопии [7], основанный на обнаруженном и исследованном Беллом, Тиндалем и Рентгеном в 1880-1881 г.г. [11] явлении звучания газа при поглощении им излучения. Этот метод широко применяется в инфракрасных газоанализаторах [12] а в радиоспектроскопии после единственного опыта 1946 г [13] был полностью оставлен. Наши исследования показали, однако, что он имеет ряд ценных особенностей, поз-

воливших нам при развитии этого метода получить наивысшую в субмиллиметровом диапазоне чувствительность по коэффициенту поглощения $\gamma_{\text{млн}}$ ($2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$) и легко осуществить автоматическую запись спектров во всем диапазоне перестройки ламп обратной волны (порядка октавы) без каких-либо СВЧ подстроек (см. рис. 1 и 2). Предельная чувствительность субмиллиметрового радиоспектроскопа с акустическим детектированием оказывается выше, чем у традиционных радиоспектроскопов с СВЧ приемом. Радиоспектроскоп испытывался нами в диапазоне $2 + 0,5 \text{ мм}$ [7].

На рис. 3, 4 изображены блок-схемы традиционного радиоспектроскопа с СВЧ приемом и радиоспектроскопа с акустическим детектором. В обычном радиоспектроскопе с СВЧ приемом излучение проходит через ячейку с газом и попадает на СВЧ приемник. При наличии линии поглощения на вход приемника СВЧ поступает мощность

$$P = P_0 e^{-\gamma l} \approx P_0 - \gamma l P_0 \quad (\gamma l \ll 1) \quad (1)$$

где P_0 — мощность излучения источника, γ — коэффициент поглощения линии, l — длина ячейки.

В радиоспектроскопе с акустическим детектором излучение источника также пропускается через ячейку с исследуемым газом, однако приемник за ячейкой отсутствует. Приемником здесь служит, в сущности, сам исследуемый газ. При совпадении частоты излучения с частотой спектральной линии газ поглощает мощность, нагревается и создает повышение давления в ячейке, которое и представляет собой сигнал от линии поглощения, регистрируемый чувствительным микрофоном помещенным в ячейку. При этом величина сигнала от линии определяется мощностью, поглощенной газом

$$P = P_0 (1 - e^{-\gamma l}) \approx \gamma l P_0 \quad (\gamma l \ll 1) \quad (2)$$

Сравнение (1) и (2) сразу показывает достоинства метода акустического детектирования: вне линий поглощения сигнал отсутствует и линии регистрируются на "нулевом" фоне. Важнейшими следствиями этого являются:

а) Возможность эффективного повышения чувствительности по коэффициенту поглощения путем увеличения мощности источника излучения. Действительно, повышение мощности излучения не вызывает (по крайней мере в принципе) увеличения шумов приемника, и отношение сигнал-шум растет пропорционально мощности излучения P_0 , т.е. минимально обнаружимый коэффициент поглощения обратно пропорционален P_0 :

$$\gamma_{\min} (\text{РАД}) \sim \frac{1}{P_0} \quad (3)$$

В обычном радиоспектроскопе с СВЧ приемом наличие мощности на приемнике (первого, неинформативного члена в (1)) вызывает увеличение шумов и чувствительность в области малых мощностей растет всего лишь как

$$\gamma_{\min} (\text{СВЧ}) \sim \frac{1}{\sqrt{P_0}} \quad (4)$$

а при увеличении мощности более милливатта начинает падать [16]. В радиоспектроскопе с акустическим приемом мы не наблюдали увеличения шумов при мощности излучения около ватта. Таким образом, изменение характера зависимости чувствительности по коэффициенту поглощения от мощности излучения дает возможность превзойти с помощью радиоспектроскопа с акустическим детектором предельную чувствительность радиоспектроскопов с СВЧ приемом ($10^{-9} + 10^{-10} \text{ см}^{-1}$) [16]. Действительно, расчетная предельная чувствительность радиоспектроскопа с акустическим детектором, определяющаяся тепловыми шумами газа, для реальных значений параметров равна (при мощности излучения P_0 в ваттах)

$$\gamma_{\min} (\text{см}^{-1}) = \frac{3 \cdot 10^{-11}}{P_0} \quad (5)$$

Реально получена нами чувствительность

$$\gamma_{\min} (\text{см}^{-1}) = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{p_0} \quad (6)$$

Ограничение же мощности ставится лишь эффектом насыщения линий. В таблице 1 приведены допустимые (ненасыщающие) значения потока мощности в $\text{вт}/\text{см}^2$ для различных величин дипольного момента и ширины спектральных линий. Существенно, что допустимая мощность растет как квадрат ширины линии (и обратно пропорциональна квадрату дипольного момента). При реальных сечениях поглощающей ячейки ($\sim 1 \text{ см}^2$) эти допустимые мощности значительно превышают таковые для радиоспектроскопа с СВЧ приемом; это обеспечивает возможность весьма значительного увеличения чувствительности.

б) Отсутствие сигнала вне спектральных линий дает удобство записи спектра при перестройке частоты источника излучения. Линии записываются при этом на "нулевом" фоне (см.рис. 1 и 2). Использувавшиеся нами источники субмиллиметрового излучения - лампы обратной волны [14] представляют собой диоды; их частота определяется по существу, одним параметром - величиной высокого напряжения. При изменении напряжения примерно от 1 до 4,5 кв частота ЛОВ перестраивается почти на октаву [14]. Электронное управление частотой ЛОВ в сочетании с нулевым характером акустического радиоспектроскопа впервые делает возможным получение непрерывных записей больших участков субмиллиметрового спектра.

Получение непрерывных записей спектров в диапазоне нескольких сот гигагерц по-новому ставит проблему идентификации переходов и позволяет выбирать для исследований наиболее интересные участки спектра (см.рис. 1 и 2). Разрешающая сила может меняться при этом от 10^{-2} до $3 \cdot 10^{-5}$ (последнее значение определяется нестабильностью ЛОВ). Запись простого спектра линейной молекулы N_2O при все возрастающем разрешении и коэффициенте усиления представлена на рис.1.

в) То, что сигнал в ячейке образуется при поглощении лишь небольшой части мощности, а большая часть мощности проходит ячейку насквозь делает возможным, как в инфракрасных оптико-акустических газоанализаторах, помещение нескольких ячеек на пути луча, т.е. многоканальную запись спектров. Один из спектров может при этом использоваться в качестве опорного для визуального или автоматического сравнения с исследуемым.

г) Отсутствие помех от интерференционной изрезанности частотных характеристик, обуславливаемой в субмиллиметровом диапазоне чаще всего СВЧ трактом и детектором, позволяет легко наблюдать широкие (в наших опытах до 600 Мгц [7]) линии. Нами наблюдались и линии шириной около 1 Мгц. Это позволяет удобно и точно измерять зависимость уширения спектральных линий от давления, т.е. называемый параметр уширения линии.

Объемный тепловой характер приема сигнала от линии обеспечивает независимость чувствительности от частоты и значительно уменьшает интерференционные эффекты. Независимость чувствительности от частоты делает возможным получение высокой чувствительности по концентрации исследуемого вещества в области миллиметровых и субмиллиметровых волн, где коэффициенты поглощения для вращательных линий максимальны [15]. На рис.5 представлена запись перехода $J = 13 \rightarrow 14$ на длине волны около 0,88 мм изотопической разновидности азота $N^{15}N^{14}O^{16}$ в естественной концентрации ($3,6 \cdot 10^{-3}$), на которой виден колебательный спутник с концентрацией еще в 20 раз меньшей. Для наблюдения таких линий в диапазоне 25 Ггц ($J = 0 \rightarrow 1$) потребовалась бы недостижимая сейчас при постоянной времени 1 сек чувствительность $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$. На рис. 6 представлена запись переходов $1_{01} - 1_{10}$ воды H_2O^{16} и ее изотопических разновидностей H_2O^{17} и H_2O^{18} в естественных концентрациях (соответственно $4 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$) на длине волны около 0,54 мм.

Величина отношения сигнал-шум для основного перехода на рис. 6 превышает 10^5 .

Нами проведен анализ процессов, происходящих в ячейке с микрофоном, и определены оптимальные параметры ячейки и микрофона. Основными условиями максимума сигнала являются условие согласования упругостей газа и мембраны

$$\frac{\pi P_0 R^4}{8 V_0 T^*} = 1 \quad (7)$$

и условие на частоту модуляции ω

$$\omega \tau = 1, \quad (8)$$

где P_0 - давление в ячейке, V_0 - ее объем, R - радиус мембраны, T^* - натяжение мембраны в дин/см, τ - постоянная времени тепловых процессов в ячейке. В нашей установке условие (1) не выполняется (мембрана слишком жестка) и проигрыш в чувствительности составляет около 80 раз. Чувствительность нашей установки определяется не тепловыми шумами газа, а шумами электронной схемы. Это также представляет собой резерв чувствительности.

Простота, широкодиапазонность и высокая чувствительность радиоспектроскопа с акустическим детектором делают возможным создание на его основе серийного прибора для спектроскопического освоения субмиллиметрового диапазона. Нами ведутся работы в этом направлении. На рис. 7 приведен общий вид одного из вариантов субмиллиметрового радиоспектроскопа с акустическим детектором.

2. Измерение частоты в субмиллиметровом диапазоне и проблема машинной обработки спектров

В НИРФИ разработана система измерения частоты с точностью $2 \cdot 10^{-6}$ в диапазоне до длины волны 0,5 мм

(600 Гц) [8]; с ее помощью, например, исследованы спектры формальдегида [5] и аммиака [2,4,9]. Общий вид видеорадиоспектроскопа с системой измерения частоты приведен на рис. 8. При работе системы измерения частоты с радиоспектроскопом с акустическим детектором удобно стабилизировать частоту ЛОВ по измеряемой линии. Дальнейшее усовершенствование системы возможно путем замены узкодиапазонных механически перестраиваемых клистронов в системе умножения частоты на широкодиапазонные лампы обратной волны с электронной перестройкой. Такой переход возможен на базе разработанной в НИРФИ системы фазовой автоподстройки частоты ЛОВ в диапазоне до длины волны 0,8 мм [8].

В диапазоне длин волн 4 мм создан маэрный радиоспектроскоп, включающий систему прецизионного (с точностью $2 \cdot 10^{-8}$) измерения частоты [3]. Так частота перехода $1_{01} - 0_{00}$ молекулы формальдегида H_2CO оказалась равной (в шкале УТ-2, 1966) $\nu(1_{01} - 0_{00}) = 72\ 838\ 338\ 860$ гц [3].

Более простым, хотя и значительно менее точным ($\sim 10^{-4}$), является метод измерения частот линий сравнением с одновременно записываемым по другому каналу опорным спектром. При расстояниях между опорной и измеряемой линией, меньших 0,5 Гц, точность измерений можно повысить до $\sim 1 \cdot 10^{-6}$, используя метод модуляции частоты ЛОВ [4].

Большие объемы информации, получающиеся при описанном методе субмиллиметровой радиоспектроскопии с акустическим детектором, требуют развития методов машинной обработки спектров. В НИРФИ разрабатываются программы расчета на ЭВМ как прямой, так и обратной задачи радиоспектроскопии. Особенности являются широкодиапазонность и большие значения.] .

Изложенные в докладе результаты показывают, по нашему мнению, реальную возможность широкого развертывания работ по субмиллиметровой радиоспектроскопии, составления атласа спектров, создания промышленных спектральных приборов и практического применения этого участка спектра.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Ф.Крупнов, Изв. ВУЗов, Радиофизика, 13, 961, 1970.
2. А.Ф.Крупнов, В.А.Скворцов, Л.А.Синегубко. Изв. ВУЗов, Радиофизика, 11, 1186, 1968.
3. А.Ф.Крупнов, М.Я.Обчаров, В.А. Скворцов, А.А.Ульянов, А.П.Шеронов. Изв. ВУЗов, Радиофизика, 12, 224, 1969.
4. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Г.Шустров, В.В.Поляков. Изв. ВУЗов, Радиофизика, 12, 1584, 1969.
5. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Г.Шустров, В.В.Поляков. Оптика и спектроскопия, 28, 480, 1970.
6. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн. Приборы и техника эксперимента, № 5, 130, 1970.
7. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Г.Шустров, С.П.Белов. Изв. ВУЗов, Радиофизика, 13, 1403, 1970;
А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, С.П.Белов, А.В.Буренин. Тезисы докладов на XIII Всесоюзном съезде по спектроскопии, Минск, 5-9 июля 1971 г.
8. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн. Приборы и техника эксперимента, № 6, 143, 1970.
9. А.Ф.Крупнов, Л.И.Герштейн, В.Г.Шустров. Оптика и спектроскопия, 30, 790, 1971.
10. Ю.А.Дрягин, А.Ф.Крупнов, Л.М.Кукин; В.А.Скворцов. Приборы и техника эксперимента, № 1, 95, 1969.

11. I. Tyndall, *Nature*, 23, 374, 1880-1881,
W.G.Röntgen, *Wied. Ann.*, 12, 155, 1881.
12. М.Л.Вейнгер, ДАН СССР, 19, 687, 1938;
Автоматические газоанализаторы, ЦИТИ ЭИ и П, М.,
1961.
13. W.D.Hershberger, E.T.Bush, G.W.Leck, *RCA Rev*, 7, 422, 1946.
14. М.Б.Голант, Р.Л.Виленин, Е.А.Зюлина, З.Ф.Каплун,
А.А.Негирев, В.А.Парилов, Т.Д.Реброва, В.С.Савель-
ев, Приборы и техника эксперимента, № 4, 136, 1965;
М.Б.Голант, З.Т.Алексеевко, З.С.Короткова, Л.А.Лун-
кина, А.А.Негирев, О.И.Петрова, Т.Д.Реброва,
В.С.Савельев, Приборы и техника и эксперимента,
№ 3, 231, 1969.
15. W.Gordy, R.L.Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Intersci-
ence, Wiley, 1970.
16. Ч.Таунс, А.Шавлов.
Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.

Таблица I

Допустимая (ненаосыщающая) плотность потока мощности (вт/см²) для различных величине дипольного момента и ширины линии.

Ширина линии Мгц	Дипольный момент (дебав)		
	I	10 ⁻¹	10 ⁻² или один магнетон
I	10 ⁻²	I	10 ²
10	I	10 ⁻²	10 ⁴
10 ²	10 ²	10 ⁴	10 ⁶
10 ³	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁸

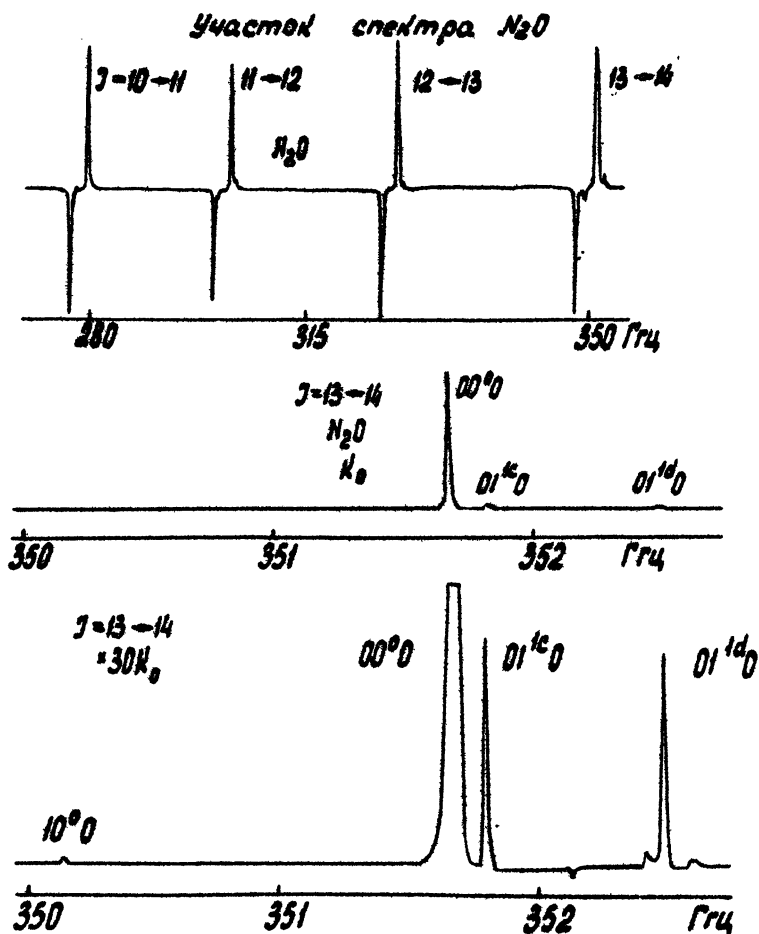


Рис. 1.

Участок субмиллиметрового спектра N_2O . Записи произведены при возрастающем коэффициенте усиления K и разрешающей силе. Частоты в ГГц.

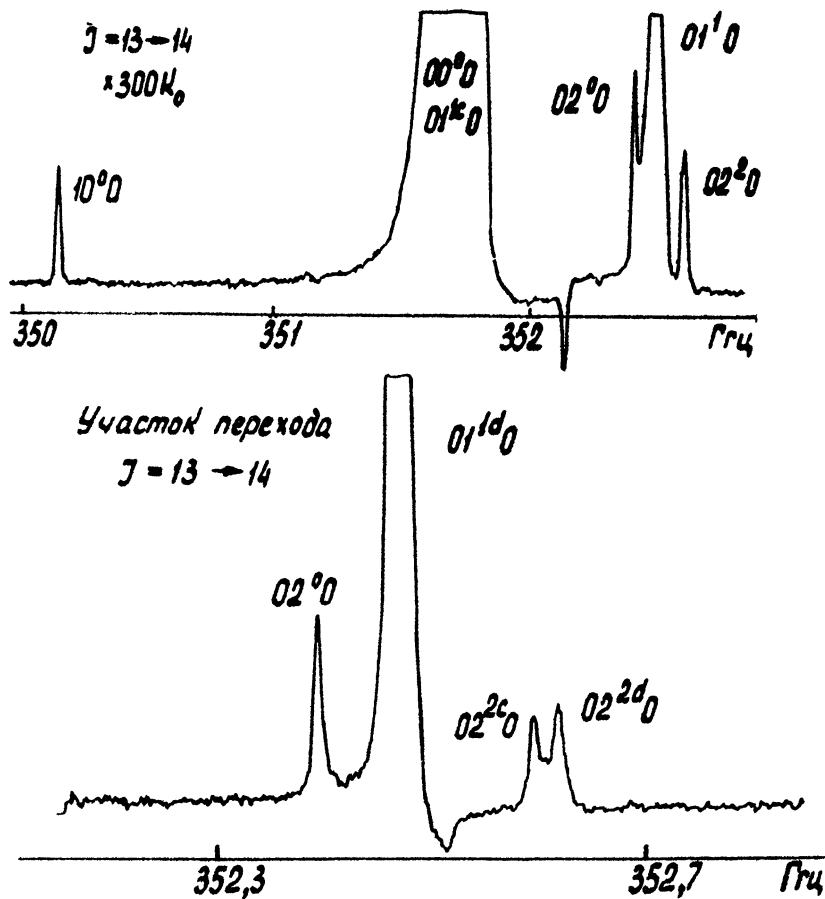


Рис. 1. (продолжение)

Участок субмиллиметрового спектра N_2O

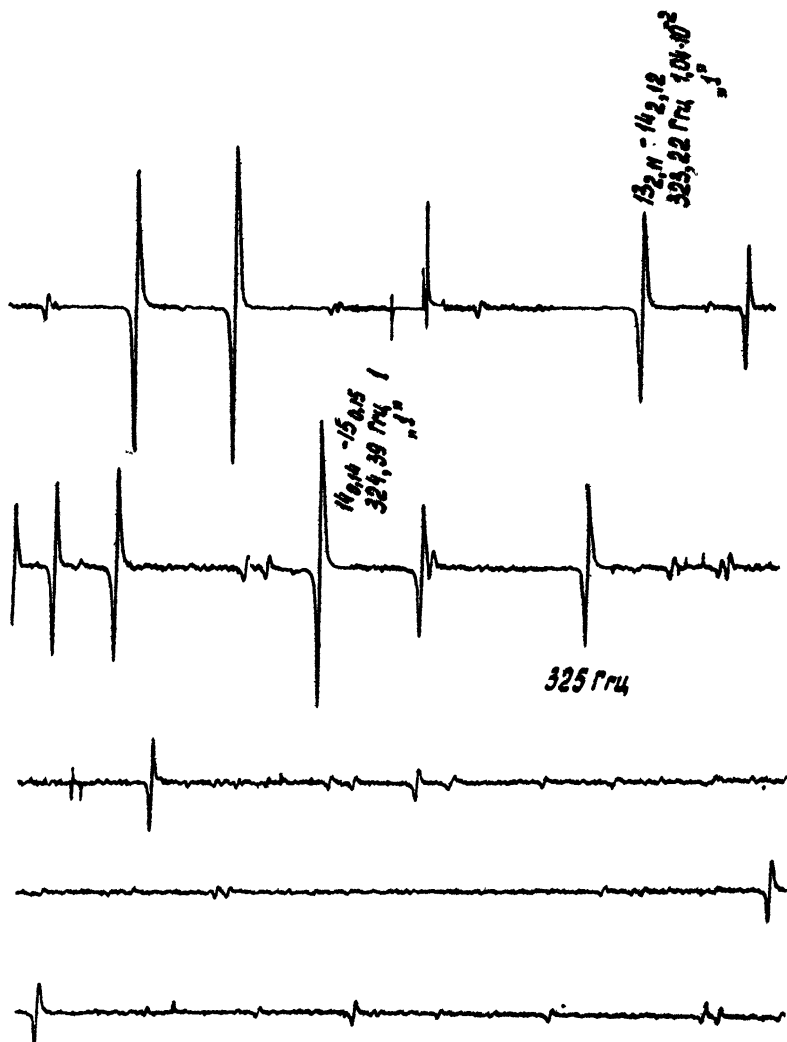


Рис. 2.

Участок субмиллиметрового спектра НСООН. Запись произведена при двух значениях усиления, отличающихся в 10 раз. При большем усилении видны шумы. Частоты в ГГц.

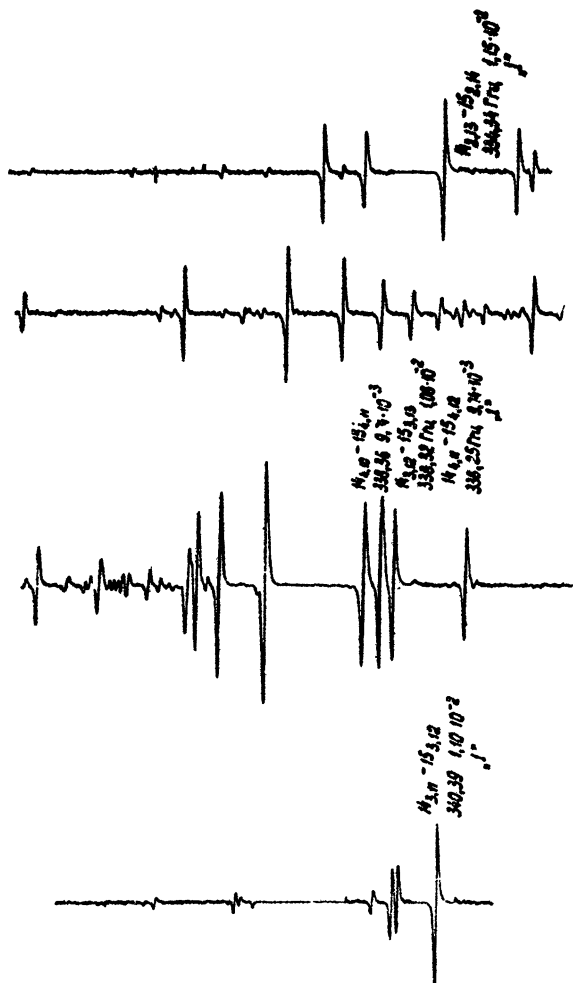


Рис. 2 (продолжение)

Участок субмиллиметрового спектра HCOOH .

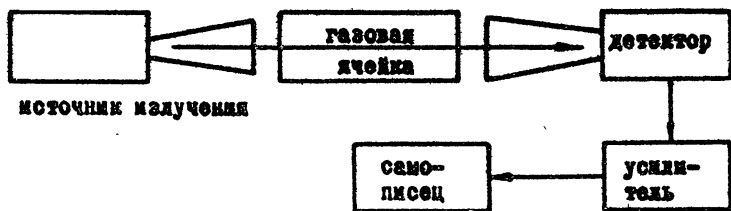


Рис. 3 Схема обычного спектрометра с СВЧ детектором

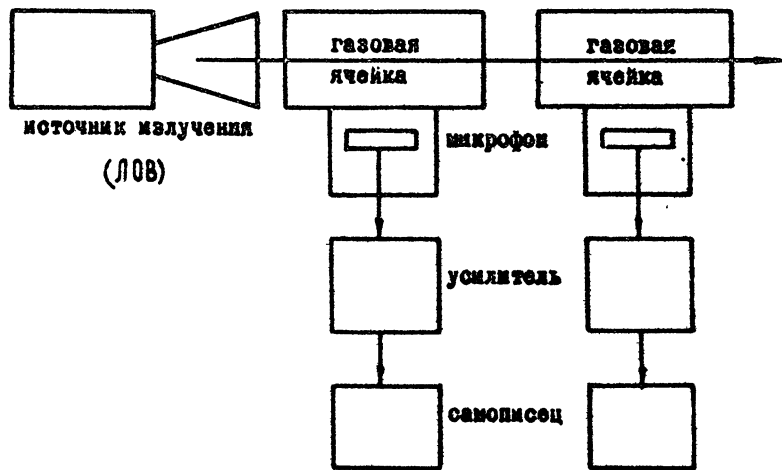


Рис. 4 . Схема спектрометра с акустическими октором (два канала).

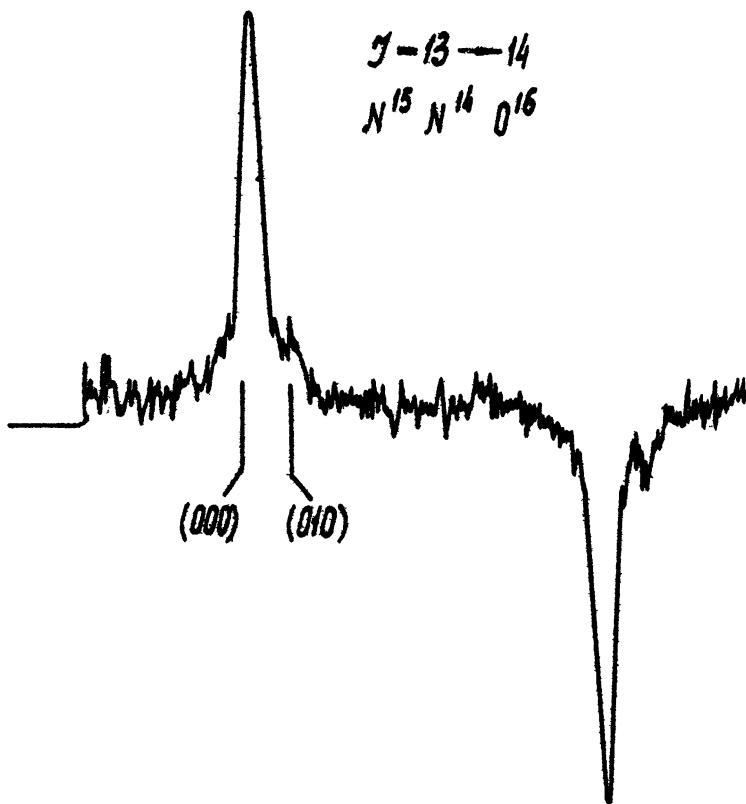


Рис. 5.

Запись вращательного перехода $J = 13 - 14$ изотопической разновидности закиси азота $N^{15} N^{14} O^{16}$ в естественной концентрации. Справа виден колебательный спутник.

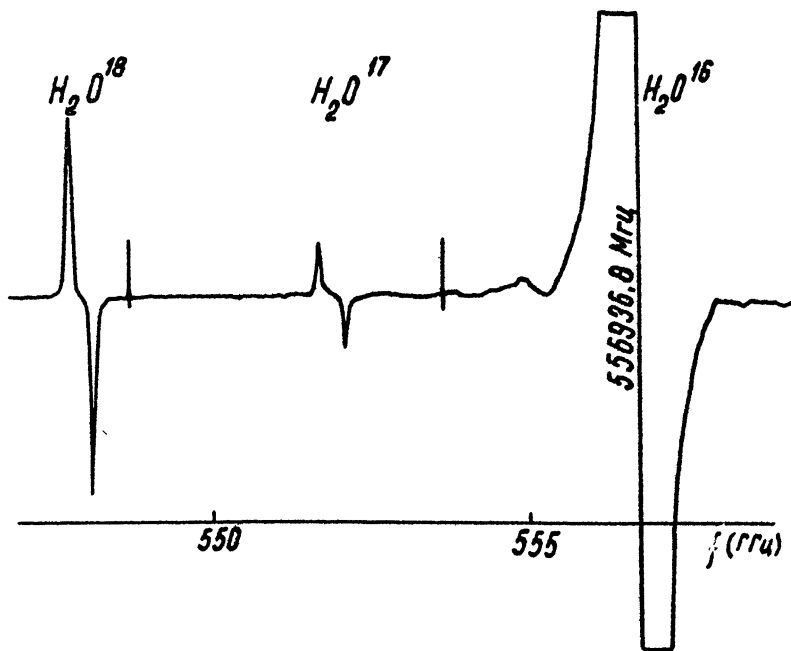


Рис. 6.

Линии переходов $1_{01} \rightarrow 1_{10}$ воды H_2O^{18} , H_2O^{17} и H_2O^{16} в естественных концентрациях (соответственно $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-4}$ и 0,9976). Длина волны 0,54 мм.

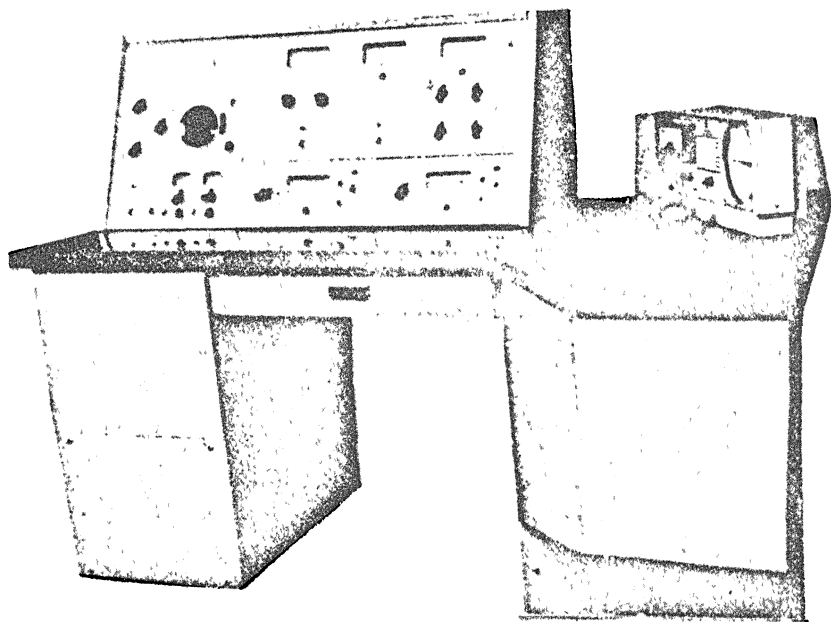


Рис. 7.

Субмиллиметровый спектрометр с лампами обратной волны и акустическим детектором.

Диапазон	$2 + 0,5$ мм
Чувствительность	$2 \cdot 10^{-7}$ см ⁻¹
Разрешающая сила	$3 \cdot 10^{-5}$
Автоматическая запись двух спектров	

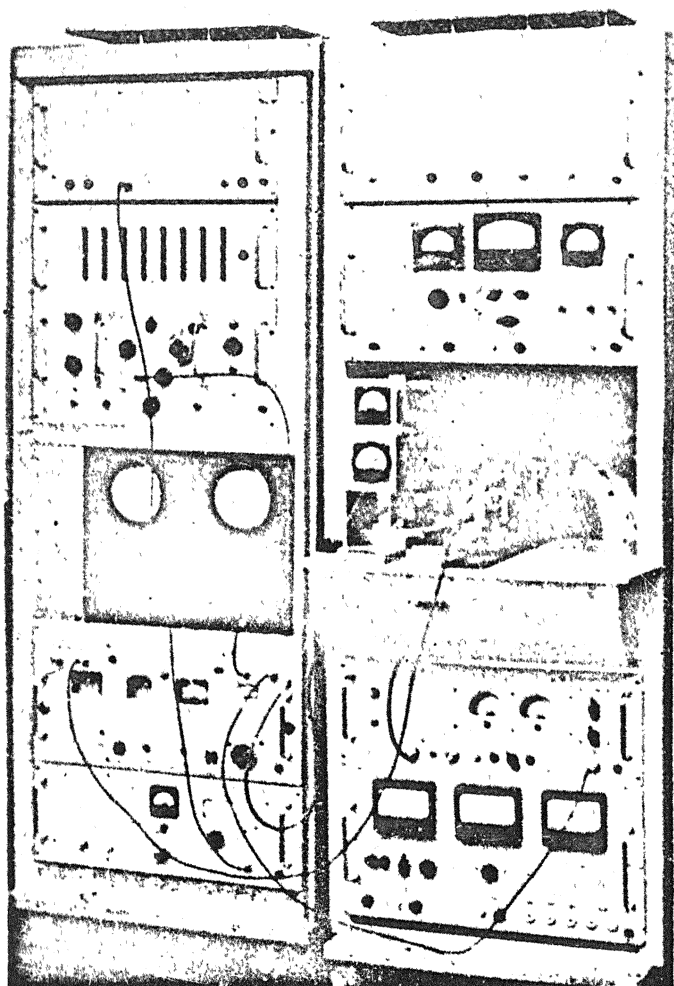


Рис. 8.

Субмиллиметровый спектрометр с кварцевым эталоном частоты с точностью $2 \cdot 10^{-6}$, диапазон длин волн $1,2 \pm 0,5$ мм.