

УДК 535.34-12

МИЛЛИМЕТРОВАЯ И СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ  
ШИРОКОДИАПАЗОННАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВ  
С ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн,  
В. В. Королихин и А. Ф. Крупнов

Описан метод акустического детектирования в миллиметровой и субмиллиметровой радиоспектроскопии, дан качественный анализ метода и сравнение его с другими методами. Метод характеризуется высокой чувствительностью, простотой и обеспечивает получение спектров в широком диапазоне частот.

Освоение миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн является одним из важнейших направлений развития современной радиоспектроскопии. Здесь вращательные линии достигают наибольшей интенсивности, имеется ряд специфических спектров, а ширина диапазона увеличивается почти на два порядка по сравнению с «классическим» для радиоспектроскопии сантиметровым диапазоном. Однако до сих пор все радиоспектроскопические исследования в этих диапазонах проводились со значительно меньшей, чем в сантиметровом диапазоне, чувствительностью и требовали сложных СВЧ подстроек в каждой точке диапазона. Это связано с ухудшением чувствительности СВЧ приемников и с возрастанием роли интерференционных явлений в СВЧ тракте при укорочении рабочей длины волны, т. е. с ухудшением параметров перенесенной в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны обычной схемы сантиметрового радиоспектроскопа с СВЧ приемом.

В последнее время развивается другой метод радиоспектроскопии [1], основанный на обнаруженному Беллом, Тиндалем и Рентгеном в 1880—1881 гг. явлении звучания газа при поглощении им излучения [2].<sup>1</sup> Наши исследования показали, что этот метод обладает рядом ценных особенностей, позволивших нам при наблюдении спектров газов получить наивысшую в субмиллиметровом диапазоне чувствительность по коэффициенту поглощения линий ( $\gamma_{\min} = 2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>) и легко осуществить автоматическую запись спектров во всем диапазоне перестройки по частоте источников излучения (ЛОВ [3]) без каких-либо СВЧ подстроек. Предельная чувствительность субмиллиметрового радиоспектроскопа, основанного на методе акустического детектирования, оказывается выше, чем у традиционных радиоспектроскопов с СВЧ приемом.

Особенности метода акустического детектирования делают непригодными привычные оценки, применявшиеся для радиоспектроскопов с СВЧ приемом [6]. В связи с этим в настоящей статье дается качественный анализ метода в целом, сравнение его с обычно использующимися и приводятся образцы наблюдавшихся субмиллиметровых спектров.

<sup>1</sup> Явление звучания газа использовалось в инфракрасном диапазоне [4]. В радиоспектроскопии оно применялось для наблюдения поглощения в газах в сантиметровом диапазоне длин волн [5].

## 1. Особенности формирования сигнала в различных типах радиоспектроскопов

Существующие радиоспектроскопы по способу формирования сигнала от спектральных линий можно разделить на два основных класса: в одних сигнал от линии наблюдается в виде изменения СВЧ мощности, проходящей через образец, а в других сигналом служит изменение характеристики образца под воздействием СВЧ мощности. Второй класс приборов, по-видимому, более перспективен в ряде случаев, так как приборам этого класса органически присущ «нулевой» характер приема, при котором регистрируется только полезный сигнал. Традиционные газовые радиоспектроскопы с СВЧ приемом относятся к первому классу, а описываемый здесь радиоспектроскоп с акустическим детектором (РАД) — ко второму. Блок-схемы их приведены соответственно на рис. 1, а и б.

В обычном радиоспектроскопе на вход приемника СВЧ поступает мощность

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

где  $P_0$  — мощность источника излучения,  $\gamma(f)$  — коэффициент поглощения спектральной линии газа,  $l$  — длина поглощающей ячейки. Второй член в правой части, представляющий собой сигнал от линии, много меньше первого. Именно преобладание первого, неинформативного члена является причиной многих ухудшающих чувствительность радиоспектроскопа с СВЧ приемом явлений, важнейшими из которых являются два.

а. Увеличение шумов на входе приемника от

$$P_{\text{ш}} = kT\Delta f \quad \text{при } P_0 = 0 \quad (2)$$

до

$$P_{\text{ш}} \simeq 2\sqrt{P_0 k T \Delta f} + P_{\text{шг}} + P_{\text{ши}} \quad \text{при } P_0 \gg k T \Delta f, \quad (3)$$

где  $k T \Delta f$  — тепловые шумы,  $P_{\text{шг}}$  — шумы генератора СВЧ,  $P_{\text{ши}}$  — так называемые избыточные шумы (например, это делает неэффективным повышение чувствительности к слабым линиям путем увеличения мощности источника  $P_0$ , так как отношение сигнал/шум даже при пренебрежении двумя последними членами в (3) растет только как

$$S/N \sim \sqrt{P_0}, \quad (4)$$

а учет двух последних членов приводит даже к падению отношения сигнал/шум начиная с мощности в несколько милливатт [6].

б. Появление ложных сигналов, вследствие того что в реальных условиях величина мощности на входе приемника даже вне линий поглощения сильно зависит от частоты из-за непостоянства мощности генератора с частотой и интерференции в тракте СВЧ, включая детектор. Величина этих ложных сигналов может на порядки превосходить полезный сигнал от линий поглощения. Для выделения полезного сигнала используют либо узость линий при малых давлениях, либо шарк-модуляцию поглощения, обусловленного газом. Ни тот, ни другой метод не обеспечивает полного устранения ложных сигналов, и их эффективность падает с увеличением частоты и ширины линий [6].

В РАД излучение источника, как и в обычных радиоспектроскопах, пропускается через ячейку с исследуемым газом, однако приемник за

ячейкой отсутствует. 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 приемник откликается только на мощность, поглощенную газом

$$P = P_0 (1 - e^{-\gamma(f)l}) \simeq \\ \simeq \gamma(f) l P_0 \quad (\gamma l \ll 1). \quad (5)$$

Сравнение (5) и (2) сразу показывает достоинство метода акустического детектирования: вне линий поглощения сигнал отсутствует и линии регистрируются на «нулевом» фоне. При этом в принципе отсутствуют как увеличение шумов с мощностью вида (3), так и ложные сигналы вне линий поглощения. Отсутствие увеличения шумов делает эффективным метод повышения чувствительности по коэффициенту поглощения путем увеличения мощности источника излучения. Отношение сигнал/шум растет при этом как

$$S/N \sim P_0. \quad (6)$$

Принципиальное ограничение на мощность  $P_0$  налагается здесь лишь явлением насыщения исследуемой линии. Оценки допустимого (не вызывающего насыщения) потока мощности для различных величин матричных элементов переходов и различных ширин линий приведены в таблице. При разумных сечениях ячейки ( $\sim 1 \text{ см}^2$ ) эти мощности на много порядков превышают оптимальные для обычных радиоспектроскопов.

Объемный тепловой принцип приема обеспечивает постоянство чувствительности по мощности РАД во всем рабочем диапазоне (в наших опытах от  $\lambda=2.5$  до 0.5 мм)

без каких-либо СВЧ подстроек. Это весьма упрощает работу с прибором.

Вышеуказанные особенности РАД в сочетании с электронной перестройкой частоты ЛОВ позволили нам автоматизировать процесс записи спектров с высокой чувствительностью во всем диапазоне ЛОВ.

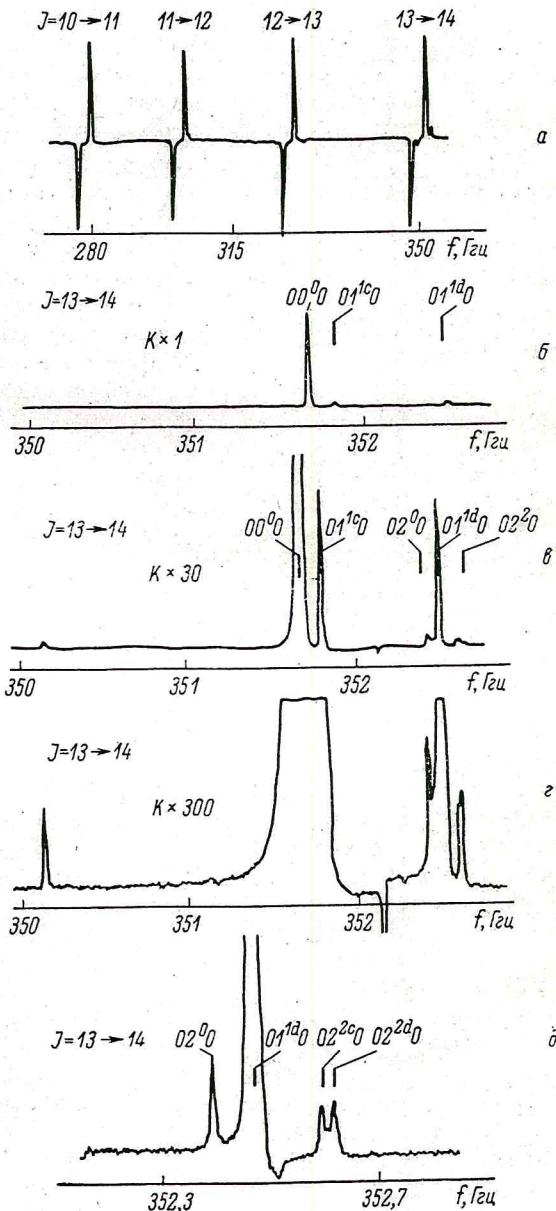


Рис. 2. Образец записи на радиоспектроскопе с акустическим детектором спектра линейной молекулы закиси азота  $N_2O$ .

а — участок спектра от  $J=10 \rightarrow 11$  до  $J=13 \rightarrow 14$ , б — участок спектра около перехода  $J=13 \rightarrow 14$  при большем разрешении, в — тот же участок при увеличении в 30 раз усиливении, г — тот же участок: усиление увеличено еще в 10 раз, д — часть спектра при большем разрешении. Видно разрешение линий  $l$ -удвоения соединения  $(02^{2c0})$  и  $(02^{2d0})$ .

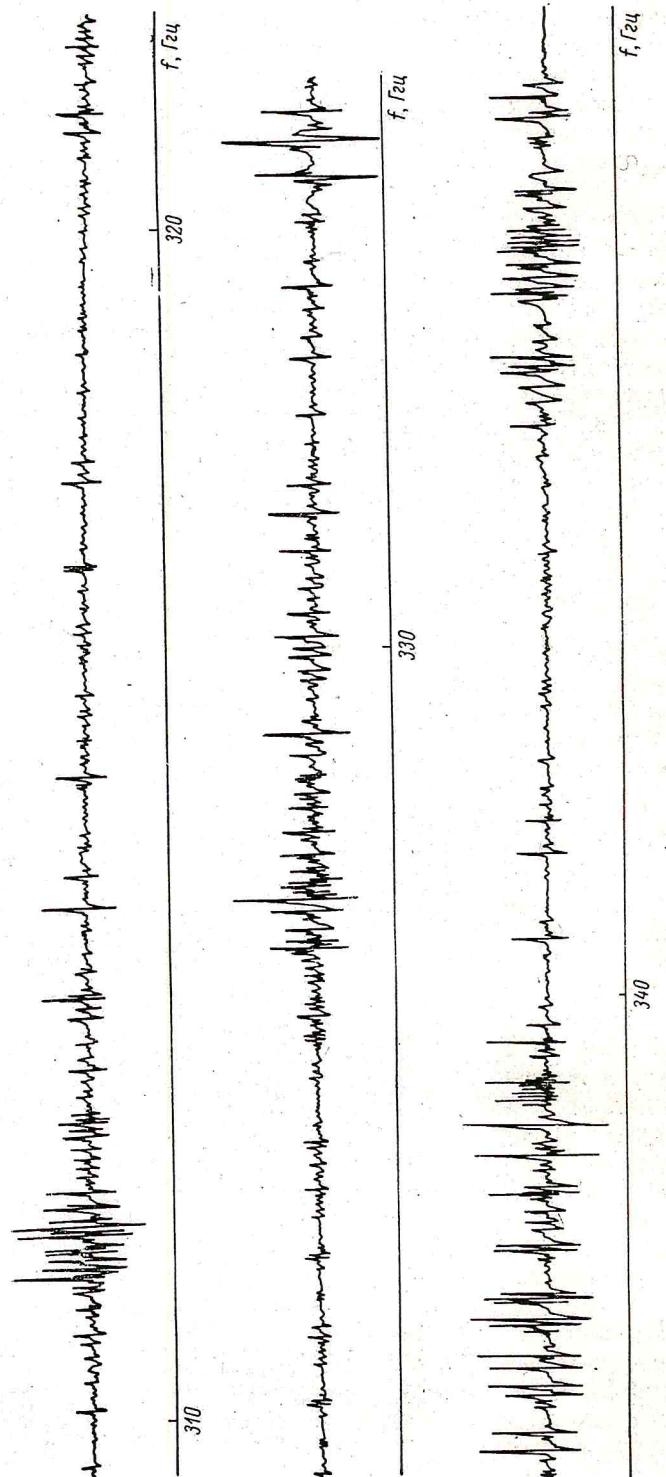


Рис. 3. Запись субмиллиметрового спектра молекулы этилового спирта  $C_2H_5OH$  при средних значениях усиления  
из разрешающей силы.

На рис. 2 и 3 приведены образцы записей спектров с помощью РАД при модуляции частоты ЛОВ меандром. Для развертки спектра средняя частота ЛОВ медленно перестраивалась мотором. Форма записи линий аналогична таковой в штарковском радиоспектрографе [6]. На рис. 2 приведена запись вращательного спектра линейной молекулы  $N_2O$  с вращательной постоянной  $B_0 = 12.56$  Гц и дипольным моментом  $\mu = 0.166D$ . Запись получена при комнатной температуре, мощности ЛОВ около 10 мвт, длине ячейки 14 см в диапазоне  $\lambda = 1.1 - 0.86$  мм, что соответствует примерно одной четвертой рабочего диапазона прибора. Чувствительность прибора позволила наблюдать вращательные линии, принадлежащие той же молекуле  $N_2O$ , которая находится в возбужденных колебательных состояниях ( $5 \cdot 10^{-2}$  для состояния (010),  $2.5 \cdot 10^{-3}$  для (020) и  $2 \cdot 10^{-3}$  для (100)). Для первой и последней записей частотный масштаб отличается в 150 раз, а усиление в 300 раз. Возможность такого варьирования достигается как высокой чувствительностью, так и переменной в значительных пределах разрешающей силой прибора. Наибольшая чувствительность на записи  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , наибольшая разрешающая сила около  $\Delta f/f = 3 \cdot 10^{-5}$ , отношение сигнал/шум для главной линии  $J = 13 \rightarrow 14$  (000) около  $4 \cdot 10^4$ . На рис. 3 приведен образец записи более сложного спектра молекулы этилового спирта  $C_2H_5OH$ .

## 2. Оптимальные условия наблюдения спектральных линий и предельная чувствительность

Различия в принципе формирования сигнала в РАД и радиоспектрографе с СВЧ приемом приводят к различию и в результатах оптимизации их параметров, и в предельной чувствительности, характеризуемой обычно минимальным обнаружимым коэффициентом поглощения  $\gamma_{\min}$  [6]. Рассмотрение этих вопросов основывается на решении задачи максимизации отношения сигнал/шум при заданной мощности проходящего через ячейку излучения для случая слабых ( $\gamma l \ll 1$ ) линий.<sup>2</sup> При преобладании шумов электронной схемы задача сводится к нахождению максимума сигнала от линии; предельная же чувствительность определяется принципиально неустранимыми тепловыми флуктуациями. Результаты, изложенные ниже, относятся к цилиндрической ячейке длиной  $l$  и радиусом  $r_0$ , соединенной с камерой микрофона с мембранным радиусом  $R$  и натяжением (силой на единицу длины края)  $T^*$ . Мембра на работает в статическом режиме, микрофон включен в схему так, что величина выходного сигнала пропорциональна смещению мембранны. Для получения максимального сигнала необходимо выполнение условий согласования

$$m = \frac{\pi}{8} \frac{p_0 R^4}{V_0 T^*} \approx 1 \quad (7)$$

и

$$\omega_c \approx 1, \quad (8)$$

где  $m$  — отношение упругостей газа и мембранны,  $\omega$  — круговая частота модуляции излучения,  $\tau$  — постоянная времени процессов тепловой релаксации газа в ячейке,  $p_0$  — давление газа,  $V_0 = \pi r_0^2 l$  — объем ячейки. Невыполнение условий согласования при заданных  $l$ ,  $\omega$ ,  $T^*$  приведет к уменьшению сигнала.

<sup>2</sup> Расчет будет опубликован отдельно.

Допустимая (не вызывающая насыщения) плотность потока мощности излучения в  $\text{вт}/\text{см}^2$  для различных величин дипольного момента и ширины линии

Ширина линии, Мгц	Дипольный момент, дебай			
	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	1 магнетон Бора
1	$10^{-2}$	1	$10^2$	$10^2$
10	1	$10^2$	$10^4$	$10^4$
$10^2$	$10^2$	$10^4$	$10^6$	$10^6$
$10^3$	$10^4$	$10^6$	$10^8$	$10^8$

Оптимальные поперечные размеры ячейки РАД определяются, кроме общего с обычным радиоспектроскопом условия отсутствия уширения линии, еще и специфическим условием на постоянную времени ячейки. Постоянная времени  $\tau$  определяется теплопроводностью газа; при  $l \gg p_0$  (остывание через боковые стенки)  $\tau \sim p_0^2 l / \rho_0$ ; для воздуха при  $p_0 = 1 \pm 760$  мм рт. ст. и  $\rho_0 = 1$  см  $\tau = 10^{-3} \div 1$  сек. В реальных условиях частота модуляции ограничена снизу величинами порядка  $10^1 \div 10^2$  Гц, так как с понижением частоты технические шумы и вибрации растут сильнее, чем полезный сигнал, а рабочее давление газа выбирается из условия получения достаточно узких линий  $\Delta f$ , т. е. соответствующей разрешающей силе  $\Delta f/f$ .<sup>3</sup> Тогда при заданных  $\omega$  и  $p_0$  из (8) и выражения для постоянной времени получается условие на величину  $\rho_0$ . Так, при  $p_0 = 1$  мм рт. ст.  $\omega/2\pi = 180$  Гц, комнатной температуре и средней теплопроводности газа ( $5 \cdot 10^{-5}$  кал. см<sup>-1</sup> сек.<sup>-1</sup> град.<sup>-1</sup>) получаем  $\rho_0 = 1$  см.

Рассмотрим теперь вопрос о выборе длины ячейки. В РАД величина сигнала растет с увеличением длины лишь до некоторого предела  $l_0$ , определяющегося условиями согласования (7)

$$l_0 = \frac{1}{8} \frac{p_0 R^4}{T^* \rho_0^2}, \quad (9)$$

после чего практически не изменяется с увеличением длины, если не учитывать затухания излучения. При этом выигрыш в общей мощности, поглощенной газом, компенсируется нарушением условия согласования (7) из-за роста объема ячейки. Оценим величину  $l_0$ . Так как конструктивно невозможно увеличивать отношение  $R/\rho_0$ , не увеличивая паразитного объема  $V_n$  каналов, соединяющих ячейку с микрофоном, то практически из условия  $V_n \ll V_0$  имеем  $R/\rho_0 = 3 \div 4$ . Тогда из (9) при вышеприведенных значениях  $p_0$ ,  $\rho_0$ ,  $R/\rho_0 = 3$  и использовавшихся нами мембранах на основе лавсановой пленки толщиной несколько микрон с натяжением  $T^* = 1.5 \cdot 10^4$  дин/см получаем  $l_0 = 0.9$  см. Малые размеры ячейки, разумеется, предпочтительнее по целому ряду причин, например для накопления сигнала путем многократного пропускания излучения через ячейку и т. д. Величина сигнала РАД зависит от давления газа даже в области столкновительных ширин линий [см. (7), (8)], где аналогичная зависимость для радиоспектроскопа с СВЧ приемом отсутствует.

Из вышеприведенного анализа можно сделать вывод, что в реальных условиях важнейшим влияющим на величину выходного сигнала параметром является величина натяжения мембранны  $T^*$ . Величина сигнала в конечном счете пропорциональна  $1/T^*$ .

Перейдем к рассмотрению предельной чувствительности, определяющейся тепловыми флуктуациями газа в ячейке. Спектральная плотность мощности флуктуаций положения центра круглой натянутой мембранны в ячейке равняется

$$\langle (x^2)_\omega \rangle = \frac{k T_0}{(4\pi)^2 T^*} \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \frac{m}{(1+m)^2}. \quad (10)$$

Предельная чувствительность по коэффициенту поглощения газа (при  $S/N=1$  в узкой полосе частот  $\Delta\omega$  вблизи частоты модуляции  $\omega$ ) равна

$$\gamma_{\min} \simeq \frac{2k T_0}{P_0 l} \left( \frac{\Delta\omega N_0}{\tau} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

где  $N_0$  — полное число молекул в ячейке.

Как видно из (11), при  $\rho_0 = \text{const}$  и учете только шумов газа чувствительность РАД растет при увеличении  $l$  как  $l^{1/2}$ . Оценим требования к чув-

<sup>3</sup> Отметим, что с повышением частоты растет допплеровская ширина линии, т. е. растет и давление, при котором достигается предельное разрешение прибора (если не рассматривать методик типа «провала Лэмба»). Так, для  $N_2O$  на длине волны 0.5 мм столкновительная ширина равна допплеровской при давлении около 0.1 мм рт. ст. вместо  $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. на длине волны 1.2 см.

чувствительности электронной схемы и предельную чувствительность нашего радиоспектроскопа. Среднеквадратичное смещение мембранны, обусловленное шумами газа, при  $\omega\tau=1$ ,  $m=10^{-2}$ ,  $\omega=10^3$  сек. $^{-1}$ ,  $\Delta\omega=1$  сек. $^{-1}$  и  $T^*=1.5 \cdot 10^4$  дин/см (что близко к нашим данным), равно

$$\sigma_x = [\langle (x^2)_{\omega} \rangle 2\Delta\omega]^{1/2} \simeq 4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \quad (12)$$

и, подставляя в (11),  $p_0=1$  мм рт. ст.,  $\rho_0=1$  см,  $l=14$  см,  $\tau=10^{-3}$  сек.,  $T_0=300^\circ$  К,  $\Delta\omega=1$  сек. $^{-1}$  и  $P_0$  в ваттах

$$\gamma_{\min} \simeq \frac{3 \cdot 10^{-11}}{P_0} (\text{см}^{-1}). \quad (13)$$

Электронная схема, использовавшаяся нами, могла зафиксировать смещение лишь порядка  $10^{-3}$  \AA, ее шумы являлись преобладающими, и мы не достигали предельной чувствительности. В нашем реальном спектроскопе ( $P_0$  в ваттах)

$$\gamma_{\min} \simeq \frac{2 \cdot 10^{-9}}{P_0} (\text{см}^{-1}). \quad (14)$$

Анализ условий опыта показывает, однако, что имеются резервы как в увеличении гибкости мембранны, так и в повышении чувствительности схемы.

Для спектроскопов с СВЧ приемом предельная чувствительность при допустимых уровнях мощности 1 мвт определяется выражением

$$\gamma_{\min} \simeq \frac{20}{l} \left( \frac{\pi k T \Delta\omega}{P_0} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

что при типичных значениях параметров дает  $\gamma_{\min}=10^{-10}$  см $^{-1}$ . При учете шума приемника фактически чувствительность сантиметрового приемника хуже и составляет около  $3 \cdot 10^{-9}$  см $^{-1}$  [6]. Представляется

вполне реальным, что это значение чувствительности может быть превзойдено в РАД при надлежащем уровне мощности источника излучения.

В большинстве задач радиоспектроскопии важна даже не предельная чувствительность по коэффициенту поглощения, а чувствительность в сущности по концентрации исследуемого вещества. В этом случае нужно учитывать еще и зависимость интенсивности линий вещества от частоты. С этой точки зрения преимущества РАД, позволившего получить высокую чувствительность в миллиметровой и субмиллиметровой областях, где интенсивность вращательных линий максимальна, очевидны. На рис. 4 приведена запись при чувствительности  $2 \cdot 10^{-7}$  см $^{-1}$  перехода  $J=13 \rightarrow 14$  молекулы  $N^{15}N^{14}O^{16}$  в естественной концентрации  $3.6 \cdot 10^{-3}$  от основного изотопа  $N^{14}N^{14}O^{16}$ , на которой видна также линия  $N^{15}N^{14}O^{16}$  в возбужденном колебательном состоянии (010) с концентрацией, еще в 20 раз меньшей. Для наблюдения таких линий в диапазоне  $\lambda=1.2$  см ( $J=0 \rightarrow 1$ ) потребовалось бы практически недостигаемая в обычных радиоспектроскопах при постоянной времени, равной 1 сек., чувствительность порядка  $5 \cdot 10^{-11}$  см $^{-1}$ .

#### Заключение

Основными чертами описанного здесь метода миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии являются высокая чувствительность, широкодиапазонность и простота, позволяющая автоматизировать процесс

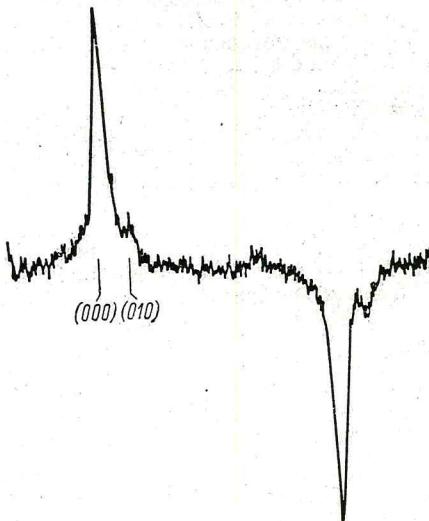


Рис. 4. Запись вращательного перехода  $J=13 \rightarrow 14$  изотопической разновидности закиси азота  $N^{15}N^{14}O^{16}$  в естественной концентрации. Справа виден колебательный спутник.

записи спектра. В сочетании с присущей вообще радиоспектроскопическим методам высокой разрешающей силой это дает возможность за короткое время получать весьма большие объемы информации. Появилась возможность расширения спектроскопических работ и, в частности, создания атласа спектров в этой почти не исследованной области. Для обработки больших объемов информации желательно создание соответствующего машинного аппарата.

Авторы благодарят Л. И. Куракина за любезное предоставление лавсановой пленки, Е. Н. Калякина за помощь в эксперименте, А. В. Гапонова за ценные замечания при чтении рукописи.

#### Литература

- [1] 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. Тез. докл. на XVII Всес. съезде по спектроскопии, Минск, 1971.
- [2] I. Tudden. Nature, 23, 374, 1880, W. G. Röntgen. Wied. Ann., 12, 155, 1881.
- [3] М. Б. Голант, Р. Л. Виленкин, Е. А. Зюлина, З. Ф. Каплун, А. А. Негирев, В. А. Парилов, Т. Б. Реброва, В. С. Савельев. ПТЭ, № 4, 136, 1965; № 3, 231, 1969.
- [4] М. Л. Вейнгров. ДАН СССР, 19, 687, 1938; Автоматические газоанализаторы, ЦИНТИ ЭПИП, М., 1961.
- [5] W. D. Hershberg, E. T. Bush, G. W. Leck. RCA Rev., 7, 422, 1946; В. Л. Рудин. Опт. и спектр., 21, 522, 1966; 23, 511, 1967; 24, 602, 1968.
- [6] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
- [7] Техника спектроскопии в дальней инфракрасной, субмиллиметровой и миллиметровой областях спектра, под ред. Д. Мартина. Изд. «Мир», М., 1970.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1971 г.