

ПРИМЕНЕНИЕ ГИРОТРОНОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Ю. Голубятников, М. А. Кошелев, А. И. Цветков, А. П. Фокин, А. А. Ананичев, М. Ю. Глявин, М. Ю. Третьяков*

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Представлен краткий обзор результатов использования гиротронов для исследования молекулярных спектров с помощью спектрометра с радиоакустическим детектированием (РАД) поглощения. Приводятся примеры записи спектральных линий молекул двуокиси серы (SO_2), сероокиси углерода (OCS) и метана (CH_4). Демонстрируется достижение рекордной для субтерагерцового диапазона частот чувствительности по коэффициенту поглощения при наблюдении слабых линий метана. Показана возможность спектроскопии на гармониках излучения гиротрона вплоть до 1 ТГц. Приводятся спектроскопические оценки мощности излучения на 2-й и 3-й гармониках по отношению к мощности на основной частоте. Продемонстрированы возможности использования методов нелинейной спектроскопии, а именно двухфотонной спектроскопии, расширяющие круг потенциальных спектроскопических исследований с применением интенсивного излучения гиротронов. Приводятся результаты наблюдения на спектрометре с РАД и спектрометре прямого поглощения линий двухфотонных вращательных переходов молекул OCS и SO_2 , имеющих хорошо изученные спектры и большой дипольный момент. Обсуждаются представляющиеся перспективными возможности использования гиротронов для решения фундаментальных и практических задач.

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья является кратким обзором полученных в ИПФ РАН за последние несколько лет результатов применения интенсивного излучения МЦР (мазеров на циклотронном резонансе), или гиротронов, для целей молекулярной спектроскопии в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Этот спектральный диапазон интересен для спектроскопии газов из-за его универсальности: вращательные спектры практически всех молекул попадают именно сюда, в отличие, например, от полос колебательно-вращательных спектров, которые могут быть широко разбросаны по инфракрасному диапазону.

История открытия [1] и разработок гироустройств в ИПФ РАН отражены в многих обзорах, например [2, 3]. Создание гиротронов, работающих в субмиллиметровом диапазоне длин волн [4], стимулировало желание использовать данный тип источников излучения для исследования молекулярных спектров. К концу 1960-х годов в СССР уже выпускались лампы обратной волны (ЛОВ, НПП «Исток», г. Фрязино) [5, 6], имеющие широкую (до октавы) перестройку частоты в субмиллиметровом диапазоне и мощность несколько милливатт. Тем не менее значительно более высокая мощность гиротронов, несмотря на небольшую перестройку частоты в пределах добротности резонатора, оставалась привлекательной для спектроскопистов, использовавших оптоакустический (ОА) метод. Этот метод реализован в спектрометре с радиоакустическим детектированием (РАД) [7, 8]. В нём регистрируется не изменение прошедшего через образец излучения, как в традиционных спектрометрах, а результат разогрева вещества излучением [9, 10]. Под действием амплитудно-модулированного излучения происходит возбуждение молекул на частоте спектрального перехода, а их столкновительная релаксация приводит к нагреву газа и возникновению пульсаций давления на частоте модуляции, обнаруживаемых по прогибу тонкой мембраны — чувствительного элемента конденсаторного микрофона.

* koma@ipfran.ru

В начале 1970-х годов этот спектрометр с ЛОВ в качестве источников излучения получил широкое применение в ИПФ РАН [11–13] для исследования вращательно-колебательно-инверсионных спектров молекул и прецизионных измерений параметров спектральных линий [14]. Естественное желание совместить РАД с излучением гиротрона для регистрации слабых спектральных переходов основано на росте ОА сигнала с увеличением мощности.

Такой демонстрационный эксперимент был проведен в 1974 году в ИПФ РАН [15]. Использовался гиротрон на частоте 34 ГГц с мощностью излучения до 1 кВт. Для исследования была выбрана молекула муравьиной кислоты НСООН с дипольным моментом 0.1 Д и, в частности, её переход $J_{K_a, K_c} = 6_{1,5} - 6_{1,6}$. Частота излучения гиротрона не имела плавной и воспроизводимой перестройки. Она осуществлялась посредством механического изменения параметров щелевого резонатора, поэтому ширина линии молекулярного перехода должна была быть достаточно большой, порядка 100 МГц. Требуемое уширение достигалось за счёт давления стороннего газа, что уменьшало коэффициент поглощения в максимуме линии по сравнению с чистым газом и обеспечивало отсутствие проявления эффекта насыщения молекулярного перехода. Отклик от линии в зависимости от мощности излучения регистрировался с использованием амплитудной модуляции. По оценкам, достигнутая в эксперименте чувствительность по поглощению составила рекордную для того времени величину порядка 10^{-11} см^{-1} при мощности гиротрона 10^3 Вт. Следует отметить, что данный метод детектирования поглощения не зависит от частоты. Несмотря на успешную демонстрацию, гиротроны из-за своей высокой стоимости, больших размеров и малой перестройки частоты излучения не могли конкурировать с ЛОВ (серия ламп непрерывно перекрывала диапазон частот от 30 ГГц до 1,5 ТГц), имеющими компактные размеры и широкодиапазонную плавную перестройку частоты излучения напряжением. Кроме того, высокоточные измерения спектров молекул требовали применения систем фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) излучения по сигналу стандарта частоты и времени, которые были разработаны для ЛОВ [16, 17], но казались неприменимыми для гиротронов (высокое напряжение и большой ток для управляющего устройства).

Работы Университета Фукуи (University of Fukui, FIR FU, Япония) в 2000-х годах по применению относительно маломощных перестраиваемых по частоте гиротронов для спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [18] и применение системы ФАПЧ гиротрона с диодной электронной пушкой [19] стимулировали аналогичные работы в ИПФ РАН. Был проведён анализ спектроскопических задач, где необходима большая мощность излучения [20], а также проведены тестовые эксперименты по управлению и фазовой стабилизации частоты гиротронов. Для этого использовался технологический гиротрон с триодной конфигурацией электронной пушки (наличие бестокового анода для изменения птч-фактора электронного пучка), работающий на частоте 12,3 ГГц [21]. Большая электрическая ёмкость как управляющих цепей гиротрона, так и высоковольтного блока питания при наличии высокочастотных пульсаций напряжения катодного блока питания не позволили реализовать устойчивую работу ФАПЧ. Тем не менее были продемонстрированы узкий, менее 10 кГц, спектр генерации гиротрона и возможность управления частотой излучения при изменении частоты опорного генератора системы ФАПЧ.

В 2010-е годы гиротроны с мощностью порядка 100 Вт в терагерцовом диапазоне [22, 23] находят применение для спектроскопии на основе динамической поляризации ядер и ядерного магнитного резонанса. Связанное с этим улучшение чувствительности составило почти 2 порядка. Отмечается важность частотной и/или фазовой автоподстройки и возможности быстрой перестройки частоты гиротрона для улучшения чувствительности метода динамической поляризации ядер [24–26].

В это же время в ИПФ РАН был создан автоматизированный гиротронный стенд с криомагнитом и источниками питания повышенной стабильности [27, 28]. Появление гиротронов, работа-

ющих в субтерагерцовом диапазоне, позволило вновь обратиться к возможности их применения в интересах молекулярной спектроскопии [29]. Высокая собственная спектральная стабильность излучения гиротрона (ширина спектра порядка 1 МГц) на частоте 263 ГГц, работающего в режиме непрерывной генерации, позволила осуществить запись ряда спектральных переходов молекулы SO_2 с применением РАД [30] при различных мощностях излучения. Использовался метод амплитудной модуляции излучения, а частота изменялась плавной перестройкой температуры резонатора гиротрона.

Разработка и создание в ИПФ РАН быстродействующего регулятора анодного напряжения гиротрона [31] позволили в полной мере осуществить ФАПЧ по опорному микроволновому генератору [32] и, как следствие, прецизионное управление частотой излучения гиротрона [33]. Система ФАПЧ также дала возможность реализовать частотную/фазовую модуляцию излучения гиротрона [33], что является в настоящее время необходимым атрибутом практического использования источников излучения в метрологических целях.

Стабилизированный таким образом гиротрон на частоте 263 ГГц использовался для записи спектральных линий молекул SO_2 , OCS , CH_3OH , а также некоторых слабых линий изотопологов метана (CH_4 , CH_3D), обладающих малым дипольным моментом, с целью оценки предельной чувствительности по коэффициенту поглощения спектрометра РАД [33]. Высокая стабильность частоты излучения гиротрона в режиме ФАПЧ позволила применить метод накопления сигнала и достичь рекордной для субтерагерцового диапазона чувствительности на уровне $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ при мощности излучения менее 20 Вт.

Было показано, что доступный спектральный диапазон при работе с гиротроном может быть расширен за счёт использования излучения на гармониках фундаментальной частоты, содержащегося в излучении гиротрона [34–38]. Это было продемонстрировано на примере записи ряда вращательных линий молекул SO_2 , CH_3OH и OCS как на фундаментальной (вблизи 263 ГГц), так и на 2, 3 и 4-й гармониках частоты излучения гиротрона, т. е. вплоть до 1 ТГц.

Для демонстрации возможности дальнейшего расширения круга спектроскопических задач, которые можно решать с помощью гиротронов большой мощности в субтерагерцовом диапазоне, нами были проведены эксперименты по нелинейному двухфотонному поглощению, требующие одновременно двух источников излучения. Частота одного из них (например, гиротрона) может быть фиксирована, а второго (например, ЛОВ) — сканироваться по диапазону. В наших экспериментах вместо гиротрона использовалось излучение двух ЛОВ с мощностью порядка 10 мВт. Полученные результаты дают наглядное представление, как будет меняться вид регистрируемого спектра при замене ЛОВ на гиротрон.

В разделе 1 даётся краткое описание экспериментального комплекса. Раздел 2 посвящён результатам измерения и анализа спектральных линий. В разделе 3 приводятся примеры применения и анализируются возможности нелинейной двухфотонной спектроскопии. В заключении представлены примеры потенциального использования свойственной гиротронам высокой мощности излучения для решения фундаментальных и прикладных задач спектроскопии.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС

Подробное описание параметров гиротрона, использовавшегося в качестве источника непрерывного когерентного излучения в спектрометре с РАД, можно найти в работах [27, 28]. Ширина спектральной линии излучения с использованием системы ФАПЧ не превышала 1 Гц [32]. Стабильность частоты определялась используемым стандартом частоты и времени (SRS FS740), по сигналу глобальной навигационной системы, и составляла величину порядка 10^{-13} и 10^{-11} для долговременной и кратковременной относительной стабильности соответственно. Диапазон

электронной перестройки частоты излучения, достигаемый за счёт изменения промежуточной частоты в замкнутом кольце ФАПЧ, составлял в среднем 20 МГц, достигая при определённых параметрах гиротрона 60 МГц. Более широкая плавная перестройка частоты гиротрона в режиме ФАПЧ осуществлялась за счёт изменения магнитного поля, напряжения катода и контролируемого изменения температуры резонатора (4 МГц/°C). Достигнутый полный диапазон перестройки частоты гиротрона в режиме ФАПЧ составлял $262,8 \div 264,0$ ГГц при регулируемой мощности излучения в пределах $10 \div 500$ Вт.

Излучение гиротрона направлялось в согласованную нагрузку, и его мощность измерялась при помощи водяного калориметра. Часть излучения с помощью квазиоптического делителя (пластина из слюды с толщиной $20 \div 40$ мкм, много меньшей длины волны) направлялась в измерительную ячейку спектрометра с РАД. Интенсивность излучения в ячейке оценивалась двумя способами: а) как разность показаний калориметра при наличии и отсутствии делителя в тракте; б) по ширине насыщенной спектральной линии с использованием спектроскопической информации о величине матричного элемента дипольного момента перехода и ширине ненасыщенной линии. Значения, получавшиеся разными методами, находились в хорошем согласии друг с другом.

В спектрометре с РАД чувствительность не зависит от частоты излучения и позволяет обнаруживать поглощаемую мощность на уровне до 10^{-10} Вт даже при малой оптической длине ячейки ($L = 10$ см) [11, 39, 40]. Большая часть невзаимодействующего с газом излучения проходит сквозь ячейку, не оказывая никакого действия, т.е. сигнал вне линии поглощения отсутствует, что является достоинством метода при использовании мощного излучения. На линии поглощения выходной сигнал спектрометра пропорционален мощности излучения, поглощённого газом в ячейке, а использование источников излучения с большей мощностью повышает чувствительность спектрометра данного типа.

Диаметр и длина поглощающей ячейки спектрометра с РАД, использовавшейся в экспериментах, составляли 2 и 20 см соответственно. Акустический сигнал детектировался конденсаторным микрофоном, система регистрации изменения ёмкости которого выполнена в виде высокочастотной балансной мостовой схемы [41].

Блок-схема спектрометра с РАД с гиротроном и системой стабилизации частоты его излучения приведена в работе [33, рис. 1].

2. ИЗМЕРЕНИЯ И АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Для первых исследований нами была выбрана молекула SO_2 , т.к. её вращательно-колебательный спектр хорошо изучен, а частоты и интенсивности спектральных переходов, попадающих в диапазон генерации гиротрона, можно найти в базах данных [42–44]. Детали этого исследования содержатся в работе [33].

Для регистрации малоинтенсивных линий использовался метод модуляции частоты излучения с последующей демодуляцией сигнала с ОА-приёмника на синхронном детекторе как на первой, так и на второй гармонике частоты модуляции.

При анализе показанного на рис. 1 экспериментального спектра SO_2 выяснилось, что часть наблюдаемых линий обусловлена поглощением излучения на строго удвоенной и утроенной частоте излучения гиротрона, или на 2-й и 3-й гармониках. Мощность приходящего в ячейку излучения на гармониках была оценена по известным интенсивностям наблюдаемых спектральных линий и составила около 1 и 0,1 % по отношению к мощности основной гармоники соответственно. Расчётные спектры SO_2 в диапазонах частот, соответствующих основной, второй и третьей гармоникам частоты излучения, на основании которых проводился анализ экспериментального

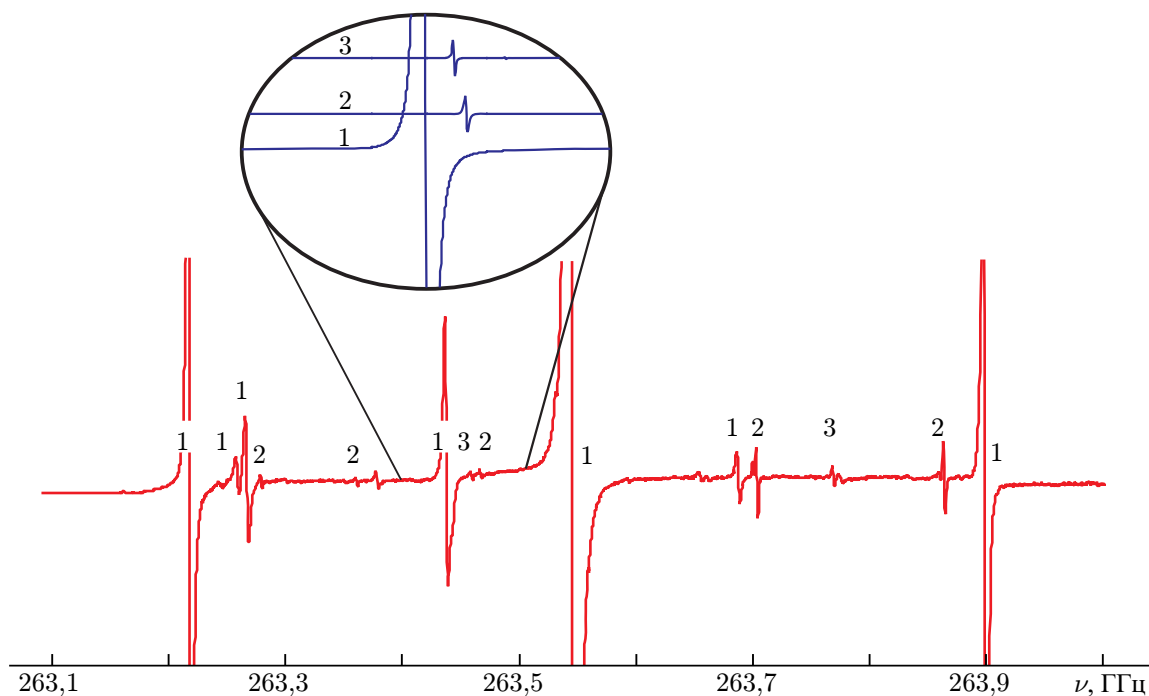


Рис. 1. Вид обзорного спектра SO_2 в смеси с аргоном, зарегистрированного с помощью РАД-спектрометра и стабилизированного по частоте гиротрона. Цифра около линии соответствует номеру гармоники частоты излучения, на которой она наблюдается. Фрагменты расчётного спектра SO_2 на основной, второй и третьей гармониках излучения показаны на вставке

спектра, представлены на вставке к рис. 1.

Для анализа излучения гиротрона и подтверждения генерации гармоник излучения, помимо точного спектроскопического метода, основанного на наблюдении известных линий газов, использовались квазиоптические фильтры высоких частот (ФВЧ), выполненные в виде перфорированных пластин с множеством волноводных каналов, диаметр которых соответствует частоте отсечки круглого волновода.

Применявшиеся фильтры пропускали излучение с частотой выше частоты отсечки, составлявшей 300 и 600 ГГц. Результат применения ФВЧ с частотой отсечки 300 ГГц для анализа спектра SO_2 показан на рис. 2. Линия на частоте 263,686 ГГц «пропадает» в спектре при использовании указанного фильтра, в то время как две другие линии в спектре остаются практически неизменными, что свидетельствует об их более высокочастотной природе. На это же указывает и то, что линии, соответствующие 2-й гармонике, имеют на записи вдвое меньшую ширину, чем линии, соответствующие фундаментальной частоте излучения.

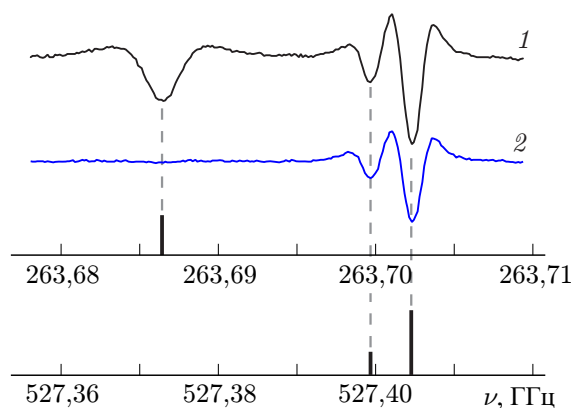


Рис. 2. Вид спектра SO_2 в смеси с аргоном, полученного без ФВЧ (кривая 1) и с ФВЧ (2). Вертикальными линиями обозначены положения переходов SO_2 из базы данных HITRAN [44]

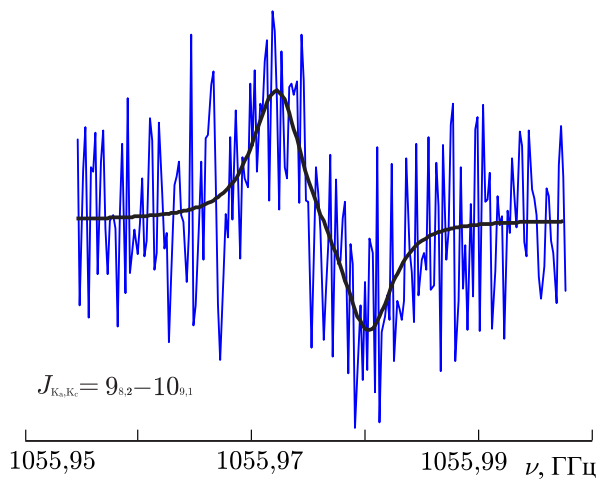


Рис. 3. Вид спектра смеси SO_2 с аргоном в области линии поглощения 1055976,3 МГц на четвёртой гармонике частоты излучения гиротрона. Сплошная линия соответствует модели на основе контура Фойгта, оптимизированной к наблюдаемому спектру

Рисунок 3 демонстрирует результат наблюдения линии SO_2 на частоте 1,0559763 ТГц на 4-й гармонике фундаментальной частоты излучения гиротрона. Для уменьшения влияния излучения на основной и второй гармониках частоты гиротрона использовался ФВЧ с частотой отсечки 600 ГГц. Мощность приходящего в ячейку излучения на частоте 4-й гармоники была оценена по известной интенсивности этой линии как 0,001 % от мощности основной гармоники.

Таким образом, анализ экспериментального спектра известного газа, полученного с помощью РАД-спектрометра, позволяет однозначно определить спектральный состав используемого источника излучения. Иными словами, ячейка спектрометра с РАД, заполненная газом с хорошо известным и достаточно густым спектром, может использоваться как прецизионный широкодиапазонный анализатор спектра когерентного излучения мощных источников.

3. ЭФФЕКТЫ НАСЫЩЕНИЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СПЕКТРОМЕТРА

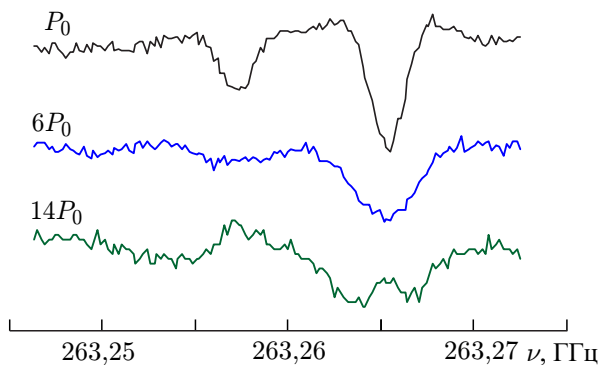


Рис. 4. Демонстрация эффекта насыщения линий двух молекулярных переходов на частотах 263,257 и 263,265 ГГц при повышении мощности накачки (указана рядом с кривыми). Смесь SO_2 с аргоном (парциальные давления 27 и 260 мторр соответственно); $P_0 \sim 0,1$ Вт

насыщения этого перехода. При типичных для ОА-спектроскопии давлениях исследуемого газа порядка 1 торр и небольшом матричном элементе дипольного момента перехода молекулы порядка 0,1 Д насыщение наблюдается уже при потоке мощности порядка 1 Вт/см² [12]. Сигнал от линии максимален при мощности излучения $P^{\max} \propto n^2 S$ [12] и определяется только числом молекул газа, взаимодействующих с полем (n — концентрация частиц, а S — площадь сечения взаимодействия электромагнитного пучка с газом). Поэтому, чтобы избежать насыщения однородно уширенной линии при увеличении мощности излучения, необходимо уменьшать плотность

Главным физическим ограничением на мощность используемых источников излучения является эффект насыщения спектрального перехода [45, 46], при котором происходит выравнивание населённостей уровней и, как следствие, уменьшение коэффициента поглощения и уширение линии. Подобное поведение наблюдалось нами в экспериментальных спектрах SO_2 , полученных ОА-методом с помощью стабилизированного по частоте гиротрона. Это демонстрируется на рис. 4. При повышении мощности амплитуды линий уменьшаются, а сами линии становятся более широкими и начинают исчезать в экспериментальных шумах.

Увеличение сигнала от линии с ростом мощности излучения будет наблюдаться до момента

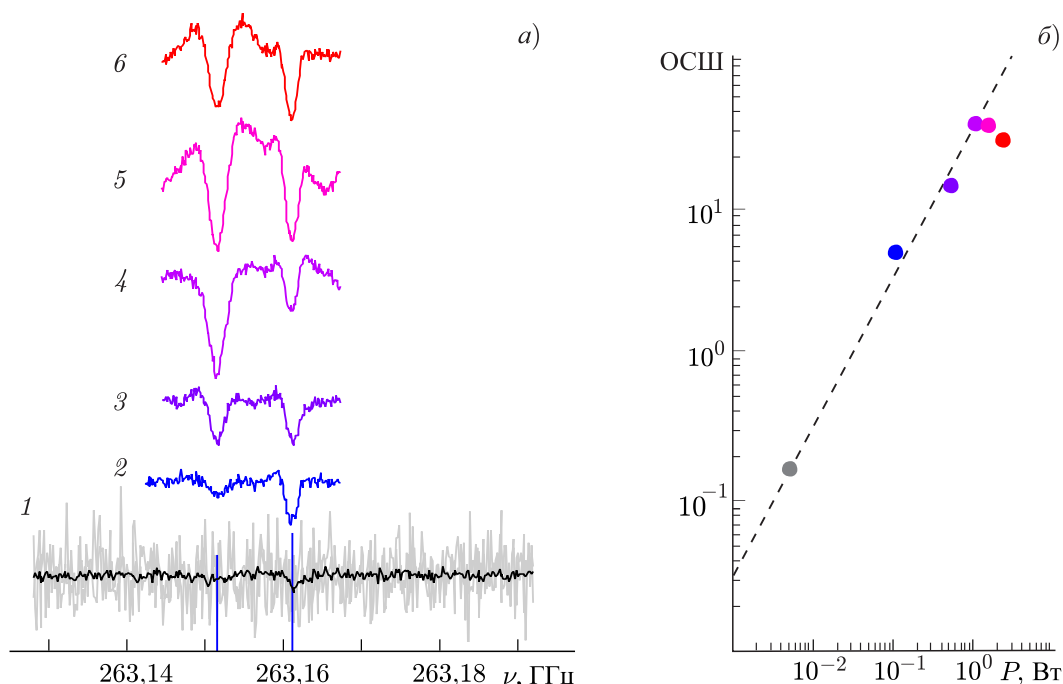


Рис. 5. Панель *a* — вид спектров молекул SO_2 (в смеси с аргоном в пропорции 1:14) при давлении порядка 0,5 торр. Серая и черная кривые получены с использованием ЛОВ (серым показана однократная запись, чёрным — усреднение 50 однократных записей; соответствующие серой кривой значения увеличены в $\sqrt{50}$ раз), остальные — с помощью стабилизированного по частоте гиротрона. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют мощности излучения $P = 0,005; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5$ и 2,2 Вт. Панель *b* — отношение сигнала к шуму (ОСШ) для экспериментальных записей линии на частоте 263,151 ГГц (её положение в спектре и положение соседней, немного более интенсивной, линии отмечены вертикальными линиями на панели *a*) в зависимости от мощности излучения P . Штриховая линия соответствует прямой, проходящей через начало координат

потока мощности (увеличить S) или увеличивать давление газа (ширина линии пропорциональна концентрации частиц: $\Delta\nu \propto n$).

Для оценки чувствительности спектрометра по коэффициенту поглощения в зависимости от мощности использовалось отношение сигнала к шумовой дорожке на наблюдаемой линии молекулы SO_2 на частоте 263151,53 МГц (см. рис. 5). Минимально обнаружимое поглощение при времени записи спектра порядка 10 мин и мощности излучения около 1 Вт соответствовало коэффициенту поглощения $\alpha^{\min} \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. При этом данная величина для спектрометра с использованием излучения ЛОВ (мощность порядка 5 мВт) не превышала 10^{-8} см^{-1} при времени записи спектра 100 мин. Это подтверждает, что увеличение мощности зондирующего излучения приводит к пропорциональному повышению чувствительности спектрометра до ограничения, связанного с насыщением молекулярного перехода (см. рис. 5).

При наблюдениях спектральных линий молекул метана CH_4 и его изотополога CH_3D эффект насыщения должен проявляться при существенно более высоких уровнях интенсивности излучения (более 1 кВт/см²), т.к. соответствующие переходы имеют малый дипольный момент (менее 0,01 Д), обусловленный центробежным искажением симметричной структуры вращающейся молекулы и изотопозамещением одного из протонов. Наблюдение линий этих молекул (см. рис. 6) позволило достичь чувствительности порядка 10^{-11} см^{-1} при мощности излучения около 15 Вт [33].

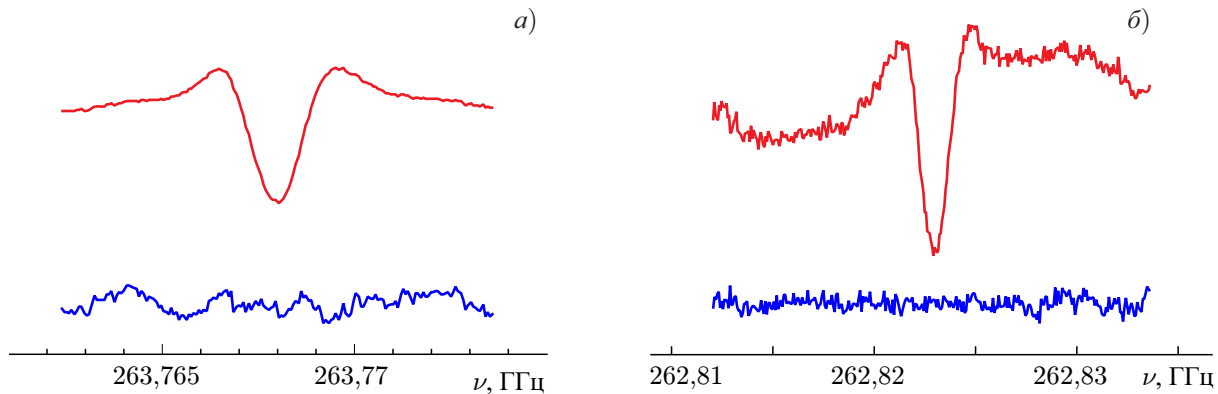


Рис. 6. Вид спектров молекул CH_4 (а) и CH_3D (б) вблизи переходов $J_K = 7_2 \leftarrow 6_4$ (состояние $\nu_4 + \nu_5$) и $8_2 \leftarrow 8_3$ (E-тип, состояние ν_5), зарегистрированных с помощью РАД-спектрометра (окна ячейки из полиэтилена высокой плотности) и гиротрона при усреднении 104 (а) и 40 (б) однократных записей спектра. Невязки аппроксимации экспериментальных спектров модельным контуром показаны внизу (на панели а невязка увеличена в 5 раз в масштабе представления линии спектра). Коэффициент поглощения в максимуме линии равен $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ (а) и $6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ (б); ОСШ составляет около 80 (а) и около 30 (б)

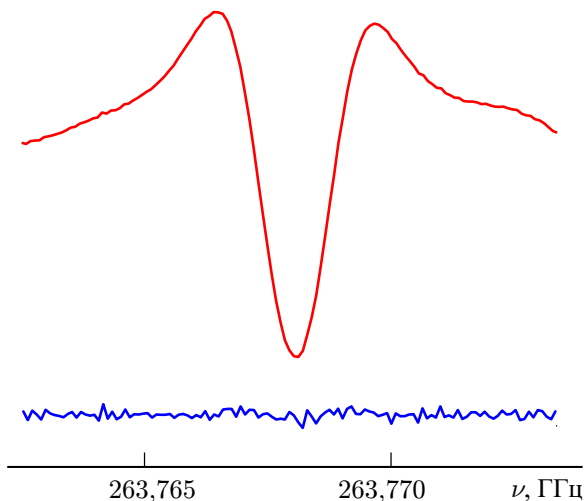


Рис. 7. Усреднённая по 200 сканам запись линии молекулы метана CH_4 (переход $J_K = 7_2 \leftarrow 6_4$, $\nu_4 + \nu_5$) с помощью РАД-спектрометра (с алмазными окнами) и излучения гиротрона с мощностью порядка 60 Вт. Увеличенная в 5 раз в масштабе представления линии экспериментального спектра невязка аппроксимации последнего модельным контуром показана внизу. Коэффициент поглощения в максимуме линии равен $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$; ОСШ составляет около 330

около 60 Вт (см. рис. 7). Чувствительность спектрометра по коэффициенту поглощения была оценена по известной интенсивности перехода и рассчитанному из усреднённого экспериментального спектра ОСШ и составила величину порядка $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-1}$. Эта величина примерно в 4 раза превышает полученное нами ранее [33] значение чувствительности и является рекордной для субтерагерцового диапазона частот.

Применение высокой мощности излучения приводит к тому, что наличие даже небольшого поглощения во входном/выходном окне газовой ячейки приводит к их разогреву. Температура медного корпуса ячейки для РАД, служившего естественным теплоотводом, составляла около $40 \div 60^\circ \text{C}$ при мощности излучения порядка 15 Вт. Это не позволяло использовать более высокую мощность. Чтобы избежать перегрева окон газовой ячейки для РАД, использовались окна из поликристаллического алмаза, произведённого по технологии осаждения из газовой фазы. Тангенс угла диэлектрических потерь таких окон в диапазоне частот $100 \div 350$ ГГц, измеренных резонаторным методом, составляет величину порядка $(0,3 \div 1,0) \cdot 10^{-5}$ [47, 48].

Для демонстрации максимально достижимой чувствительности в данной версии спектрометра с РАД, кроме повышения мощности излучения, использовалось цифровое накопление сигнала, возможное благодаря применению системы ФАПЧ. Было усреднено 200 записей линии вращательного спектра молекулы метана CH_4 на частоте 263767,94 МГц при мощности излучения

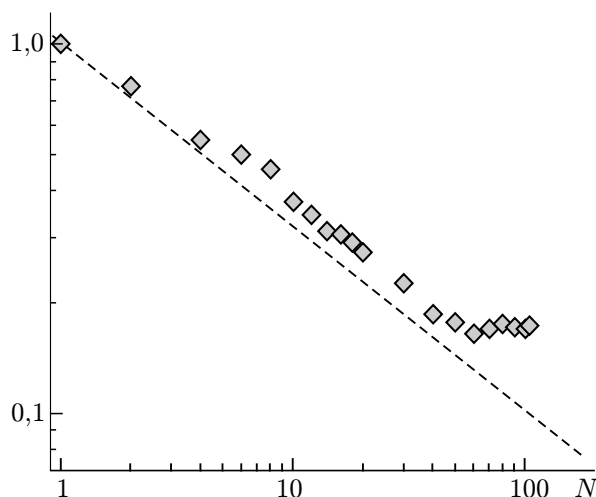


Рис. 8. Уменьшение уровня шума (нормированное на значение при $N = 1$ среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от модельной функции) при записи линии молекулы CH_4 на частоте 263767,94 МГц при увеличении числа N усреднённых спектров. Штриховой линией показана функция $N^{-0,5}$, соответствующая усреднению шумов при стационарном процессе

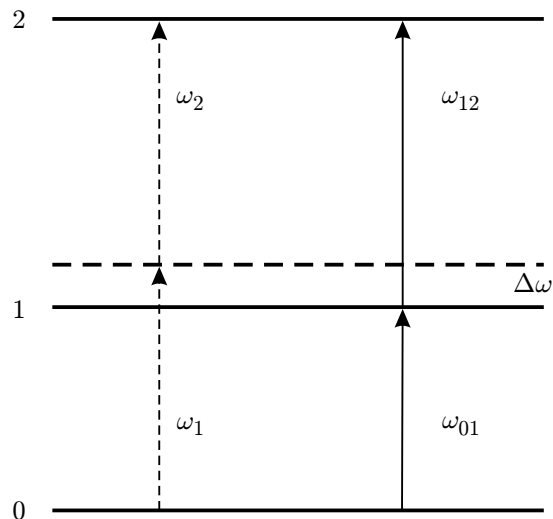


Рис. 9. Схема разрешённых молекулярных переходов. Сплошными толстыми горизонтальными линиями показаны энергетические уровни молекулы 0; 1 и 2, штриховой линией — виртуальный уровень; тонкими сплошными стрелками показаны регулярные однофотонные переходы, штриховыми — двухфотонные

Дрейф мощности гиротрона и её зависимость от частоты приводят к нестационарному разогреву газовой ячейки, что налагает ограничения на повышение чувствительности при дальнейшем увеличении числа усреднений (см. рис. 8). Наиболее вероятными влияющими факторами являются как вариации мощности, связанные с работой системы автоподстройки частоты, так и дрейф величины паразитного акустического сигнала, связанного с нагревом элементов ячейки и вторичным нагревом газа. Стабилизация мощности излучения гиротрона является при этом весьма желательной, но технически трудно осуществимой. Другим способом решения этой проблемы представляется использование быстрого сканирования частоты гиротрона. Скорость сканирования должна быть такой, чтобы запись контура линии осуществлялась за время, много меньшее характерного времени нестационарных процессов, приводящих и к изменениям мощности излучения, и к вариациям амплитуды паразитного сигнала. Такой режим работы был реализован нами на резонаторном спектрометре [49].

Отметим, что при использовании гиротронов, работающих в импульсном режиме, сигнал поглощения в исследуемом образце можно отделить от вторичного паразитного сигнала, связанного с неизлучательным нагревом газа ячейки, методом временного разрешения сигналов [50].

4. НЕЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДВУХФОТОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Высокие мощности излучения гиротрона позволяют использовать нелинейные методы для спектроскопии молекулярных газовых смесей, а именно двухфотонное (двухквантовое) поглощение [51, 52]. Сечение двухфотонного поглощения на много порядков меньше однофотонного, что снимает спектроскопическое ограничение, связанное с эффектом насыщения. При использовании мощных лазеров (поток мощности до 10^9 Вт/см² и более) двухфотонное поглощение легко наблюдается в эксперименте, поэтому двухфотонная спектроскопия получила широкое распро-

странение [52].

В работе [53] было показано, что поток мощности такого источника излучения, как оротрон, на уровне 1 Вт/см^2 при длине волны 2 мм позволяет наблюдать двухфотонные вращательные переходы молекул OCS и фтороформа (CHF_3).

Система уровней и схема двухфотонных молекулярных переходов показана на рис. 9. Вероятность двухфотонного перехода $0 \rightarrow 2$ с уровня 0 на уровень 2 для связанных переходов $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$, имеющих общий уровень 1, пропорциональна квадрату матричного элемента (невыврожденный случай)

$$\langle \mu E \rangle_{0 \rightarrow 2} = \langle \mu_{01} E_1 \rangle \langle \mu_{12} E_2 \rangle / (2\hbar \Delta\omega), \quad (1)$$

где $\Delta\omega$ соответствует разности между частотой излучения и частотой перехода, \hbar — постоянная Планка, μ_{01} и μ_{12} — матричные элементы переходов $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$ с частотами ω_{01} и ω_{12} , E_1 и E_2 — напряжённости электрического поля излучения на частотах ω_1 и ω_2 соответственно, т. е. $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_{01} = \omega_{12} - \omega_2$ при этом $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{01} + \omega_{12}$. Отметим, что при совпадении частот излучения и переходов $\Delta\omega = 0$ реализуется традиционный для спектроскопии метод двойного резонанса, позволяющий изменить населённость уровней и увеличить чувствительность для соответствующего перехода (см., например, [54]).

С целью демонстрации возможности реализации метода двухфотонных переходов и оценки его чувствительности были проведены эксперименты на спектрометре с РАД и видеоспектрометре (длина ячейки 2 м) [55]. В качестве источников излучения использовались две ЛОВ типа ОВ-71 (частота $75 \div 130 \text{ ГГц}$) в конфигурации на встречных волнах с ортогональными поляризациями. Для уменьшения взаимного влияния на генерацию излучения ЛОВ применялись проволочные поляризаторы. Излучение одного источника было фиксировано по частоте, в то время как излучение другого было частотно-модулированным и перестраивалось по частоте для записи спектра. Мощность излучения обеих ЛОВ не превышала 10 мВт.

Для записи спектра поглощения были выбраны вращательные переходы молекул OCS и SO_2 , обладающих большим дипольным моментом (0,7 Д и 1,6 Д соответственно), линии которых хорошо изучены. Согласно выражению (1) интенсивность двухфотонного перехода уменьшается обратнопропорционально $(\Delta\omega)^2$, поэтому отстройка частоты излучения от частоты спектрального перехода выбиралась сравнительно небольшой: $\Delta\omega/(2\pi) < 10 \text{ МГц}$. При этом наблюдаются сразу две линии — линия однофотонного перехода (ω_{01} или ω_{12}) и линия двухфотонного резонанса.

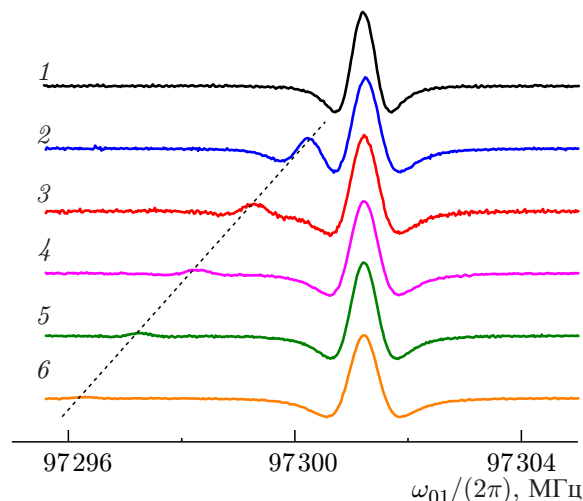
Для исследований молекул OCS использовались связанные общим вращательным уровнем $J = 8$ переходы $8 \leftarrow 7$ ($\omega_{01}/(2\pi) = 97301,2 \text{ МГц}$) и $9 \leftarrow 8$ ($\omega_{12}/(2\pi) = 109463,06 \text{ МГц}$) и переход $9 \leftarrow 7$, который можно было наблюдать на частоте двухфотонного резонанса ($\omega_{02} = \omega_{01} \pm \Delta\omega$ или $\omega_{02} = \omega_{12} \pm \Delta\omega$). В SO_2 были выбраны связанные общим вращательным уровнем $J_{\text{Ka,Kc}} = 3_{1,3}$ переходы $3_{1,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ($\omega_{01}/(2\pi) = 104029,4 \text{ МГц}$) и $2_{2,0} \leftarrow 3_{1,3}$ ($\omega_{12}/(2\pi) = 100878,1 \text{ МГц}$). Двухфотонный резонанс наблюдался для перехода $2_{2,0} \leftarrow 2_{0,2}$.

Фрагмент спектра в области линии перехода $8 \leftarrow 7$ при давлении OCS в ячейке 0,1 торр вместе с линией двухфотонного резонанса в зависимости от $\Delta\omega$ на спектрометре с РАД представлены на рис. 10. Видно, что амплитуда линии двухфотонного резонанса быстро уменьшается при увеличении отстройки $\Delta\omega$.

При низких давлениях (менее 1 мторр) на вершине доплеровски-уширенной линии одного из связанных переходов ($J_{\text{Ka,Kc}} = 3_{1,3} \leftarrow 2_{0,2}$ на частоте $104029,4 \text{ МГц}$) наблюдался провал Лэмба и обуженная линия двухфотонного резонанса, свободная от доплеровского уширения (см. рис. 11).

При увеличении мощности излучения одного из источников (например, при замене ЛОВ, частота которой фиксирована, на гиротрон), будет пропорционально расти вероятность двух-

Рис. 10. Виды фрагментов спектра ОСШ, зарегистрированных на спектрометре с РАД, при одном источнике излучения (кривая 1; вращательный переход $8 \leftarrow 7$ на частоте $\omega_{01}/(2\pi) = 97301,2$ МГц); при одновременной работе двух источников излучения (частота $\omega_{02}/(2\pi)$ фиксированная): $\omega_{02}/(2\pi) = 109464,0$ МГц (2), $\omega_{02}/(2\pi) = 109465,0$ МГц (3), $\omega_{02}/(2\pi) = 109466,0$ МГц (4), $\omega_{02}/(2\pi) = 109467,0$ МГц (5), $\omega_{02}/(2\pi) = 109468,0$ МГц (6), ОСШ = 10. Частота связанного перехода $9 \leftarrow 8$ $\omega_{02}/(2\pi) = 109463,06$ МГц. Давление в ячейке 0,1 торр. Штриховая линия соединяет центры линий двухфотонного перехода $9 \leftarrow 7$



фотонного перехода, а следовательно, и чувствительность обнаружения соответствующей линии с помощью спектрометра с РАД. Эффект насыщения при этом отсутствует, т. к. частота гиротрона не совпадает с частотой перехода. Например, при использовании излучения с мощностью порядка 100 Вт (что в 10^4 раз больше мощности ЛОВ) при отстройке $\Delta\omega/(2\pi) = 10$ МГц чувствительность (т. е. ОСШ) возрастет более чем в 1 000 раз. Поскольку интенсивность линии двухфотонного перехода уменьшается пропорционально $(\Delta\omega)^{-2}$, то отстройка частоты, при которой линия будет наблюдаться с таким же ОСШ, увеличится только в 100 раз, т. е. от 10 МГц до 1 ГГц.

При использовании в эксперименте одного источника излучения (как, например, в [53]) частота, на которой будет наблюдаться двухфотонный резонанс, равна средней частоте связанных переходов $\omega_1 = (\omega_{01} + \omega_{12})/2$. Диапазон сканирования частоты соответствует удвоенному диапазону перестройки частоты гиротрона. Отметим, что линию двухквантового перехода невозможно наблюдать на второй гармонике излучения (которая, как было показано выше, присутствует в спектре гиротрона) из-за невыполнения закона сохранения момента импульса в системе молекула-квант.

Таким образом, одновременное использование двух источников излучения — гиротрона с фиксированной частотой излучения и второго, маломощного, источника с широкой перестройкой по частоте, например ЛОВ, позволяет:

- 1) существенно увеличить число линий, доступных для наблюдения (полоса генерации гиротрона определяется добротностью резонатора и обычно не превышает $\Delta f/f \sim 10^{-3}$);
- 2) улучшить частотное разрешение в конфигурации встречных пучков (двухфотонная спектроскопия, свободная от доплеровского уширения);
- 3) повысить чувствительность при регистрации слабых линий или малых примесей с большим дипольным моментом без эффекта насыщения спектральных переходов.

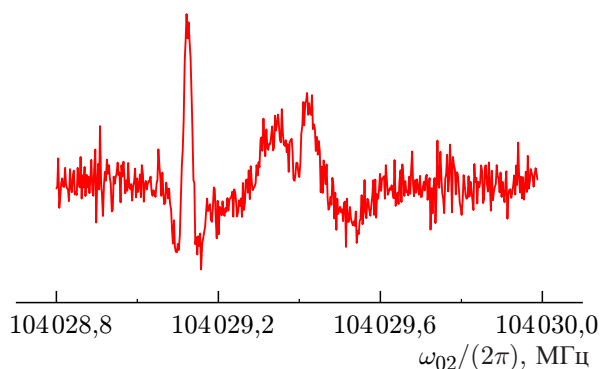


Рис. 11. Вид спектра SO_2 в области линии двухфотонного резонанса, зарегистрированного с помощью видеоспектрометра. Частота первого кванта $\omega_{01}/(2\pi) = 100878,4$ МГц. Давление SO_2 в ячейке 0,7 мторр, длина ячейки 2 м

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность регистрации малоинтенсивных молекулярных спектральных линий радиоакустическим методом с чувствительностью по коэффициенту поглощения порядка 10^{-11} см^{-1} за время записи линии $1 \div 10$ мин. Высокая чувствительность достигнута благодаря применению гиротрона, мощность излучения которого в ячейке для РАД в данных экспериментах не превышала нескольких десятков ватт, что на несколько порядков больше мощности излучения традиционных для спектроскопии источников излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов.

В плане развития метода РАД с мощными источниками излучения представляется перспективным возможность дальнейшего повышения чувствительности за счёт увеличения скорости сканирования частоты излучения, чтобы запись линии осуществлялась быстрее характерного времени изменения мощности излучения. Это позволит продвигаться дальше в плане повышения мощности зондирующего излучения и, следовательно, детектирования ещё более слабых молекулярных линий, соответствующих переходам с очень малыми матричными элементами дипольного момента. В качестве примера можно указать на переходы парамагнитных молекул, происходящие за счёт магнитного дипольного момента, который обычно примерно равен одному магнетону Бора, что при взаимодействии с излучением эквивалентно электрическому дипольному моменту примерно 0,01 Д. Другими примерами, интересными для фундаментальной спектроскопии, представляются исследования запрещённых в электродипольном приближении квадрупольных переходов неполярных молекул [56] или, например, измерение тонкой структуры позитрония [57]. Ещё более интересны строго запрещённые переходы между спиновыми изомерами молекул, т.е. переходы между пара- и ортосостояниями [58, 59]. Так, в работе [60] сделана оценка, из которой следует, что наличие источников излучения в миллиметровом диапазоне длин волн с потоком мощности более $0,1 \text{ Вт/см}^2$ позволило бы получить заметное для обнаружения изменение соотношения спиновых изомеров в $^{13}\text{CH}_3\text{F}$.

Методы нелинейной двухфотонной спектроскопии позволяют существенно увеличить число линий, доступных для наблюдения, повысить чувствительность при регистрации слабых линий или малых примесей с большим дипольным моментом перехода без эффекта насыщения спектральных переходов.

Проведённый в работе анализ спектра излучения гиротрона демонстрирует уникальную возможность применения метода РАД для определения точных частотных и мощностных характеристик источников излучения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание по теме 0030–2021–0016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гапонов А. В., Петелин М. И., Юлпатов В. К. // Изв. вузов. Радиофизика. 1967. Т. 10, № 9/10. С. 1414–1453.
2. Flyagin V. A., Nusinovich G. S. // Proc. IEEE. 1988. V. 76, No. 6. P. 644–656. <https://doi.org/10.1109/5.4454>
3. Goldenberg A. L., Litvak A. G. // Phys. Plasmas. 1995. V. 2, No. 6. P. 2562–2572. <https://doi.org/10.1063/1.871218>
4. Andronov A. A., Flyagin V. A., Gaponov A. V., et al. // Infrared Phys. 1978. V. 18, No. 6. P. 385–393. [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(78\)90045-3](https://doi.org/10.1016/0020-0891(78)90045-3)

5. Голант М. Б., Виленкин Р. Л., Зюлина Е. А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1965. № 4. С. 136.
6. Голант М. Б., Алексеенко З. Т., Короткова З. С. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1969. № 3. С. 231–232.
7. Kreuzer L. B. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, No. 7. P. 2934–2943. <https://doi.org/10.1063/1.1660651>
8. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М. : Наука, 1984. 320 с.
9. Крупнов А. Ф., Герштейн Л. И., Шустров В. Г., Белов С. П. // Изв. вузов. Радиофизика. 1970. Т. 13, № 9. С. 1403–1405.
10. Буренин А. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1974. Т. 17, № 9. С. 1291–1303.
11. Krupnov A. F., Burenin A. V. // Molecular spectroscopy: modern research. V. 2 / ed. by K. Narahari Rao. New York : Academic Press, 1976. P. 93–126.
12. Krupnov A. F. // Modern Aspects of Microwave Spectroscopy / ed. by G. W. Chantry. London : Academic Press, 1979. P. 217–256.
13. <https://mw.ipfran.ru/>
14. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Belov S. P., et al. // J. Molec. Spectrosc. 2012. V. 280. P. 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2012.06.010>
15. Антаков И. И., Белов С. П., Герштейн Л. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19, № 10. С. 634–637.
16. Крупнов А. Ф. // Изв. вузов. Радиофизика. 1998. Т. 41, № 11. С. 1361–1377.
17. Krupnov A. F. // Int. J. Infrared Millim. Waves. 2001. V. 22, No. 1. P. 1–18. <https://doi.org/10.1023/A:1010744901186>
18. Mitsudo S., Higuchi T., Kanazawa K., et al. // J. Phys Soc. Jpn. Suppl. B. 2003. V. 72. P. 172–176. <https://doi.org/10.1143/JPSJS.72SB.172>
19. Idehara T., Mitsudo S., Ogawa I. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2004. V. 32, No. 3. P. 910–916. <https://doi.org/10.1109/TPS.2004.827599>
20. Golubiatnikov G. Yu. // NATO Science Series II. Mathematics Physics and Chemistry / ed. by J. L. Hirshfield, M. I. Petelin. Dordrecht : Springer, 2005. V. 203. P. 297–304. https://doi.org/10.1007/1-4020-3638-8_22
21. Голубятников Г. Ю., Крупнов А. Ф., Лубяко Л. В. и др. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, № 15. С. 13–17.
22. Rosay M., Tometich L., Pawsey S., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12, No. 22. P. 5850–5860. <https://doi.org/10.1039/c003685b>
23. Nanni E. A., Barnes A. B., Griffin R. G., Temkin R. J. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2011. V. 1, No. 1. P. 145–163. <https://doi.org/10.1109/TTTHZ.2011.2159546>
24. Idehara T., Khutoryan E. M., Tatematsu Y., et al. // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. 2015. V. 36. P. 819–829. <https://doi.org/10.1007/s10762-015-0176-2>
25. Scott F. J., Saliba E. P., Albert B. J., et al. // J. Magn. Reson. 2018. V. 289. P. 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.02.010>
26. Gao C., Alaniva N., Saliba E. P., et al. // J. Magn. Reson. 2019. V. 308. Art. no. 106586. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.106586>
27. Глявин М. Ю., Морозкин М. В., Цветков А. И. и др. // Изв. вузов. Радиофизика. 2015. Т. 58, № 9. С. 709–719.
28. Glyavin M. Yu., Chirkov A. V., Denisov G. G., et al. // Rev. Sci. Instr. 2015. V. 86, No. 5. Art. no. 054705. <https://doi.org/10.1063/1.4921322>
29. Глявин М. Ю., Денисов Г. Г., Запечалов В. Е. и др. // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. С. 667–677. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.02.037801>

30. Koshelev M. A., Tsvetkov A. I., Morozkin M. V., et al. // J. Molec. Spectrosc. 2017. V. 331. P. 9–6. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.10.014>
31. Мовшевич Б. З., Цветков А. И., Глявин М. Ю., Фокин А. П. // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 6. С. 40–45. <https://doi.org/10.31857/S0032816220060142>
32. Fokin A. P., Glyavin M., Golubiatnikov G., et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. Art. no. 4317. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22772-1>
33. Golubiatnikov G. Yu., Koshelev M. A., Tsvetkov A. I., et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2020. V. 10, No. 5. P. 502–512. <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2020.2984459>
34. Danly B. G., Mulligan W. J., Temkin R. J., Sollner T. C. L. G. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 728–730. <https://doi.org/10.1063/1.95489>
35. Alberti S., Pedrozzi M., Tran M. Q., et al. // Phys. Fluids B. Plasma Phys. 1990. V. 2. No. 11. P. 2544–2546. <https://doi.org/10.1063/1.859377>
36. Нусинович Г. С., Павельев А. Б. // Радиотехника и электроника. 1987. Т. 32, № 6. С. 1274–1280.
37. Завольский Н. А., Нусинович Г. С., Павельев А. Б. // Изв. вузов. Радиофизика. 1988. Т. 31, № 3. С. 361–368.
38. Glyavin M. Yu., Gashturi A. P., Zotova I. V., et al. // 45th Intern. Conf. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 8–13 November 2020, Buffalo, USA. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz46771.2020.9370405>
39. Крупнов А. Ф., Буренин А. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1979. Т. 22, № 3. С. 305–313.
40. Буренин А. В., Крупнов А. Ф. // Изв. вузов. Радиофизика. 1974. Т. 17, № 8. С. 1242–1244.
41. Герштейн Л. И. // Изв. вузов. Радиофизика. 1977. Т. 20, № 2. С. 223–231.
42. <https://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>
43. <https://cdms.astro.uni-koeln.de/>
44. Gordon I. E., Rothman L. S., Hargreaves R. J., et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer. 2022. V. 277. Art. no. 107949. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
45. Demtroeder W. Laser spectroscopy. Basic concepts and Instrumentation. Berlin : Springer, 2003. 987 p.
46. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М. : Изд-во иностранной литературы, 1959. 756 с.
47. Korosova E. V., Myasnikova S. E., Parshin V. V., Vlasov S. N. // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 1485–1490. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00051-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00051-1)
48. Паршин В. В., Гарин Б. М., Мясникова С. Е., Орленков А. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 2004. Т. 47, № 12. С. 1087–1095.
49. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., et al. // J. Molec. Spectrosc. 2000. V. 202. P. 107–115. <https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8104>
50. Тихомиров А. Б., Тихомиров Б. А. // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28, № 12. С. 1112–1121. <https://doi.org/10.15372/AOO20151209>
51. Oka T. // Laser Spectroscopy / ed. by R. G. Brewer, A. Mooradian. New York : Plenum Press, 1974. P. 413–432.
52. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. М. : Наука, 1990. 512 с.
53. Surin L. A., Dumesh B. S., Rusin F. S., et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86, No. 10. P. 2002–2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2002>
54. Steinfeld J. I., Houston P. L. // Laser and Coherence Spectroscopy / ed. by J. I. Steinfeld. Boston : Springer, 1978. P. 1–123. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2352-5_1
55. Голубятников Г. Ю., Белов С. П., Лапинов А. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 2015. Т. 58, № 8. С. 691–701.

56. Буренин А. В., Крупнов А. Ф. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67, № 2. С. 510–512.
57. Dumbrajs O., Idehara T. // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. 2010. V. 31. No. 11. P. 1265–1270. <https://doi.org/10.1007/s10762-010-9709-x>
58. Hougen J. T., Oka T. // Science. 2005. V. 310. P. 1913–1914. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1122110>
59. Kanamori H., Dehghani Z. T., Mizoguchi A., Endo Y. // Phys. Rev. Letters. 2017. V. 119. Art. no. 173401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.173401>
60. Permyakova O. I., Ilisca E., Chapovsky P. L. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. Art. no. 033406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.67.033406>

Поступила в редакцию 27 апреля 2022 г.; принята в печать 11 мая 2022 г.

APPLICATION OF GYROTRONS FOR MOLECULAR GAS SPECTROSCOPY

G. Yu. Golubyatnikov, M. A. Koshelev, A. I. Tsvetkov, A. P. Fokin, A. A. Ananichev, M. Yu. Glyavin, and M. Yu. Tret'yakov

We give a brief review of the results of using gyrotrons to study molecular spectra by means of a spectrometer with radioacoustic absorption detection (RAD). Examples of recording molecular spectral lines of sulfur dioxide (SO₂), carbon sulfide (OCS), and methane (CH₄) are presented. The achievement of a record-breaking sensitivity for the sub-terahertz frequency range in terms of the absorption coefficient is demonstrated when observing weak methane lines. The possibility of spectroscopy at harmonics of the gyrotron radiation with a frequency of up to 1 THz is shown. Spectroscopic estimates of the radiation power at the second and third harmonics with respect to the power at the fundamental frequency are given. The possibilities of using the methods of nonlinear spectroscopy, namely, two-photon spectroscopy, which extend the range of potential spectroscopic studies using intense gyrotron radiation, are demonstrated. The results of observations with a RAD spectrometer and a direct absorption spectrometer for the lines of two-photon rotational transitions of OCS and SO₂ molecules, which have well-studied spectra and a large dipole moment, are presented. Promising opportunities for using gyrotrons to solve fundamental and practical problems are discussed.