

Новые возможности миллиметровой спектроскопии: высокоточные обзорные записи спектров

В. В. Илюшин, Е. А. Алексеев

*Радиоастрономический институт НАН Украины,
Украина, 61002, Харьков, ул. Краснознаменная, 4*

Статья поступила в редакцию 12 июля 2000 г.

Реализован новый, обзорный, режим работы спектрометра миллиметрового диапазона, который позволяет получать записи вращательных спектров молекул в широком частотном диапазоне с малыми временными затратами. Обзорные записи спектров молекул дают возможность получать как значения частот линий поглощения, так и общую картину спектра, которая значительно облегчает процесс идентификации, особенно на начальной стадии исследования. Приводятся описание аппаратной реализации обзорного режима спектрометра и методики обработки обзорных записей спектра. Скорость записи спектра при частотном шаге 30 кГц составляет 5 ГГц в час, точность измерения положения изолированной линии, записанной с отношением сигнал/шум >5 , не хуже 10 кГц.

Реалізовано новий, оглядовий, режим роботи спектрометра міліметрового діапазону, який дозволяє отримувати записи обертових спектрів молекул у широкому частотному діапазоні з малими витратами часу. Оглядові записи спектрів молекул дають можливість отримувати як значення частот ліній поглинання, так і загальну картину спектра, яка значно полегшує процес ідентифікації, особливо на початковому етапі дослідження. Описуються апаратна реалізація оглядового режиму, а також методики обробки оглядових записів спектра. Швидкість запису спектра з частотним кроком 30 кГц становить 5 ГГц на годину, точність вимірювання положення ізольованої лінії, записаної з відношенням сигнал/шум >5 , не гірше за 10 кГц.

Введение

Экспериментальная спектроскопия развивается в направлении повышения точности и чувствительности измерений, улучшения разрешения, расширения частотного диапазона исследований, а также повышения производительности аппаратуры. Продвижение вперед осуществляется благодаря использованию новых экспериментальных методов и за счет модернизации уже существующих.

В результате модернизации автоматизированного спектрометра миллиметрового диапазона частот синтезаторного типа [1] нами реализован новый, обзорный, режим работы, который позволяет резко поднять производительность процесса измерений без заметной потери точности. Практически полная автоматизация процесса измерений позволяет получить огромный объем информации о спектре молекулы без существенных затрат времени на рутинную работу

по записи и обработке спектров. Использование обзорного режима, наряду с высокой производительностью, дает возможность получения визуальной панорамной картины исследуемого спектра, которая резко упрощает идентификацию спектра на начальном этапе исследований, когда нет возможности достаточно точно рассчитать частоты переходов. Получаемая панорамная картина спектра особенно ценна при лабораторных спектральных исследованиях молекул, представляющих интерес для радиоастрономии и астрофизики. Она позволяет получить необходимую для радиоастрономических наблюдений информацию о спектрах в данном частотном диапазоне даже для тех молекул, для которых существующие теоретические модели не дают адекватного описания спектра. Обзорный режим спектрометра особенно полезен для составления атласов наиболее сильных линий, рекомендуемых для радиоастрономических наблюдений.

В качестве ближайшего аналога спектрометра микроволнового диапазона с повышенной производительностью процесса измерений можно назвать спектрометр FASSST (Fast-Scan Submillimeter Spectroscopy Technique) [2, 3], который является выполненной на качественно новом уровне более поздней версией радиоспектрометра с акустическим детектором третьего поколения (РАД-3) [4]. Неоспоримым преимуществом этой экспериментальной установки является очень высокая скорость записи спектра, которая позволяет за несколько секунд охватить весь частотный диапазон лампы обратной волны (ЛОВ), используемой в качестве источника излучения. Однако вследствие использования ЛОВ в режиме с параметрической стабилизацией существуют участки спектра, в которых зависимость частоты генерации ЛОВ от напряжения на замедляющей системе имеет сложный вид, что приводит к значительному возрастанию ошибок при определении частот линий поглощения. Такая неопределенность в точности измерений является основным недостатком этого прибора. Наша оценка достигнутой точности измерений спектрометра FASSST основана на результатах исследования спектра HNO_3 [2] и дает величину порядка 100 кГц.

Принципиальным отличием нашего спектрометра от описанного в работах [2, 3] является использование в процессе измерений синтеза частот, что позволяет сохранить достаточно высокую точность измерений частот линий поглощения во всем частотном диапазоне спектрометра при сравнительно высокой скорости записи спектра. Безусловно, за высокую скорость записи спектров приходится платить некоторым понижением чувствительности измерений и точности. Тем не менее полученная в обзорном режиме точность измерений 10 кГц не хуже точности большинства используемых в настоящее время спектрометров. Кроме того, всегда остается возможность провести повторную запись наиболее важных участков спектра с использованием детального режима спектрометра, который обеспечивает максимально достижимые для данного прибора точность, разрешение и чувствительность.

В работе описана аппаратная модернизация спектрометра миллиметрового диапазона [1], изложена методика обработки обзорных записей спектра, обеспечивающая автоматический поиск линий поглощения и определение их параметров. Приводятся результаты экспериментальной проверки достигнутой точности измерения частот.

Экспериментальная установка

Автоматизированный спектрометр миллиметрового диапазона [1] ранее предназначался только для детальных исследований спектров молекул, при которых на основе предварительных предположений о частоте перехода записывался достаточно узкий ($1\div 2$ МГц) частотный интервал (детальный режим), и такая процедура повторялась для каждой спектральной линии. В случае недостаточного точного расчета, что характерно для начального этапа исследований, поиск линий требовал больших временных затрат. Описанная в настоящей статье модернизация спектрометра была предпринята с целью обеспечения записи широких участков спектра за сравнительно короткое время.

Спектрометр миллиметрового диапазона длин волн построен по так называемой “классической схеме” абсорбционных спектрометров: излучение от перестраиваемого по частоте источника пропускается через кювету, содержащую исследуемый газ, и детектируется приемной системой. В качестве источника излучения используется управляемый от компьютера синтезатор частоты миллиметрового диапазона. Все сигналы опорных частот в спектрометре синхронизированы по рубидиевому стандарту частоты. Детектором излучения служит диод с барьером Шоттки, находящийся при комнатной температуре. Запись спектров поглощения молекул осуществляется следующим образом: в нужном диапазоне частота синтезатора изменяется управляющей ЭВМ с заданным шагом, при этом в каждой частотной точке регистрируются изменения мощности, прошедшей через поглощающую кювету. При записи спектров молекул выходное излучение синтезатора модулировано по частоте, а в приемной системе проводится синхронное детектирование, поэтому линии поглощения регистрируются в виде первой производной по частоте от их формы.

Синтез частот в миллиметровом диапазоне длин волн осуществляется посредством двухступенчатого умножения частоты промышленного синтезатора диапазона 390÷400 МГц в двух кольцах фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ). Для повышения отношения сигнал/шум при последующем умножении частоты, а также для эффективной фильтрации фазовых шумов опорного синтезатора на первой ступени умножения используется клистронный генератор диапазона 3.4÷5.2 ГГц. Для обеспечения максимально возможной широкополосности спектрометра на второй ступени умножения частоты используется ряд сменных ламп обратной волны (ЛОВ). Выбирая

различные комбинации кратностей умножения в обоих кольцах ФАПЧ, удается синтезировать частоты практически во всем диапазоне спектрометра от 48 до 149 ГГц.

Использование клистрона на первой ступени умножения частоты имеет свои достоинства (фильтрация фазовых шумов) и недостатки. Так, вследствие ограниченности диапазона электронной перестройки частоты клистрона, непрерывная запись спектра в миллиметровом диапазоне была ранее возможна только в достаточно узком интервале частот (1÷2 МГц). Дальнейшая запись спектра могла быть проведена только после ручной подстройки резонатора клистрона. Вот почему ранее была невозможна непрерывная автоматическая запись спектров в широком диапазоне частот. Для того чтобы преодолеть это ограничение, мы дополнили спектрометр специальной системой электромеханической автоподстройки резонатора клистрона. Это позволило реализовать режим непрерывной автоматической записи спектров практически во всем частотном диапазоне спектрометра. Кроме того, после предварительной калибровки удалось обеспечить полностью автоматический ввод системы фазовой автоподстройки частоты клистрона в синхронизм, что позволило провести практически полную автоматизацию процесса измерений.

На начальной стадии мы реализовали ключевой режим работы системы электромеханической автоподстройки, т. е. подстройка резонатора клистрона проводилась при превышении сигнала ошибки в системе ФАПЧ клистрона некоторого порогового уровня. При этом на время подстройки резонатора измерения останавливались. Однако такое решение приводило к непроизводительным затратам времени на коррекцию. Поэтому после существенной модернизации системы ФАПЧ клистрона и расширения ее полосы пропускания мы перешли к режиму непрерывного слежения. В этом режиме напряжение сигнала ошибки с выхода системы ФАПЧ через усилитель мощности подается непосредственно на электродвигатель электромеханической системы, что обеспечивает непрерывную подстройку резонатора клистрона в процессе измерений и позволяет вести измерения с максимально возможной скоростью.

Для ускорения записи спектров временной интервал между соседними отсчетами в обзорном режиме сокращен до 20 мс, при этом в каждой частотной точке выполняется только один отсчет. Такое сокращение стало возможным после модернизации аппаратуры спектрометра и позволило, хотя и с некоторой потерей чувствительности, на порядок ускорить запись реализации. Для сравнения за-

метим, что ранее в детальном режиме для каждой частотной точки в течение 200 мс выполнялось 8 отсчетов, результаты которых усреднялись. Как будет показано ниже, такая скорость перестройки согласована с длительностью переходных процессов в системе синтезатор-приемник и вполне допустима. Дополнительную экономию времени дает использование увеличенного частотного шага (30÷100 кГц), а также следящего режима системы электромеханической автоподстройки клистрона, при котором подстройка резонатора клистрона проводится без остановки измерений.

В настоящее время максимальная скорость записи спектров ограничивается главным образом длительностью переходных процессов при переключении частоты опорного синтезатора (390÷400 МГц), а также в некоторой степени длительностью переходных процессов в обоих кольцах ФАПЧ. Измерения показывают, что длительность всех этих процессов не превышает $\tau = 1\div 2$ мс. Для того чтобы отсчеты выполнялись в полностью установившемся режиме, время t от момента переключения частоты до момента измерения должно превышать 5τ (с учетом также и постоянной времени синхронного детектора, которая в нашем случае выбрана равной 4 мс). В нашем случае $t = 20$ мс. Такой выбор при синхронизации процесса измерения с частотой сети 50 Гц дает дополнительное подавление возможных помех с частотой питающей сети.

Схематически функционирование спектрометра в обзорном режиме происходит следующим образом. Перед началом измерений оператором вводятся значения частотного шага записи, частоты и индекса частотной модуляции, коэффициента усиления приемной системы. После задания начального значения частоты обзорной записи система управления вводит в синхронизм оба кольца ФАПЧ. После запуска измерений система электромеханической подстройки резонатора клистрона переходит в следящий режим (см. выше). В процессе измерений частота синтезатора изменяется с заданным шагом и в каждой частотной точке измеряются изменения мощности, прошедшей через поглощающую кювету с исследуемым газом. Таким образом записывается спектр исследуемой молекулы. В случае потери синхронизма в каком-либо кольце ФАПЧ система переходит в режим поиска в точке сбоя, и после восстановления синхронизма измерения возобновляются. По мере продвижения по частотному диапазону возникает необходимость перехода на другую комбинацию кратностей умножения частоты. В этом случае полученная реализация записывается на

диск, а система переходит в режим поиска синхронизма для записи следующего участка спектра. После ввода оператором необходимых стартовых значений весь остальной процесс, включая смену кратностей умножения, выполняется автоматически.

В настоящее время скорость записи спектра достигает 5 ГГц в час при частотном шаге 30 кГц. Весь частотный диапазон спектрометра может быть записан в течение 4 рабочих дней, при этом учитывается время, необходимое для выхода аппаратуры на рабочий режим после включения, а также время, необходимое для смены ламп обратной волны и элементов волноводного тракта. Объем получаемой информации составляет тысячи линий поглощения. Так, например, обзорная запись спектра молекулы уксусной кислоты в диапазоне 49÷149 ГГц включает в себя более 18000 линий поглощения.

Обзорный режим используется нами уже в течение 3 лет. Он зарекомендовал себя как эффективный режим исследования спектров молекул, особенно на начальной стадии. С помощью данного режима были исследованы спектры следующих молекул: CH_3COOH [5], CF_3CFH_2 [6], CF_2Cl_2 [7], $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ [8], CF_3CH_3 .

Обработка обзорных записей молекулярных спектров

Как уже упоминалось выше, обзорная реализация может включать в себя тысячи линий поглощения, поэтому актуальной становится задача максимально полной автоматизации не только процесса измерений, но и анализа полученных записей с целью поиска линий поглощения, а также определения их параметров. Обработка обзорной реализации проводится в несколько этапов и включает в себя фильтрацию шумов, оценку дисперсии шума, которая служит порогом линия/шум при поиске линий поглощения, определение положения линий, аппроксимацию линий с целью получения наиболее точной информации об их частотах, интенсивностях и ширинах. Вся процедура реализована в виде программы, результатом работы которой является файл, содержащий значения частот, интенсивностей, ширин обнаруженных линий, а также некоторую дополнительную информацию.

Фильтрация шумов

Фрагмент типичной реализации – запись спектра поглощения $R(f)$ молекулы CF_3CH_3 – приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, реализация содержит как полезную информацию – линии поглощения,

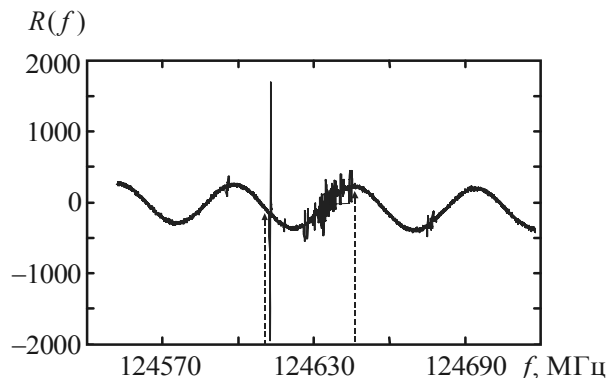


Рис. 1. Фрагмент типичной реализации. Приведена запись спектра молекулы CF_3CH_3 . Стрелками выделен тот участок реализации, который после фильтрации представлен на рис. 3

так и помехи – белый шум и медленные вариации фона, связанные с наличием стоячих волн в тракте. Для эффективного поиска линий поглощения в реализации необходимо, насколько это возможно, подавить помехи. Поскольку реализация представляет собой массив дискретных отсчетов, для такого подавления удобно применить цифровую фильтрацию. Проводить фильтрацию реализаций – записей спектров поглощения молекул – очень удобно с использованием аппарата гармонического анализа. По этой причине, несмотря на то, что исходная запись является спектром, мы будем ее интерпретировать как некоторую обобщенную реализацию, Фурье-образ которой будет использоваться при анализе. В дальнейшем понятия гармонического анализа, такие как энергетический спектр, спектральная плотность, область низких частот и т. д., мы будем использовать, имея в виду именно Фурье-образ этой обобщенной реализации.

Для того чтобы получить наиболее точное представление о сигнале помех, мы записали реализацию, которая не содержит линий поглощения (получена при полностью откачанной кювете). На рис. 2, а представлен энергетический спектр $N(\omega)$ такой реализации. Здесь ω – циклическая частота, относящаяся к области Фурье изображений обобщенных реализаций. Как следует из рис. 2, а, основными помехами являются белый шум и медленные изменения в реализации за счет стоячих волн в тракте, а также за счет некоторого изменения по диапазону мощности синтезатора частоты, которые в энергетическом спектре дают существенный подъем в области низких частот. Энергетический спектр

$R(\omega)$ реализации, приведенной на рис. 1, представлен на рис. 2, б. Сопоставляя рис. 2, а и рис. 2, б, можно сделать вывод, что Фурье образы помех и полезного сигнала хорошо разделяются.

Как известно, наилучшее отношение сигнал/шум обеспечивается оптимальным фильтром, т. е. фильтром, передаточная функция которого согласована со спектральной плотностью полезного сигнала. В нашем случае таким полезным сигналом являются линии поглощения молекул в анализируемой реализации. Как правило, измерения ведутся при давлении газа в кювете, соответствующем доплеровскому уширению спектральных линий, поэтому с достаточно высокой точностью можно полагать форму линий поглощения гауссовой. С учетом того факта, что линии поглощения регистрируются в виде первой производной по частоте от их формы, на практике используется

производная от гауссиана. Передаточная функция $\psi(\omega)$ оптимального фильтра представляет собой функцию, комплексно сопряженную Фурье-образу функции, описывающей форму линии поглощения (производной от гауссиана); квадрат ее модуля приведен на рис. 2, в. Наилучшее отношение сигнал/шум такая фильтрация обеспечивает лишь в случае аддитивного белого шума. Спектральная плотность шумов реальной реализации имеет существенный подъем в области низких частот, поэтому необходима дополнительная фильтрация. Однако положение осложняется тем, что спектральные плотности низкочастотных шумов и линий поглощения частично перекрываются. Поэтому при выборе частоты среза дополнительного фильтра верхних частот необходимо минимизировать искажения, вносимые фильтрацией в ту часть спектра реализации, которая несет информацию о линиях поглощения. Экспериментально установлено, что разумный баланс между эффективным подавлением низкочастотных шумов и минимизацией искажений, вносимых в форму и положение линий, достигается при выборе частоты среза цифрового фильтра верхних частот таким образом, чтобы мощность подавляемой части обобщенного спектра, соответствующей линиям поглощения, не превышала 0.01 % от общей мощности полезного сигнала. Передаточная функция используемого фильтра верхних частот Баттерворта [9] задается следующим выражением:

$$K(\omega) = \frac{1}{1 + (\omega_{\text{down}} / \omega)^{2n}}, \quad (1)$$

Здесь ω_{down} частота среза фильтра, а n – его порядок. На практике мы используем фильтр 5-го порядка. Характерный вид реализации после фильтрации представлен на рис. 3.

Оценка дисперсии остаточного шума

Используемая фильтрация приводит к эффективному подавлению низкочастотных и высокочастотных шумов реализации, однако практически не оказывает влияния на шумы в той частотной области, которая содержит информацию о линиях поглощения. В этой области при анализе конкретной реализации информацию о шуме невозможно отделить от информации о линиях. Для автоматического поиска линий поглощения в записи нам необходимо иметь оценку дисперсии оставшегося после фильтрации шума.

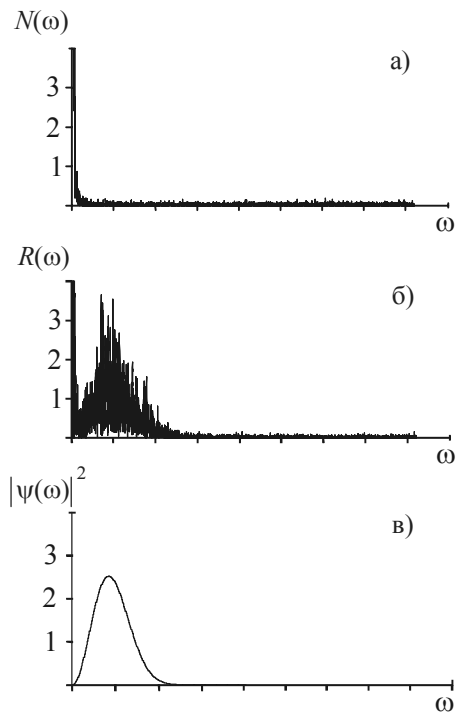


Рис. 2. Сравнение энергетических спектров двух реализаций, выполненных в обзорном режиме спектрометра: а) энергетический спектр реализации, не содержащей линий поглощения (запись получена при полностью откачанной кювете); б) энергетический спектр реализации, фрагмент которой представлен на рис. 1; в) Передаточная функция согласованного фильтра. Амплитуды $N(\omega)$ и $R(\omega)$ приводятся в относительных единицах, в одном масштабе

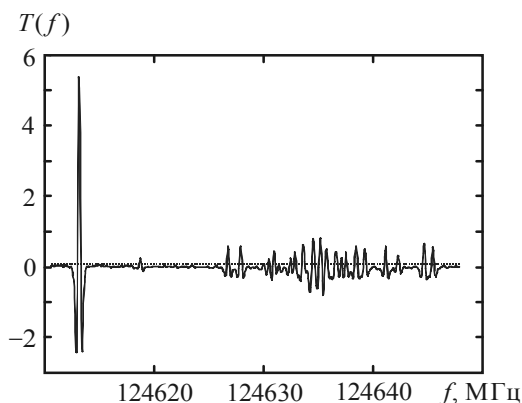


Рис. 3. Вид реализации после фильтрации. Здесь представлен фрагмент реализации, выделенный стрелками на рис. 1. Пунктирной линией показан пороговый уровень, превышение которого служит индикатором наличия линии

Эта оценка производится в несколько этапов. Сначала вычисляется средняя спектральная плотность шума в высокочастотной области спектра реализации (см. выше). Это значение спектральной плотности в предположении белого шума экстраполируется в низкочастотную область спектра. Рис. 2, а наглядно иллюстрирует правомерность такого подхода. Смоделированный таким образом белый шум подвергается той же фильтрации, что и спектр исходной реализации, после чего вычисляется полная мощность оставшегося шума. Полученное значение мощности в соответствии с равенством Парсевала может быть использовано в качестве оценки дисперсии σ остаточного шума реализации.

Поиск линий поглощения

При поиске линий поглощения выделяются те участки реализации, на которых уровень сигнала превышает порог, вычисленный на основе оценки дисперсии остаточного шума. Для наиболее достоверного поиска линий поглощения этот порог выбирается $\geq 3.29\sigma$ (т. е. соответствующим доверительному интервалу не менее чем 99.95 %). Для повышения достоверности обнаружения линий в текущей программной реализации эта величина взята равной 4σ . На рис. 3 пороговое значение изображено пунктирной линией. Среди соседних отсчетов найденного участка ищется максимум, положение и амплитуда которого используются в качестве начального приближения положения и интенсивности линии поглощения.

Аппроксимация линий поглощения

Для получения наиболее точных значений частот линий поглощения производится аппроксимация участка реализации в окрестности найденной линии. Аппроксимация производится при помощи функции, которая учитывает форму линии (гауссиана), инструментальные эффекты (регистрация первой производной от формы линии) и процесс фильтрации (использование согласованного фильтра дает в результате вторую производную от контура линии). В случае обнаружения мультиплета аппроксимация всех линий мультиплета производится совместно.

В результате аппроксимации методом наименьших квадратов получают значения центральных частот, интенсивностей и ширин линий поглощения. Кроме того, для каждой обнаруженной линии поглощения вычисляются вспомогательные величины, такие как отношение сигнал/шум, коэффициент корреляции между фрагментом реализации и аппроксимирующей функцией, среднеквадратичное отклонение, характеризующее качество аппроксимации. Эти величины помогают оценить точность определения параметров линии. Экспериментально установлено, что если значение отношения сигнал/шум для линии > 5 , а коэффициент корреляции между аппроксимирующей функцией и фрагментом реализации превышает величину 0.95, то точность определения положения одиночной линии не хуже 10 кГц. Указанная оценка точности измерений получена для частотного шага реализации около 30 кГц.

Результаты

Для проверки эффективности работы спектрометра в обзорном режиме и корректности алгоритмов обработки обзорных реализаций мы выполнили обзорную запись спектра молекулы двуокиси серы в диапазоне 49-85 ГГц. Спектр молекулы SO_2 используется в качестве вторичного стандарта частоты, и положение линий поглощения этой молекулы в основном состоянии может быть рассчитано с точностью не хуже 1 кГц [10]. Именно поэтому эта молекула была выбрана для проверки точности определения частот линий поглощения. Мы провели сравнение результатов обзорных измерений спектра молекулы SO_2 в основном состоянии с расчетом по данным наиболее позднего исследования [10]. Результаты сравнения представлены в таблице. Среднеквадратичное отклонение описания спектра составило 2.7 кГц. При этом, как это видно из таблицы 1, максимальное отклонение составило величину 7 кГц для перехода записанно-

Таблица. Измеренные частоты вращательного спектра молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ в основном колебательном состоянии

Измеренные частоты f_3 , МГц	J	k_a	k_c	J'	k_a'	k_c'	$f_3 - f_7$, МГц	S	Отношение сигнал/шум
47660.622	30	6	24	31	5	27	0.0008	0.982	14.281
47913.429	13	3	11	14	2	12	0.0027	0.983	88.089
48120.431	20	3	17	21	2	20	-0.0006	0.984	43.955
51185.247	35	7	29	36	6	30	0.0034	0.968	58.402
52051.757	11	2	10	10	3	7	-0.0036	0.968	96.909
52188.483	26	5	21	25	6	20	-0.0019	0.970	91.398
52744.132	52	10	42	51	11	41	0.0042	0.964	3.475
53015.238	10	2	8	9	3	7	0.0014	0.966	93.843
54633.598	19	1	19	18	2	16	0.0066	0.980	19.233
59224.867	4	0	4	4	1	3	-0.0029	0.985	16.308
61489.853	36	7	29	35	8	28	-0.0007	0.997	31.624
61636.189	19	4	16	20	3	17	0.0000	0.994	94.630
64277.175	26	5	21	27	4	24	-0.0008	0.992	291.791
65714.096	41	8	34	40	9	31	0.0027	0.992	85.452
66724.877	22	4	18	23	3	21	-0.0003	0.994	247.580
66761.111	41	8	34	42	7	35	0.0018	0.995	52.393
67011.269	36	7	29	37	6	32	0.0020	0.997	84.203
67848.634	20	4	16	19	5	15	0.0022	0.996	242.257
9464.077	15	3	13	14	4	10	0.0003	0.999	191.419
69480.435	46	9	37	45	10	36	-0.0002	0.998	16.393
69575.928	0	0	0	1	1	1	-0.0001	0.995	82.111
69653.581	4	1	3	3	2	2	0.0014	0.994	34.036
70134.375	5	1	5	4	2	2	0.0026	0.999	42.853
73255.217	51	10	42	50	11	39	0.0012	0.999	11.322
73430.426	34	4	30	35	3	33	0.0008	1.000	52.233
74866.514	25	5	21	24	6	18	0.0043	0.999	167.933
76412.165	9	2	8	10	1	9	0.0008	1.000	11.361
76540.001	46	5	41	47	4	44	0.0049	0.998	6.752
76762.285	52	10	42	53	9	45	0.0028	0.999	7.428
76860.572	56	11	45	55	12	44	0.0073	0.998	3.590
77926.711	30	6	24	29	7	23	0.0029	0.998	144.044
82409.545	35	7	29	34	8	26	0.0016	1.000	22.283
82752.927	47	9	39	48	8	40	0.0015	0.999	10.935
82951.942	14	3	11	13	4	10	0.0055	0.999	75.886

Примечание. $(f_3 - f_7)$ – разница между экспериментально измеренным значением частоты перехода f_3 и рассчитанным f_7 по данным работы [10]; $J, k_a, k_c, J', k_a', k_c'$ – квантовые числа вращательного перехода; S – коэффициент корреляции между фрагментом реализации и аппроксимирующей функцией.

го с отношением сигнал/шум, равным 2. Указанный диапазон частот был записан за 1 день измерений. Для записи спектра в диапазоне частот 49÷120 ГГц потребовалось бы 2 дня. Для сравнения заметим, что экспериментальное исследование спектра молекулы SO_2 , проведенное нами ранее с использованием детального режима в том же диапазоне частот [11], потребовало около трех месяцев кропотливых

измерений, при этом среднеквадратичное отклонение описания спектра составило 1.7 кГц.

Спектр молекулы двуокиси серы – это довольно благоприятный случай, поскольку подавляющее большинство линий можно рассматривать как изолированные. Для проверки эффективности алгоритма поиска линий в случае более сложной картины спектра, когда велика вероятность частичного взаимного перекрытия нескольких линий, мы

провели оценку точности определения положения линий по обзорным записям вращательного спектра молекулы уксусной кислоты. Для этого был произведен поиск замкнутых циклов по уровням энергии в записанном спектре. Под замкнутым циклом понимают комбинацию переходов, которая дает возможность совершить обход по уровням энергии и вернуться на исходный уровень, замкнув таким образом цикл. Частоты переходов, составляющие замкнутый цикл по уровням энергии, должны в сумме давать нуль, поэтому величина невязки цикла, составленного из измеренных частот переходов, характеризует точность измерений и правильность идентификации переходов [12]. Среди идентифицированных линий поглощения уксусной кислоты было найдено 300 замкнутых циклов, для которых среднеквадратичное отклонение составило величину 11.2 кГц. Тот факт, что среднеквадратичное отклонение превышает 10 кГц, объясняется тем, что в эти замкнутые циклы входило немало линий, для которых значения отношения сигнал/шум было < 5 и коэффициент корреляции при их аппроксимации < 0.95 .

Таким образом, на основе проведенных тестов можно говорить о достигнутой точности измерения частоты не хуже 10 кГц. Эта оценка точности соответствует одиночной достаточно сильной линии (отношение сигнал/шум более 5). В случае слабой линии или в случае искажения формы линии (коэффициент корреляции меньше 0.95) из-за случайного наложения более слабой линии, которую не удается аппроксимировать отдельно при существующем разрешении, неопределенность в нахождении положения линии поглощения возрастает до 30 кГц. Сравнительно редкие случаи сильного искажения формы линии за счет наложения линии, сравнимой по интенсивности, приводят либо к заметному увеличению ширины линии, либо к значению коэффициента корреляции < 0.9 . Такие линии исключаются из последующего рассмотрения.

Повышение скорости измерений не могло не отразиться на чувствительности и точности измерения частот переходов, поэтому мы провели сравнение основных параметров спектрометра в обзорном режиме с аналогичными величинами в детальном режиме. По нашим оценкам, чувствительность спектрометра в обзорном режиме понизилась примерно на порядок. Ухудшение чувствительности связано как с уменьшением в 10 раз времени усреднения, так и с умышленным повышением порога (см. подраздел *Поиск линий поглощения*) в алгоритме автоматического поиска линий поглощения. О некотором несущественном понижении точности в обзорном режиме уже говори-

лось выше. Однако следует заметить, что даже в обзорном режиме по точности измерения частот линий поглощения наш спектрометр не уступает аналогичным приборам, используемым в настоящее время в других ведущих лабораториях мира [13-19], заметно превосходя их по производительности.

Заключение

Реализация обзорного режима работы спектрометра миллиметрового диапазона позволила существенно ускорить процесс измерений, сохранив при этом высокую точность определения частот линий поглощения. Многофункциональность спектрометра, т. е. возможность оперативного перехода из обзорного режима работы в детальный и обратно, позволяет совмещать высокую производительность с максимально достижимыми точностью, чувствительностью и разрешением.

Авторы выражают свою признательность С. Ф. Дюбко и О. М. Ульянову за обсуждение и полезные замечания. Настоящая работа выполнена при поддержке грантом INTAS-UKRAINE 95-0187.

Литература

1. Е. А. Алексеев. Turkish Journal of Physics. 1995, 19, pp. 1457-1461.
2. D. T. Petkie, T. M. Goyette, R. P. A. Bettens, S. P. Belov, S. Albert, P. Helminger, and F. C. De Lucia. Rev. Sci. Instrum. 1997, **68**, 4, pp. 1675-1683.
3. S. Albert, D. T. Petkie, R. P. A. Bettens, S. P. Belov, and F. C. De Lucia. Analytical Chemistry News & Features. 1998, pp. 719-727.
4. С. П. Белов, В. М. Демкин, В. И. Пученкин, М. Ю. Третьяков. Препринт ИПФ АН СССР, Горький, 1988, №201, 24 с.
5. В. В. Илюшин, Е. А. Алексеев, С. Ф. Дюбко, О. И. Баскаков, С. В. Поднос. Радиофизика и радиоастрономия. 1997, **2**, № 3, с. 359-372.
6. V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, and O. I. Baskakov. J. Mol. Spectrosc. 1999, **195**, pp. 246-255.
7. O. I. Baskakov, S. F. Dyubko, A. A. Katrich, V. V. Ilyushin, and E. A. Alekseev. J. Mol. Spectrosc. 2000, **199**, pp. 26-33.
8. O. I. Baskakov, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, H. Burger, G. Pawelke. J. Mol. Spectrosc. 2000, **202**, No. 2, pp. 285-292.
9. С. И. Баскаков. Радиотехнические цепи и сигналы, Москва, Высшая школа, 1983.
10. S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, I. N. Kozin, E. Klisch, G. Winnerwischer, W. J. Lafferty, and J.-M. Flaud. J. Mol. Spectrosc. 1998, **191**, pp. 17-27.
11. E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, V. V. Ilyushin, and S. V. Podnos. J. Mol. Spectrosc. 1998, **176**, pp. 316-320.

12. R. M. Lees, J. G. Baker. *J. Chem. Phys.* 1968, **48**, No. 12, pp. 5299-5318.
13. Z. Kisiel, L. Pszczolkowski, G. Cazzoli, G. Cotti. *J. Mol. Spectrosc.* 1995, **173**, pp. 477-487.
14. H. S. P. Muller, P. Helminger, S. H. Young. *J. Mol. Spectrosc.* 1997, **181**, pp. 363-378.
15. J. L. Alonso, J. C. Lopez, S. Blanco, and A. Guarneri. *J. Mol. Spectrosc.* 1997, **182**, pp.148-162.
16. L. Bizzocchi, C. Delgi Esposti, and L. Dore. *J. Mol. Spectrosc.* 1998, **188**, pp. 251-252.
17. Toshiaki Okabayashi, Mitsutoshi Tanimoto, and Teruhiko Ogata. *J. Mol. Spectrosc.* 1994, **168**, pp. 579-583.
18. G. Wlodarczak, J. Demaison, N. Heineking, and A. G. Csaszar. *J. Mol. Spectrosc.* 1994, **167**, pp. 239-247.
19. J. C. Pearson, K. V. L. N. Sastry, E. Herbst, and F. C. De Lucia. *J. Mol. Spectrosc.* 1994, **166**, pp. 120-129.

methods of processing the spectral survey records. The attainable speed of the survey recording is about 5 GHz per hour for the frequency step of 30 kHz. The accuracy of the measurement for single line recorded with a signal to noise ratio >5 is not worse than 10 kHz.

New Possibilities of Millimeter-Wave Spectroscopy: High-Precision Survey Spectra Records

V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev

A new survey mode of the millimeter-wave spectrometer was realized. It allows one to obtain the records of molecular rotational spectra in broad frequency range within small time intervals. The survey spectra records give a possibility to obtain both the frequency positions of the absorption lines and the general spectral overview that significantly simplifies the assignment process at especially the initial stages of the investigation. The paper presents the hardware realization of the survey mode of the spectrometer and