

Ein Prozeßrechner-gesteuertes Mikrowellen-Stark-Spektrometer hoher Nachweisempfindlichkeit*

W. Zeil, R. Gegenheimer **, B. Haas und K. H. Peting

Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **28a**, 1712–1716 [1973]; eingegangen am 9. Mai 1973)

A Computer Controlled Microwave-Stark-Spectrometer with High Sensitivity

A computer-controlled microwave-Stark-spectrometer is described. By setting the frequency step by step with following data correction it is possible to use the method of time averaging. It results a high sensitivity. Microwave lines with an absorption coefficient $3.3 \cdot 10^{-10}$ and $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ have been detected and their frequencies measured with high accuracy.

Einleitung

Die Empfindlichkeit eines Mikrowellenspektrometers, d.h. der kleinste noch nachweisbare Absorptionskoeffizient, hängt von der Rauschzahl der Spektrometeranordnung ab. Für den Fall eines Mikrowellenspektrometers vom Stark-Typ gilt¹

$$F_{\text{St}} = \frac{F'}{G} + \frac{s + c/f}{kT_0} P_0 \exp \{-\gamma_z L\}, \quad (1)$$

F_{St} Rauschzahl für Stark-Typ,

F' Rauschzahl des Verstärkers,

G Konversionsgewinn („conversion gain“) des Kristalldetektors. G erreicht einen konstanten Wert (etwa 0,2 bis 0,3) bei einer eingestrahlten Leistung von etwa 10^{-4} W ,

s eine Materialkonstante, die das Rauschen der Strahlungsquelle beschreibt, $\approx 10^{-16} \text{ sec}^{-1}$,

c eine Materialkonstante der verwendeten Gleichrichterdioden, $\approx 5 \cdot 10^{-10}$,

f Meßfrequenz,

k Boltzmannsche Konstante,

T_0 absolute Temperatur,

P_0 in die Zelle eintretende Signalleistung,

L Zellenlänge in cm,

γ_z Zelldämpfung in cm^{-1} .

Dieser Rauschzahl entspricht eine Rauschleistung

$$P_r = F' kT_0 \Delta f + c G P_0 \exp \{-\gamma_z L\} \frac{\Delta f}{f} + s G \Delta f P_0 \exp \{-\gamma_z L\}, \quad (2)$$

Δf Bandbreite der Verstärkeranordnung.

* Vorgetragen von W. Zeil anlässlich der „Second European Microwave Spectroscopy Conference“, University College of North Wales, Bangor (Großbritannien) 18.–22. September 1972.

Die bisher in der Literatur beschriebenen konventionellen Mikrowellenspektrometer geben als kleinsten nachweisbaren Absorptionskoeffizienten etwa $3 \cdot 10^{-9}$ an². Mit Brücken-Spektrometern konnte eine Verbesserung um etwa den Faktor 2 erreicht werden².

Die Methode der Zeitmittelung (Time averaging)

Aus Gl. (1) ist ersichtlich, daß die Rauschzahl eines Mikrowellenspektrometers im wesentlichen von den apparativen Bedingungen, d.h. vom thermischen Rauschen der Detektordiode und vom Verstärkerrauschen bestimmt wird. Demgegenüber ist das Rauschen der Mikrowellen-Strahlungsquelle zu vernachlässigen. Eine prinzipielle Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses eines Mikrowellen-

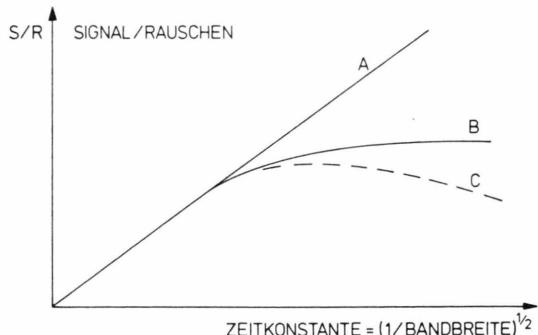


Abb. 1. Darstellung der Empfindlichkeit eines Meßinstrumentes mit Ausfilterung des Rauschens durch Zeitkonstante.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle.

** Abteilung für Physikalische Chemie, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik, Universität Ulm.

spektrometers kann also nur dann erzielt werden, wenn es möglich ist, gegen die Rauschleistung der Spektrometeranordnung anzukommen, da die Signalleistung wegen Sättigungseffekten nicht vergrößert werden kann.

Das im allgemeinen angewandte Verfahren, um zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zu kommen, besteht in der Erhöhung der Zeitkonstante des Verstärkersystems, die der Wurzel der reziproken Bandbreite dieses Systems proportional ist. In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des Signal/Rausch-Verhältnisses von der Zeitkonstante aufgetragen. Wenn die Rauschleistung der gesamten Anordnung lediglich durch thermisches Rauschen bestimmt wird, dann läßt sich durch beliebige Erhöhung der Zeitkonstante eine beliebige Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses gemäß Kurve A erzielen. Dieser Fall ist für die Mikrowellenspektroskopie auszugliedern.

Wird die Rauschleistung zum erheblichen Teil durch das sogenannte $1/f$ -Rauschen, das insbesondere durch Nicht-Gleichgewichtseffekte im Halbleiter der Empfangsdiode hervorgerufen wird, verursacht, dann gilt Kurve B. Dies bedeutet, daß ab einer bestimmten Zeitkonstante das Signal/Rausch-Verhältnis und damit die Empfindlichkeit eines Spektrometers nicht mehr verbessert werden kann.

In der Praxis stellte sich heraus, daß das niederfrequente Rauschen, das auch nach der phasenempfindlichen Gleichrichtung vorhanden ist, wie sowohl Klein und Barton³ als auch Gwinn und Mitarb.⁴ zeigen konnten, keine exakte $1/f$ -Abhängigkeit mehr besitzt. Dies bedeutet, daß eine zunehmende Vergrößerung der einem phasenempfindlichen Gleichrichtersystem nachgeschalteten Zeitkonstante nach Durchlaufen eines Maximums wieder zu einer Abnahme des Signal/Rausch-Verhältnisses führt. Dies wird durch Kurve C verdeutlicht. Derartige niederfrequente Störungen können z.B. durch Langzeitschwankungen in der Stromversorgung, durch Gebäudeerschütterungen (die Mikrophonie-Effekte im System hervorrufen), durch starke magnetische Ausstrahlungen wie sie durch das Anlassen von starken Motoren (z.B. von Fahrstühlen) usw. ausgelöst werden, hervorgerufen werden. Da es sich bei den genannten Störungen um rein stochastische Prozesse handelt, läßt sich das Maximum des Signal/Rausch-Verhältnisses als Funktion der Zeitkonstante nicht vorhersagen.

Eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses läßt sich aber auch bei Vorliegen dieser Störungen — die nach Klein und Barton als $1/f^n$ -Rauschen behandelt werden können³ — dann erzielen, wenn man die Methode der Zeitmittelung (time averaging) anwendet. Diese Methode, deren Grundlagen ausführlich von Ernst⁵ dargelegt wurden, sieht vor, daß das zu untersuchende Spektrum so rasch wie möglich durchfahren und dieses schnelle Durchfahren sehr oft wiederholt wird und dabei die Spektren superponiert werden. Im Idealfall, wenn die Komponente des $1/f^n$ -Rauschens durch $n = 1$ beschrieben werden kann, erfolgt eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses mit der Wurzel der Zahl der Durchgänge.

Dieses Verfahren, bei dem also eine sehr hohe Zahl n von Spektren durch Addition überlagert wird — die „thermischen“ Rauschkomponenten addieren sich mit \sqrt{n} der Durchgänge, die $1/f$ -Komponenten heben sich auf — setzt ein Rechnergesteuertes Spektrometersystem voraus, das gewährleistet, daß bei mit hoher Exaktheit vorgegebenen Frequenzen jeweils der aus einer Überlagerung von Signal- und Rausch-Komponenten bestehende Meßwert am Ausgang des Verstärkersystems in einen, der betreffenden Frequenz entsprechenden Speicher eingebracht wird und daß bei jedem Durchgang die neu eingebrachten Meßwerte zum bisherigen Speicherinhalt addiert werden. Im Idealfall läßt sich mit diesem Verfahren durch beliebig oft wiederholtes Durchfahren des Spektrums ein immer größer werdendes Signal/Rausch-Verhältnis erzielen, wie es gemäß dem Dargelegten mit zunehmender Vergrößerung der Zeitkonstante nicht erreichbar ist. Das bedeutet, daß bei Vorliegen von $1/f^n$ -Rauschen die Methode der Zeitmittelung bei gleichem Gesamtzeitaufwand der Messung der Methode der Rauschfilterung durch Zeitkonstanten überlegen ist.

Das eben Gesagte bedeutet, daß eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit eines Mikrowellenspektrometers gegenüber dem konventionellen Verfahren nur durch Prozeßrechnersteuerung, Datenerfassung durch einen Rechner und On-Line-Verarbeitung der Meßwerte möglich ist^{6, 7}.

Das Prozeßrechner-gesteuerte Mikrowellen-spektrometer

Gesamtaufbau und Wirkungsweise des durch einen Prozeßrechner gesteuerten Mikrowellenspektrometers, wie es von uns entworfen und erstellt

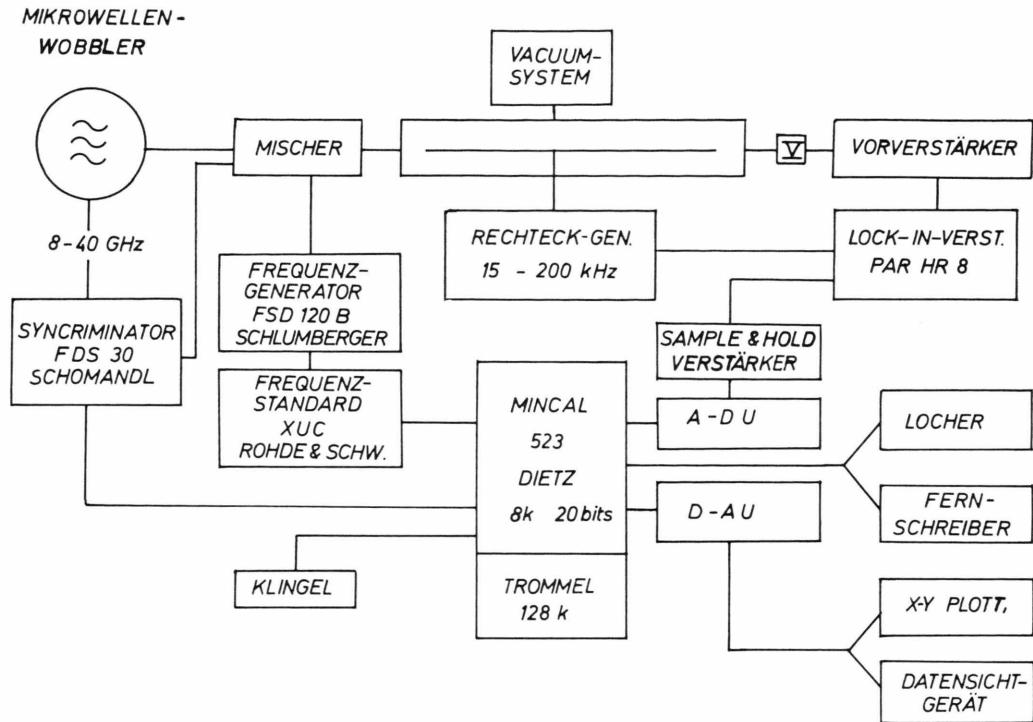


Abb. 2. Prozeßrechner-gesteuertes Mikrowellen-Stark-Spektrometer zur Messung, Darstellung und On-Line-Verarbeitung von Mikrowellenabsorptionen.

wurde, gehen aus dem Blockschaltbild der Abb. 2 hervor.

Der Rechner MINCAL 523 (Firma H. Dietz, Mülheim-Ruhr) berechnet aus den eingegebenen Werten:

- α) Startfrequenz,
- β) Frequenzschritt,
- γ) Anzahl der Meßfrequenzen und damit Frequenzbereich,
- δ) Oberwelle für die Synchronisierung,

die Einstelldaten für die Kombination:

Frequenzstandard — Frequenzsynthesizer
 (Normalfrequenz- (Frequenzgenerator
 Generator XUC FSD 120 B
 Firma Rohde & Schwarz) Firma Schlumberger)
 und drückt diese Werte über die Schreibmaschine aus.

Die Strahlungsquelle besteht aus einem Mikrowellen-Wobbler 6600 A (Firma Marconi Meßtechnik) mit Einschüben für den Bereich von 8 bis 40 GHz. Sie ist phasenstarr synchronisiert.

Die Werte für den Frequenzsynthesizer (acht Dezimalstellen) werden vom Rechner gesetzt und ferngesteuert.

Die Frequenz der Kombination Frequenzstandard/Frequenzsynthesizer — die im allgemeinen zwischen 900 und 1000 MHz liegt — wird einer Mischdiode zugeführt, in der sie vervielfacht und die so entstehenden Harmonischen mit der Frequenz der Mikrowellenstrahlungsquelle gemischt werden. Eine Synchronisationsvorrichtung (Synkriminator FDS 30, Firma Schomandl) sorgt dafür, daß der Mikrowellenoszillator phasenstarr mit einer Differenzfrequenz von 30 MHz auf die jeweilige gewünschte Harmonische synchronisiert wird.

Der zeitliche Ablauf des Frequenzdurchgangs wird einerseits durch die Zeitkonstante des Verstärkersystems (Vorverstärker = Eigenbau, Phasenempfindlicher Gleichrichter HR-8, Firma Princeton Applied Research), andererseits durch die Datenverarbeitungszeit des Rechners bestimmt. Eine entsprechende Wartezeit zwischen Frequenzumschaltung und Meßwertübernahme durch den Rechner wird zu Beginn der Messung dem Rechner über die Schreibmaschine eingegeben.

Die mit der gegebenen Anordnung erzielbare kürzeste Zeit zwischen zwei Frequenzumschaltungen bzw. zwei Meßwertaufnahmen beträgt etwa 1 msec.

Aufgrund des Programms zur Meßwerterfassung schaltet nun der Rechner durch Vorgabe der jeweils neuen Frequenz den Mikrowellenoszillatator schrittweise im vorgegebenen Frequenzabstand und mit vorgegebenen Zeitintervallen über den gewünschten Frequenzbereich durch. Nach jeder Umschaltung der Frequenz wird vom Rechner der Synchronisationszustand des Mikrowellengenerators abgefragt und erst bei einer positiven Antwort der am Ende des Verstärkerzuges anstehende Meßwert über einen Sample & Hold-Verstärker (miniverter made 10-01, Firma Raytheon) aufgenommen und mit nachgeschaltetem Analog-Digital-Umsetzer und Multiplexer digitalisiert und dann in den der Frequenz entsprechenden Speicherplatz eingebracht bzw. dem bereits dort befindlichen Speicherinhalt zuaddiert. Wenn der Synchronisationszustand verloren gegangen ist, nimmt der Rechner keinen Meßwert auf, sondern gibt ein Signal, damit der Synchronisationszustand manuell wiederhergestellt werden kann. Eine Automatisierung des letztgenannten Vorganges ist geplant.

Nach Abschluß der Messung kann die Ausgabe wahlweise als Analogspektrum über den X-Y-Schreiber, als Amplituden und Frequenzen tabellarisch über die Schreibmaschine oder über einen Lochstreifen zum Zwecke der Konservierung erfolgen.

Während des gesamten Meßprozesses kann ständig über ein Datensichtgerät (Oszilloskop 180, Firma Hewlett-Packard) das aufgenommene Spektrum beobachtet werden.

Der dargestellte Vorgang der schrittweisen Überstreichung des gewünschten Frequenzbereichs und Speicherung bzw. Aufaddierung der Meßwerte erfolgt nacheinander mit aufsteigender und absteigender Frequenzfolge. Es ist damit möglich, eine immer vorhandene Frequenzverwerfung (*time delay*) — bedingt durch die Zeitkonstante des Verstärkertrakts — durch Superposition (Speicheraddition) der mit aufsteigender oder absteigender Frequenzfolge aufgenommenen Spektren zu eliminieren.

Alle Programme zur Prozeßsteuerung, Datenerfassung und On-line-Datenverarbeitung wurden von uns in der Assembler-Sprache geschrieben.

Ergebnisse

Das beschriebene Mikrowellenspektrometer wurde auf seine Empfindlichkeit getestet mit Isotopen des Kohlenoxisulfids, das Mikrowellenabsorptionslinien in gestaffelter Intensität aufgrund der im natürlichen Vorkommen vorhandenen Isotope liefert (siehe Tabelle 1).

Tab. 1. Kohlenoxisulfid, $T = 200^{\circ}\text{K}$, $J = 0 \rightarrow 1$.

	γ (cm $^{-1}$)	Natürliche Vorkommen
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,937
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	0,0416
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	0,0096
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,0075
$^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	0,0019
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	0,000425
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	0,000076
$^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	0,000019
$^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$0,000015 - 0,3$ $- 0,2$ $+ 0,5$

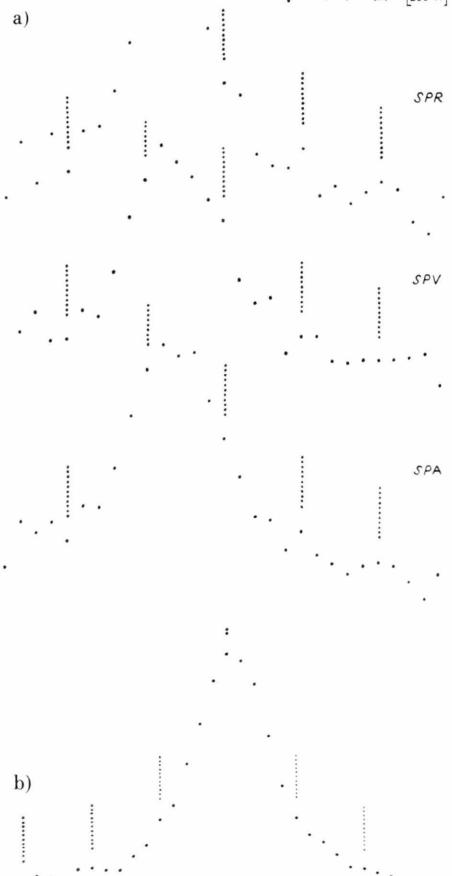
Abb. 3. Übergang $J = 0 \rightarrow 1$ des $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$. a) ohne digitale Filterung (oben). b) mit digitaler Filterung (unten).

Abbildung 3a zeigt den Übergang $J = 0 \rightarrow 1$ für das Isotopenmolekül $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ mit einem Absorptionskoeffizienten $\gamma = 3,3 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei

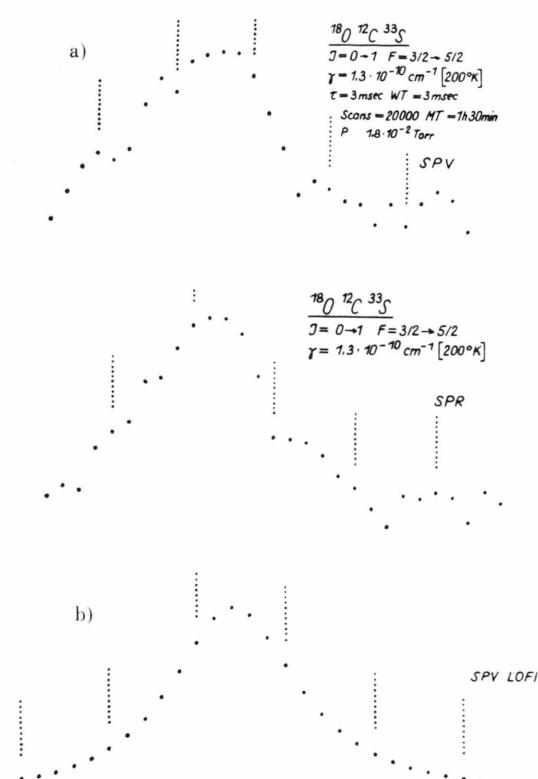


Abb. 4. Übergang $J = 0 \rightarrow 1$, $F = 3/2 \rightarrow 5/2$ des $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$
a) Originalspektrum (oben), b) Linien nach Anpassung
an ein Lorentz-Profil (unten).

¹ J. Hoeft et al., Z. angew. Phys. **31**, 265 [1971].

² H. D. Rudolph, D. Schwoch, Z. angew. Phys. **31**, 197 [1971].

³ M. P. Klein, G. W. Barton, Jr., Rev. Sci. Instrum. **34**, 764 [1963].

200 °K. Die Meßzeit betrug etwa 10 Minuten. Die Abbildung enthält die Schreiberausdrucke für Rückwärtsfrequenzdurchgang (SPR), Vorwärtsfrequenzdurchgang (SPV) und die Werte nach der Addition der Vorwärts- und Rückwärtsspeicher zur Vermeidung einer Frequenzverwerfung (SPA). Abbildung 3b zeigt dieselbe Absorptionslinie (SPA) nach Durchführung der On-line-Glättung mit einer kubischen 7 Punkte-Funktion (digitale Filterung).

Die schwächste, bisher von uns vermessene Absorptionslinie ist in Abb. 4a dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Feinstrukturlinie $F = 3/2 \rightarrow 5/2$ des Rotationsüberganges $J = 0 \rightarrow 1$ des Isotopenmoleküls $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ mit einem Absorptionskoeffizienten von $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ bei 200 °K. Die Meßdauer betrug 1 Stunde 30 Minuten bei 20000 Durchgängen. Weitere Daten sind der Abbildung zu entnehmen. Dieselbe Linie nach Anpassung der Meßwerte an ein Lorentz-Profil ist in Abb. 4b wiedergegeben. Startwerte der Anpassung waren: Linienbasis, Linien-Intensität, Mittenfrequenz der Absorptionslinie und Halbwertsbreite.

Mit dem Verfahren der *On-line*-Anpassung der Meßdaten für die Spektrallinien an ein Lorentz-Profil wurden folgende Frequenzen für den Rotationsübergang $J = 0 \rightarrow 1$ für seltene Isotopenmoleküle des OCS ermittelt:

$$\begin{array}{ll} ^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S} & 11\,382,120 \text{ MHz} \\ ^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{33}\text{S} \quad F = 3/2 \rightarrow 5/2 & 11\,261,840 \text{ MHz}. \end{array}$$

⁴ W. D. Gwinn et al., J. Comp. Physics **2**, 439 [1968].

⁵ R. R. Ernst, Rev. Sci. Instrum. **36**, 359 [1965].

⁶ M. Winnewisser, Z. angew. Phys. **30**, 359 [1971].

⁷ W. F. White, 9th Nat. Meet. Soc. Appl. Spectr., New Orleans, 5.-9. Okt. 1970.