

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Спектроскопия высокого разрешения терагерцевого частотного диапазона для аналитических приложений

В.Л. Вакс, В.А. Анфертьев, В.Ю. Балакирев, С.А. Басов, Е.Г. Домрачева, А.В. Иллюк, П.В. Куприянов, С.И. Приползин, М.Б. Черняева

Представлены последние достижения в области разработки спектрометров на нестационарных эффективах терагерцевого частотного диапазона. Рассмотрены возможности применения таких спектрометров в различных приложениях, требующих анализа состава многокомпонентных газовых смесей с высокой чувствительностью (на уровне ppb) и разрешающей способностью, которые реализуются одновременно. Приведены результаты использования метода нестационарной спектроскопии терагерцевого диапазона для медицинской диагностики, систем безопасности и других приложений.

Ключевые слова: терагерцевый частотный диапазон, спектроскопия высокого разрешения, фазовая манипуляция воздействующего на газ излучения, быстрое свирирование частоты, метод многоканальной спектроскопии, многокомпонентная газовая смесь, выдыхаемый воздух, пары биологических жидкостей, медицинская диагностика, пары высокоэнергетических веществ

PACS numbers: 07.57.Pt, 33.20.-t

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038613>

Содержание

1. Введение (763).
2. Спектрометры терагерцевого частотного диапазона на нестационарных эффектах (765).
 - 2.1. Спектрометр с фазовой манипуляцией воздействующего на газ излучения.
 - 2.2. Спектрометр на полупроводниковых устройствах на основе методов терагерцевой спектроскопии высокого разрешения.
 - 2.3. Спектрометр с быстрым свирированием частоты.
 - 2.4. Двухканальный спектрометр.
 - 2.5. Спектрометр терагерцевого диапазона на квантово-каскадном лазере.
 - 2.6. Терагерцевый спектрометр на основе эффекта фазово-диффузионного поля.
3. Применения спектрометров на нестационарных эффектах (772).
4. Заключение (775).

Список литературы (775).

В.Л. Вакс^(1,2,a), В.А. Анфертьев⁽²⁾, В.Ю. Балакирев⁽²⁾, С.А. Басов⁽²⁾, Е.Г. Домрачева⁽²⁾, А.В. Иллюк⁽²⁾, П.В. Куприянов⁽³⁾, С.И. Приползин⁽²⁾, М.Б. Черняева^(1,2)

⁽¹⁾ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина 23, 603950 Нижний Новгород, Российской Федерации

⁽²⁾ Институт физики микроструктур РАН, ул. Ульянова 46, 603950 Нижний Новгород, Российской Федерации

⁽³⁾ НПП "Исток" им. Шокина, ул. Вокзальная 2а, корп. 1, 141190 Фрязино, Московская обл., Российской Федерации

E-mail: ^(a) vax@ipmras.ru

Статья поступила 16 мая 2019 г.,
после доработки 10 июля 2019 г.

1. Введение

Спектроскопия высокого разрешения микроволнового (или субтерагерцевого (субТГц)) и терагерцевого (ТГц) частотных диапазонов является мощным средством для аналитических исследований в химии и молекулярной физике. Микроволновый диапазон 10–100 ГГц исторически был первым используемым для аналитических приложений. ТГц-диапазон перекрывает электромагнитный спектр от 0,1 до 10 ТГц и лежит между микроволновым и инфракрасным (ИК) диапазонами. Главные характеристики ТГц-диапазона включают в себя, прежде всего, интенсивные линии поглощения вращательных движений молекулы, что делает этот диапазон актуальным для аналитической химии. Более того, в ТГц-диапазоне лежат низкочастотные колебательные переходы многих тяжёлых молекул. Это колебания групп атомов в больших органических молекулах и движения, связанные с колебаниями межмолекулярных водородных связей. Благодаря их коллективной природе такие движения очень чувствительны к внутри- и межмолекулярной структуре. Они обеспечивают однозначность определения конформационного состояния в молекуле и эффектов, связанных с её окружением. В отличие от ИК-диапазона, в котором регистрируются полосы поглощения колебаний, в ТГц-диапазоне можно регистрировать линии поглощения с высоким разрешением и однозначно идентифицировать вещества с высокой степенью достоверности. Кроме того, ТГц-излучение не является ионизирующим и, следовательно, опасным для биологических объектов, в отличие от часто используемого рентгеновского, что даёт возможность применять его *in vivo*. Все эти факторы позволяют применять ТГц-спектро-

метры для многих исследований: идентификации биомолекул, в том числе определения их мутаций и различных конформационных состояний; изучения биологических тканей, в частности, подповерхностных слоёв, что напрямую связано с диагностикой глубины их поражения (например, вследствие ожога), наличия опухолей, некроза и других патологических процессов. Таким образом, этот диапазон может быть использован для аналитических исследований лёгких и многоатомных молекул.

Для анализа многокомпонентных газовых смесей в ТГц-спектрометрах необходимо использовать источники синтезированных сигналов и высокочувствительные приёмники. С применением оптического подхода созданы такие источники когерентного излучения, как молекулярные лазеры с оптической накачкой, лазеры на свободных электронах и квантово-каскадные лазеры (ККЛ) [1–3]. Квазиоптический подход обеспечивает спектральное разрешение около $0,1 \text{ см}^{-1}$ (3 ГГц) при нестабильности частоты. Для некоторых приложений, в которых исследуются широкие полосы поглощения, например в полупроводниковых материалах, такого спектрального разрешения достаточно. Однако многие проблемы аналитической химии, подобные, например, обнаружению и определению количественного содержания газов в многокомпонентных газовых смесях, требуют анализа с высоким спектральным разрешением.

Отдельное направление в освоении ТГц-диапазона принадлежит микроволновым методам. Источники субТГц-диапазона, такие как лампы обратной волны (ЛОВ, Backward Wave Oscillator — BWO) и источники с умножением частоты, могут перекрывать диапазоны до 3 ТГц, но они могут быть достаточно громоздкими и требуют высокой мощности. Особый интерес вызывают синтезированные источники ТГц-диапазона благодаря их низким фазовым шумам и улучшенному спектральному разрешению, высокой стабильности частоты и точности установки частоты (до $10^{-9} - 10^{-11}$ от несущей).

Недавно было достигнуто впечатляющее продвижение в синтезированных источниках с использованием технологий создания диодов Шоттки на GaAs и GaN [4–10] с умножителями частоты до 4 ТГц и выше, со значительными уровнями мощности сигналов [11]. Умножители частоты на основе транзисторов с высокой подвижностью электронов (НЕМТ) на основе GaN ещё не были представлены на частотах выше 100 ГГц. Источники излучения на монолитных СВЧ-интегральных схемах (MMIC) также были продемонстрированы в ТГц-диапазоне на низких частотах [11–13], но с относительно низкими уровнями мощности и очень узким спектральным диапазоном.

Сверхрешётки перспективны для умножения частот сигналов субТГц-диапазона в ТГц-диапазон, но требуют комплексных золотых резонаторов и для эмиттера, и для детектора, что сильно ограничивает перестройку и увеличивает стоимость [14]. Интеграция прибора крайне сложна, а получаемая в ходе умножения мощность низка. Фотосмесители обеспечивают только низкие мощности, недостаточно перестраиваются на высоких ТГц-частотах [14]. ТГц-ККЛ обеспечивают мощность и когерентность, необходимые для детектирования газов [15], но перестройка по длинам волн крайне сложна и, кроме того, требуется криогенное охлаждение [14]. Таким образом, при современных технологиях решением для одновременной генерации в субТГц–ТГц-диапазонах является только комбинация различных типов источников в одном спектрометре.

Метод генерации разностной частоты (DFG) через резонансную оптическую нелинейность с ККЛ среднего ИК-диапазона является наиболее перспективным подходом для он-чиповой одновременной генерации излучения от ТГц- до субТГц-диапазонов [16, 17]. Анализ современного состояния концепции генерации ТГц-излучения, изложенной в [18, 19], с использованием лазеров с распределённой обратной связью (Distributed Feedback Laser — DFB) среднего ИК-диапазона показывает возможность работы в диапазоне 2,6–4,2 ТГц при комнатной температуре с выходной мощностью до 0,1 мВт в ТГц-диапазоне частот. Наибольшая выходная мощность была 1,4 мВт, но без перестройки, со схемой на одном чипе и в импульсном режиме [18, 19].

По сравнению с развитием источников субТГц- и ТГц-излучения технологии детектирования заметно отстают, так как они обычно основаны на элементной базе, имеющей свои пределы, такие как температурный эффект (например, ячейки Голея, болометры, термоэлектрические детекторы и т.д.) или узкий диапазон электронных детекторов (например, диоды Шоттки) в волноводных блоках. Эти пределы касаются или чувствительности, или диапазона модуляции, или обеих характеристик. Применение фотопроводящих переключателей на основе низкотемпературного арсенида галлия (LT-GaAs) является общепринятой практикой в детектировании в непрерывном режиме в ТГц-диапазоне с использованием лазеров ближнего ИК-диапазона [20]. В последние годы были предложены различные способы детектирования ТГц-излучения [21, 22], основанные на таких физических принципах, как межподзонные переходы и связанные с ними явления в квантовых ямах, сверхрешётках и квантовых точках; туннелирование с участием фотона в резонансных туннельных диодах; регистрация фотонов с помощью одноэлектронных транзисторов и поверхностных волн в транзисторах с высокой подвижностью электронов и др.

Среди всех этих разработок и концепций детектирование ТГц-излучения с использованием полевых транзисторов имеет большие перспективы благодаря хорошо подтверждённой чувствительности выше 4 ТГц [22], рекордному в настоящее время детектированию сигнала на 7 ТГц, благодаря возможности их монолитного интегрирования в крупные решётки в случае КМОП-технологий (КМОП — комплементарная структура металл – оксид – полупроводник) и технологий на основе монолитных СВЧ-интегральных схем (CMOS и MMIC), а также возможностям их мультичастотной работы.

Методы ТГц-спектроскопии высокого разрешения происходят преимущественно из микроволновой физики. Первые микроволновые фурье-спектрометры, которые обеспечивали высокую чувствительность и разрешение, были предложены Эккерсом и Флайгером [23] в 1976 г. и Балле и Флайгером [24] в 1981 г. С этого времени микроволновые приборы были существенно улучшены и диапазон их применения был расширен до ТГц. Спектрометры работают на эффекте переходного поглощения, которое появляется, когда излучение входит в резонанс с двухуровневой системой за время, более короткое по сравнению с временами релаксационных процессов, и переходного излучения, когда излучение выходит из резонанса за время, более короткое по сравнению с временами релаксации. Таким образом, вводя переход в резонанс или выводя из резонанса, получаем чередование процессов возникновения и распада макроскопической

поляризации. Детектируется и анализируется сигнал свободно затухающей поляризации, который содержит информацию о времени релаксации и концентрации молекул.

Другим эффектом, используемым в переходных экспериментах, является эффект быстрого прохождения, когда частота свирируется через молекулярный резонанс за время, более короткое, чем времена релаксационных процессов [25]. Одной из первых статей, сообщающих об эксперименте с использованием быстрого прохождения, была работа [26], в которой авторы также обсуждают восстановление линии поглощения из сигнала с детектора. Ключевыми элементами в спектроскопической технике являются генераторы, которые обеспечивают перестраиваемое излучение с шириной линии, более узкой, чем ширина линий поглощения газов. Большинство измерений в ТГц-частотном диапазоне проводится на линиях поглощения, имеющих ширину в диапазоне от нескольких сотен килогерц до нескольких мегагерц, поэтому ширина линии зондирующего излучения должна быть порядка нескольких килогерц.

2. Спектрометры терагерцевого частотного диапазона на нестационарных эффектах

2.1. Спектрометр с фазовой манипуляцией воздействующего на газ излучения

ТГц-спектрометр высокого разрешения может быть реализован в режиме фазовой манипуляции (ФМ) [27]. Такой спектрометр может работать в двух режимах: сканирования по частоте в заданном диапазоне для поиска линий поглощения компонентов газовой смеси и отслеживания изменения коэффициента поглощения конкретного вещества на выбранной резонансной частоте линии поглощения.

Режим фазовой манипуляции заключается в следующем. Периодическое переключение фазы (со сдвигом π) или частоты излучения, проходящего через ячейку и взаимодействующего в резонансе с газом, приводит к процессам переходного излучения и поглощения, т.е. периодического наведения и распада макроскопической поляризации [28].

Переходные сигналы в спектрометре с фазовой манипуляцией идентичны в каждом акте манипуляции. В случае совпадения частоты излучения с частотой молекулярного резонанса энергия излучающих молекул полностью преобразуется в амплитудную функцию прошедшего через газ излучения.

Результирующий переходный сигнал записывается, и производится его накопление в приёмной части спектрометра. Для аппроксимации сигнала используется следующая формула [27]:

$$S(t) = \gamma l \frac{U_0}{\alpha(U_0)} (1 - 2 \exp(-\Gamma t)), \quad (1)$$

где U_0 — измеряемая величина выпрямленного на детекторе постоянного напряжения, которая пропорциональна мощности излучения P_0 при малых значениях мощности ($P_0 < 100$ мкВт). В случае относительно больших значений постоянного выпрямленного напряжения используется корректирующий коэффициент $\alpha(U_0)$ ($\alpha = 1 - 2$). $\Gamma = 1/T_2$ — полуширина спектральной линии (T_2 — время релаксации поляризации молекул газа), γ —

коэффициент поглощения. Γ и γ — спектроскопические параметры, определяемые в результате аппроксимации, l — оптическая длина пути, на котором происходит взаимодействие излучения с исследуемым веществом (в данной конфигурации l совпадает с длиной измерительной ячейки). Величина и форма этих сигналов используются для вычисления концентрации газа.

Режим фазовой манипуляции источника излучения в ТГц-спектрометре должен удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Величина фазового сдвига в процессе манипуляции должна лежать в пределах $\pi \pm 0,1$.

2. Длительность процесса ФМ должна быть по крайней мере на порядок меньше времён релаксации исследуемых молекул, типичные значения которых лежат в пределах 0,2–2 мкс.

3. Частота повторения процессов ФМ должна быть в 3–10 раз меньше полуширины спектральной линии T_2^{-1} , где T_2 — время поперечной релаксации.

4. Работа системы, обеспечивающей ФМ, не должна приводить к помехам или сбоям в системе стабилизации частоты источника излучения.

5. Величина фазового сдвига должна автоматически поддерживаться равной π при любых изменениях режима работы источника излучения (сканирование, переключение частоты, изменение условий согласования и т.д.).

Для обеспечения требований спектроскопии высокого разрешения точность установки мгновенных значений частоты источника излучения для режима ФМ должна быть не хуже 10^{-8} относительно резонансной частоты излучения. Подобная точность достигается за счёт использования фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) источника излучения по высокостабильному опорному синтезатору частоты, что позволяет реализовать спектральное разрешение на уровне 10 кГц, необходимое для однозначной регистрации и идентификации линий поглощения многих газов с высоким разрешением.

Структурная схема спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего на газ излучения, с источником излучения на основе лампы обратной волны и его фотография приведены на рис. 1, 2 соответственно.

Для автоматического контроля частоты ЛОВ и фазового сдвига в спектрометре применяется система ФАПЧ. В состав спектрометра входит также система регистрации во временной области, усреднения и компьютерной обработки спектроскопического переходного сигнала. В спектрометре реализована регистрация сигнала во временной области. При этом измерения могут проводиться в двух режимах работы прибора: на фиксированной частоте и в сканирующем режиме.

К достоинствам ЛОВ как источника излучения относится широкий диапазон генерируемых частот, а также большая выходная мощность излучения. Большая выходная мощность важна при использовании умножителя частоты для проведения измерений в более высоких диапазонах частот. В данном спектрометре использовалась ЛОВ типа ОВ-87 (118–178 ГГц) с относительно малыми габаритами и весом. Мощность выходного сигнала ЛОВ составляет около нескольких десятков милливатт. С учётом потерь в волноводных узлах мощность выходного сигнала превышает 10 мВт. Этого уровня мощности достаточно для использования умножителя частоты. При измерениях в частотном диапазоне 118–178 ГГц вместо умножителя устанавливается аттенюа-

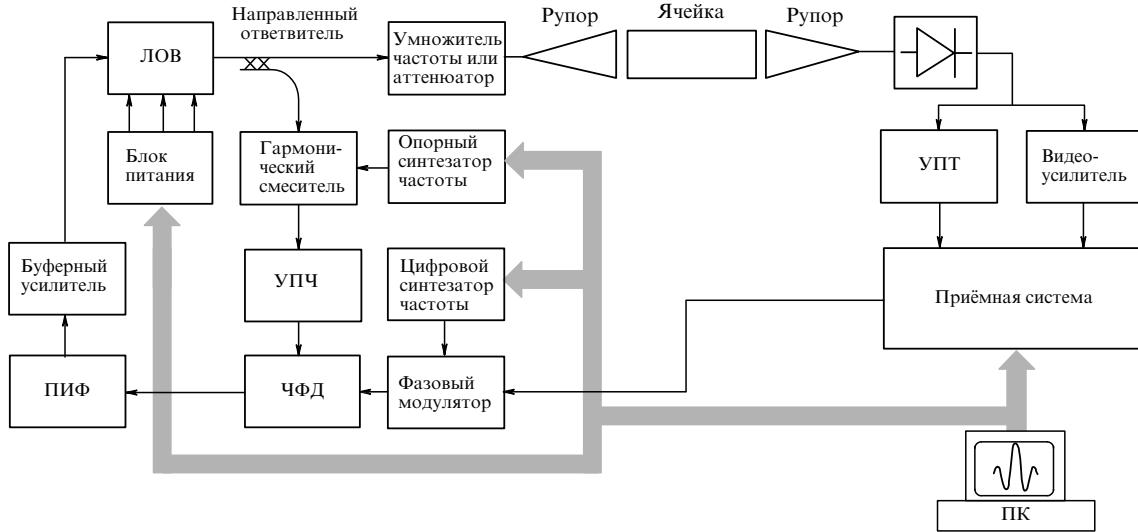


Рис. 1. Структурная схема спектрометра ТГц-диапазона с фазовой манипуляцией воздействующего излучения, с источником излучения на ЛОВ.

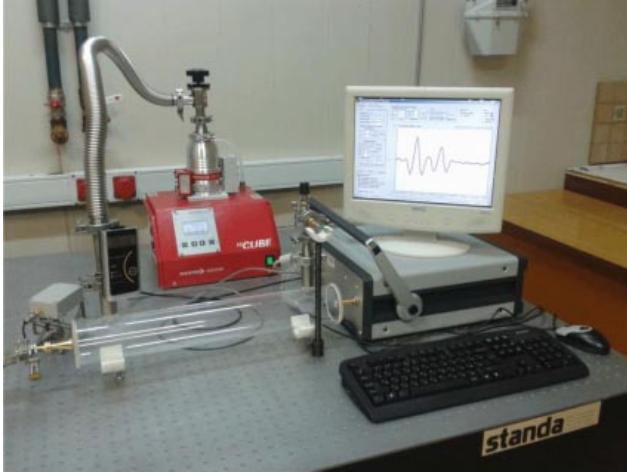


Рис. 2. Спектрометр ТГц-диапазона с фазовой манипуляцией воздействующего излучения, с источником излучения на ЛОВ.

тор. В источники питания ЛОВ, обладающие малым уровнем помех и шумов, встроены цепи защиты от короткого замыкания и пробоя по высокому напряжению.

Для контроля частоты ЛОВ в спектрометре реализована система ФАПЧ. В качестве опорных для системы ФАПЧ используются микроволновый синтезатор частоты F_{ref} , формирующий крупную сетку частот, и цифровой синтезатор (ЦСЧ) промежуточной частоты (ПЧ), формирующий мелкую сетку частот F_{if} . Петля ФАПЧ ЛОВ состоит из ЛОВ, направленного ответвителя, гармонического смесителя, усилителя промежуточной частоты (УПЧ), пропорционально-интегрирующего фильтра (ПИФ), буферного усилителя и частотно-фазового детектора (ЧФД). В петле ФАПЧ происходит умножение и смешивание частот, формируемых опорным синтезатором и синтезатором ПЧ, для получения на выходе ЛОВ частоты:

$$F_{\text{BWO}} = NF_{\text{ref}} - F_{\text{if}}, \quad (2)$$

где N — номер гармоники сигнала опорного синтезатора частот, F_{ref} — частота опорного синтезатора, F_{if} — частота синтезатора ПЧ.

Заданный минимальный шаг частоты на выходе ЛОВ определяется минимальным шагом частоты синтезатора ПЧ. Оба синтезатора (F_{ref} , F_{if}) имеют единый опорный сигнал 10 МГц, от характеристики которого зависят стабильность и точность выходной частоты спектрометра. Для фазовой манипуляции частоты на выходе ЛОВ во всём рабочем частотном диапазоне в спектрометре используется фазовая манипуляция сигнала синтезатора ПЧ и широкополосная ФАПЧ, позволяющая передать ФМ-частоту без искажений от синтезатора ПЧ до выхода ЛОВ. Фазовая манипуляция реализуется с помощью фазового модулятора, который включён между выходом синтезатора ПЧ и входом ЧФД. С приёмной системы фазового модулятора подаётся синхронизирующий сигнал запуска. ЧФД работает в полосе частот УПЧ (10–300 МГц). Выходной сигнал ЧФД проходит через активный ПИФ и буферный усилитель. Затем сигнал поступает непосредственно на корпус — анод ЛОВ, электрически изолированный от остальных узлов прибора, при этом он изменяет частоту генерации ЛОВ, тем самым удерживая систему ФАПЧ в состоянии синхронизма. Полоса управления ФАПЧ в режиме синхронизма составляет не менее 2,5 МГц для всего рабочего частотного диапазона ЛОВ.

В приёмную часть спектрометра входят амплитудный детектор, усилитель постоянного тока (УПТ), видеоусилитель и приёмную систему. Сигналы на выходе измерительной ячейки после детектора усиливаются в видеоусилителе и подаются в приёмную систему спектрометра. В приёмной системе происходит их аналого-цифровое преобразование на "быстром" аналого-цифровом преобразователе (АЦП), цифровое усреднение и передача данных в компьютер. Аналоговый сигнал, несущий информацию о выпрямленном напряжении на детекторе, поступает через УПТ на вход "медленного" АЦП.

2.2. Спектрометр на полупроводниковых устройствах на основе методов терагерцевой спектроскопии высокого разрешения

Разработан и создан компактный спектрометр на полупроводниковых устройствах на основе методов ТГц-

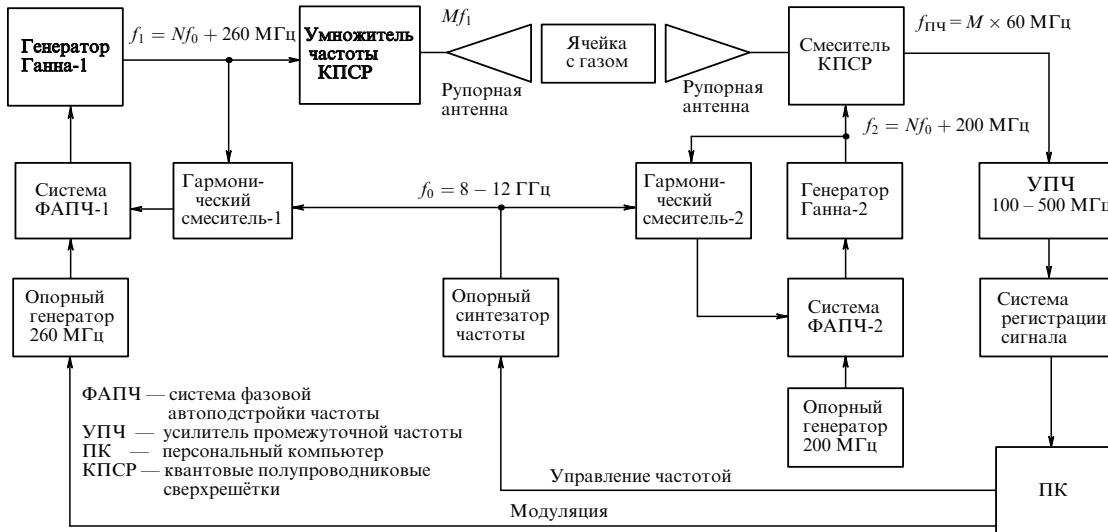


Рис. 3. Структурная схема спектрометра ТГц-частотного диапазона на полупроводниковых элементах.



Рис. 4. Спектрометр ТГц-частотного диапазона на полупроводниковых элементах.

спектроскопии высокого разрешения для анализа многокомпонентных газовых смесей, в частности паров взрывчатых веществ, а также состава выдыхаемого человеком воздуха. Отличительной особенностью этого спектрометра является его компактность и возможность использования в качестве сенсора для детектирования выбранного набора веществ, что актуально для решения медико-биологических задач.

Структурная схема спектрометра с гетеродинным приёмником и его фотография приведены на рис. 3, 4 соответственно.

Спектрометр реализован полностью на полупроводниковых элементах. Источник излучения и гетеродин изготовлены на основе генераторов Ганна с использованием умножителей частоты на квантовых полупроводниковых сверхрешётках (КПСР) по сходной схеме. Источник излучения и гетеродин имеют различие только в частоте опорного генератора для системы фазовой автоподстройки частоты. В источнике сигнала частота опорного генератора равна 260 МГц, а в гетеродине 200 МГц. В результате имеем на выходе генераторов Ганна сигналы с частотами $f_1 = Nf_0 + 260 \text{ МГц}$, $f_2 = Nf_0 + 200 \text{ МГц}$ соответственно. За счёт этой разницы частота источника

сдвинута относительно частоты гетеродина на 60 МГц, и эта разница не зависит от частоты опорного синтезатора.

Умножитель частоты на КПСР источника излучения формирует несколько гармоник. Обычно используются гармоники с номерами M от 3 до 7.

Гетеродинный приёмник выполнен с использованием смесителя на КПСР. В качестве гетеродина использован генератор Ганна, частота которого стабилизирована при помощи ФАПЧ-2 (см. рис. 3) по опорному синтезатору частоты. ФАПЧ-2 работает следующим образом. Сигнал генератора Ганна смешивается на гармоническом смесителе с N -й гармоникой опорного синтезатора частоты f_0 . Сигнал промежуточной частоты поступает на систему ФАПЧ-2, где на фазовом детекторе (ФД) сравнивается с сигналом опорного генератора. Сигнал с выхода ФД через корректирующие фильтры поступает на вход управления частотой генератора Ганна, тем самым замыкая петлю ФАПЧ. На выходе смесителя формируются сигналы ПЧ между частотой принимаемого сигнала и частотой сигнала гетеродина, кратные разнице гармоник источника и гетеродина:

$$f_{\text{ПЧ}} = Mf_1 - Mf_2 = M \times 60 \text{ МГц}, \text{ где } M = 3 - 7.$$

Соответственно ПЧ будет принимать значения от 180 до 420 МГц включительно.

После усиления эти сигналы подаются на систему регистрации сигналов и далее в компьютер для накопления и обработки. Чтобы зарегистрировать сигнал от линии поглощения газа, применяется модуляция сигнала опорного генератора источника. Эта модуляция через систему ФАПЧ-1 передаётся на выход генератора Ганна-1. В процессе приёма сигналов происходит их демодуляция в системе регистрации. Управление частотой синтезатора от ПК позволяет выбирать диапазоны частот, где находятся интенсивные линии поглощения выбранных газов.

2.3. Спектрометр с быстрым сканированием частоты

Был разработан и реализован ТГц-спектрометр, работающий на эффекте быстрого прохождения частоты (рис. 5). Спектрометр предназначен для регистрации спектра поглощения многокомпонентной газовой смеси во всём рабочем диапазоне спектрометра (118 – 178 ГГц).

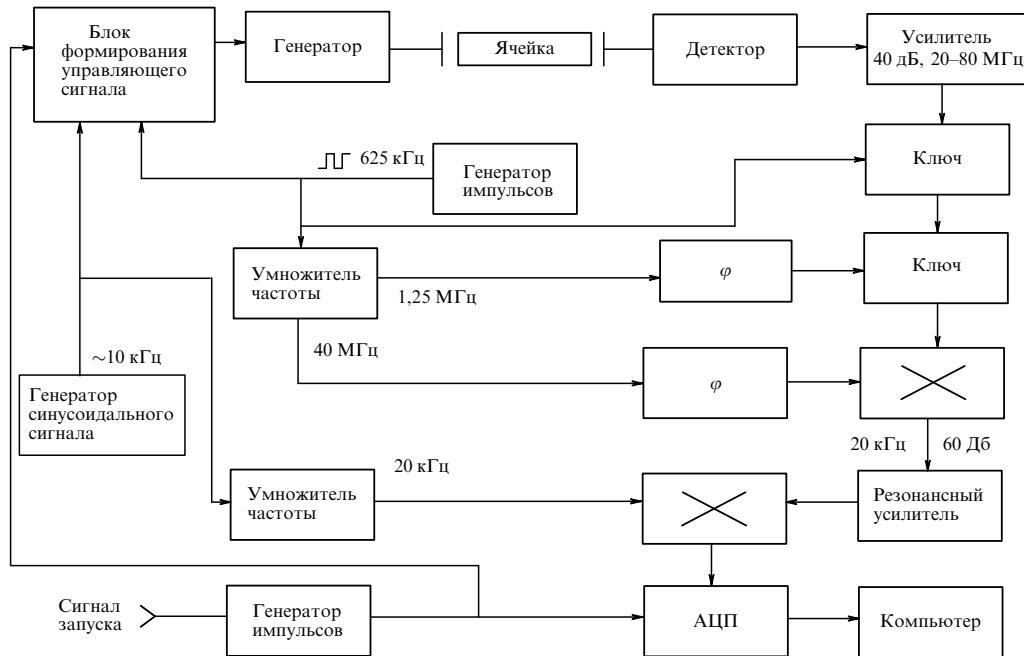


Рис. 5. Структурная схема спектрометра с быстрым свипированием частоты.

Время регистрации составляет порядка нескольких секунд, что позволяет детектировать исходные, промежуточные и конечные продукты быстропротекающих химических реакций.

В качестве источника воздействующего на газ излучения используется лампа обратной волны ОВ-79 (ГНПО "ИСТОК") двухмиллиметрового диапазона длин волн (118–178 ГГц). Питание ЛОВ осуществляется при помощи высоковольтного (0,3–1,6 кВ) источника напряжения, величина которого определяет частоту генерации ЛОВ.

Для управления частотой ЛОВ управляющий сигнал подают либо на опорный вход высоковольтного блока питания (низкочастотный канал управления), либо непосредственно на анод ЛОВ, который соединён с корпусом прибора через небольшое (50 Ом) сопротивление (широкополосный канал управления).

Для обеспечения требований спектроскопии высокого разрешения точность установки мгновенных значений частоты ЛОВ в процессе быстрого прохождения должна быть не хуже 10^{-6} относительно резонансной частоты излучения. Для того чтобы добиться подобной точности, необходимо использовать автоподстройку частоты (АПЧ) ЛОВ под высокостабильный опорный генератор. В качестве последнего используется опорный синтезатор частоты (8–12 ГГц), сигнал которого смешивается на гармоническом смесителе с сигналом ЛОВ. Сигнал промежуточной частоты с выхода смесителя усиливается и поступает на прескалер ПЧ, в котором его частота делится на 4 или на 16 или проходит без изменений. Коэффициент деления зависит от необходимого диапазона прохождения, который может варьироваться от 10 до 1500 МГц. Поделенный и преобразованный в пригодные для цифровой обработки уровни транзисторно-транзисторной логики (TTL-уровни) сигнал ПЧ поступает на вход блока цифровой обработки сигнала ПЧ. Блок цифровой обработки содержит ключевые элементы системы автоподстройки частоты ЛОВ,

цифровой частотный детектор (обеспечивает "грубую" подстройку частоты в процессе "захвата" ФАПЧ), цифровой фазовый детектор (обеспечивает фазовую синхронизацию ЛОВ, в среднем за период прохождения, с опорным синтезатором частоты) и цифровой детектор девиации (обеспечивает точную подстройку диапазона прохождения). В этом блоке имеется также схема цифровой регистрации сигнала ПЧ, выполненная на сдвиговом регистре и оперативном запоминающем устройстве (ОЗУ).

Данные цифрового регистратора используются для точного определения зависимости частота – время после включения системы АПЧ и установления режима прохождения. Блок цифровой обработки выполнен на современных программируемых логических интегральных схемах (ПЛИС) фирмы Altera (США).

Для формирования сигнала быстрого прохождения (свип-сигнала — напряжения, управляющего прохождением частоты ЛОВ) используется быстродействующий 16-разрядный цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) AD768 (Analog Devices), на выходе которого формируется сигнал с формой, близкой к треугольной. Для компенсации нелинейности характеристики ЛОВ форма сигнала быстрого прохождения в общем случае отличается от треугольной. Заранее подготовленные данные периодическичитываются из ОЗУ и поступают на ЦАП. Опорное напряжение ЦАП и, следовательно, амплитуда сигнала быстрого прохождения определяются напряжением, поступающим с выхода детектора девиации. Образованная подобным образом обратная связь устанавливает величину сигнала быстрого прохождения такой, чтобы диапазон прохождения соответствовал заданному. Для минимизации ошибок квантования, вносимых ЦАП, его выходной сигнал проходит через электронно-управляемый аттенюатор (блок управления ЛОВ), который используется, если заданный диапазон свипирования более чем вдвое уже максимального. Сигнал быстрого прохождения подаётся на вход широкополосного канала управления ЛОВ.

Выходные сигналы частотного и фазового детекторов поступают на блок управления ЛОВ, где фильтруются, усиливаются и поступают параллельно на входы обоих каналов управления ЛОВ, замыкая, таким образом, кольцо частотно-фазовой автоподстройки ЛОВ.

Приёмная часть спектрометра включает в себя детекторный модуль и цифровой приёмный блок.

Детекторный модуль содержит детекторную головку с диодом Шоттки, малошумящий предварительный усилитель с цепью подачи смещения на детектор и фильтр низких частот (ФНЧ). Измерение выпрямленного постоянного напряжения на детекторе (на входе ФНЧ) позволяет определять интенсивность спектральных линий без каких-либо предварительных калибровок.

Широкополосные спектроскопические сигналы (0,1–12 МГц) с выхода предустановителя поступают на вход быстродействующего 10-разрядного АЦП AD-9050 (Analog Devices). Данные с АЦП подаются на быстродействующий цифровой накопитель, который производит суммирование и усреднение в реальном времени спектральных сигналов. Частота дискретизации АЦП и цифрового накопителя составляет 25 МГц. Накопитель суммирует каждые 64 сигнала и передаёт данные в компьютер, где усреднение может быть продолжено. Когерентное накопление сигналов позволяет повысить отношение сигнал/шум и, следовательно, чувствительность спектроскопических измерений.

Управление и контроль основных узлов спектрометра, а также обработку спектроскопических сигналов осуществляют встроенный компьютерный модуль. Обмен данными между компьютером и узлами спектрометра производится по ISA-шине (ISA — Industrial Standard Architecture) через соответствующие контроллеры.

Использование субТГц- и ТГц-спектроскопии на основе эффекта быстрого прохождения частоты излучения через линию молекулярного резонанса позволяет получить высокую чувствительность и широкую спект-

роскопическую информацию при аналитических исследованиях многокомпонентных газовых смесей, спектральных исследованиях в молекулярных пучках, исследованиях быстропротекающих процессов.

2.4. Двухканальный спектрометр

Для одновременного изучения динамики концентраций двух компонентов многокомпонентной газовой смеси была предложена концепция ТГц-спектрометра с двумя независимыми источниками излучения (на основе ЛОВ диапазона 118–178 ГГц) и единым приёмным блоком и блоком обработки сигналов (рис. 6). Оба источника работают в режиме фазовой манипуляции, излучение от первого и второго синтезаторов подаётся в измерительную ячейку поочерёдно с разделением переключений фазы во времени, достаточным для затухания сигнала от переходных процессов в газе после воздействия предыдущего импульса [29].

Реализованы два варианта спектрометра. В первом используются два идентичных источника излучения на ЛОВ в диапазоне 118–178 ГГц. В одном из каналов установлен утроитель частоты, работающий в диапазоне 330–390 ГГц. Оба источника представляют собой два независимых синтезатора частоты на ЛОВ с системой ФАПЧ по сигналу опорного синтезатора. Опорный синтезатор диапазона 8–15 ГГц обеспечивает спектральную чистоту и перестройку частоты.

Синтезаторы управляются через управляющую шину I2C. Промежуточная частота (ПЧ) между частотой гармоник опорного синтезатора и частотой ЛОВ подаётся в систему ФАПЧ. На другой вход блока ФАПЧ непосредственно поступает сигнал от цифрового синтезатора частоты (ЦСЧ) в диапазоне частот 110–130 МГц, который обеспечивает тонкую перестройку частоты. ЦСЧ управляется через параллельную шину для улучшения процесса загрузки новой частоты. Фазовая манипуляция запускается синхроимпульсами СИ-1 и СИ-2 для ЛОВ-1 и ЛОВ-2 соответственно. Частота ЛОВ перестраивается

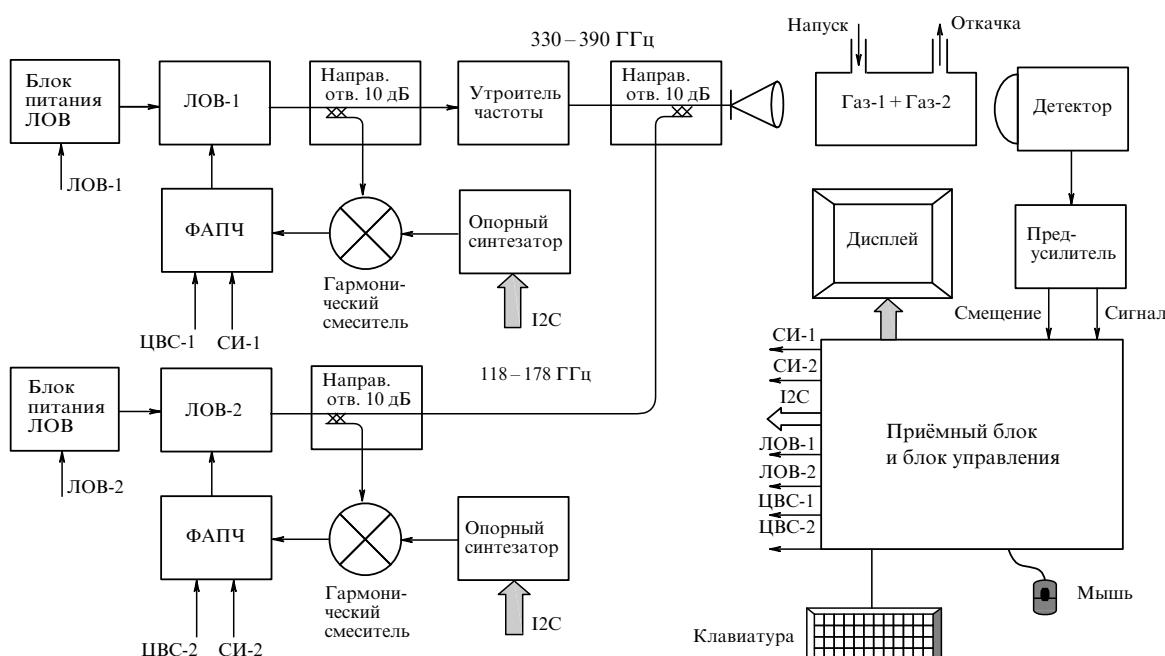


Рис. 6. Структурная схема двухканального спектрометра ТГц-частотного диапазона.

с помощью изменения напряжения на замедляющей системе ЛОВ. Блоки питания ЛОВ управляются через ЦАП контроллера. Сигналы от обоих источников суммируются в направленном ответвителе (10 дБ) и подаются в рупорную антенну через фокусирующую линзу. Направленность антенны больше чем 35 дБ. Сигнал от второго источника излучения 118–178 ГГц ослабляется в направленном ответвителе на 10 дБ. При выходной мощности ЛОВ больше 20 мВт выходная мощность сигнала с направленного ответвителя составляет 2–3 мВт; этого достаточно, чтобы возбудить молекулы газа.

Суммарный сигнал от источников с фазовой манипуляцией излучения проходит через кварцевую ячейку длиной 1 м на широкополосный детектор. Детектор выполнен на основе назкобарьерного диода с барьером Шоттки и имеет высокую чувствительность 500–2500 В Вт⁻¹ и широкий частотный диапазон 100–1200 ГГц. Полусферическая кристаллическая силиконовая линза обеспечивает согласование детектора с принимаемым излучением.

Измерения проводятся при постоянной откачке исследуемой газовой смеси. Выходной сигнал детектора содержит информацию о мощности исходного излучения через смещение и информацию о поглощении излучения молекулами газа в форме широкополосного видеосигнала. Общий сигнал делится фильтрами и усиливается предусилителем. После предусилителя выходные сигналы поступают на входы приёмника, которые являются входом быстрого АЦП для видеосигнала и медленного АЦП для смещения. Цифровые сигналы усредняются в цифровом накопителе и затем подаются на компьютер для обработки и хранения.

Приёмный блок представляет собой компьютерный блок, выполненный в виде вставляемого экранированного модуля стандарта "евромеханика". Внутри модуля имеются две платы:

- контроллер связи с установленным на нём компьютерным модулем PCM-3362 фирмы ADVANTECH (КНР).
- монтажная плата с установленным на ней винчестером объёмом 250 Гб. На передней панели модуля находятся разъёмы для связи с периферийными устройствами: VGA, PS/2 ETH (Ethernet), USB — 2 шт.

Применяемый в спектроанализаторе компьютер PCM-3362 изготовлен в конструктиве PC/104. Размеры печатной платы PC/104 чуть более 90 × 90 мм. Плату таких габаритов очень удобно встраивать в евроконструктив (высота печатной платы евроконструктива составляет 100 мм).

Одноплатный компьютер PCM-3362 предназначен для управления блоками спектроанализатора и обработки результатов измерений, которые поступают по внутренней шине спектроанализатора из приёмного блока через контроллер связи в спектроанализатор.

В спектрометре возможно временное разделение сигналов от различных линий поглощения газов. Период регистрации сигналов T для двух линий поглощения газов составляет 4 мкс. Механизм временного разделения позволяет проводить одновременное детектирование до восьми газов ($T = 16$ мкс), обеспечиваемое необходимыми для этого восемью источниками излучения. Видеосигнал от возбуждённой с помощью ФМ-сигнала линии поглощения затухает экспоненциально. Время T выбрано таким образом, чтобы сигнал от первой линии поглощения полностью затухал к моменту появления сигнала от второй линии поглощения.

Двухканальный спектрометр может работать в широкополосном режиме, сканируя два частотных диапазона одновременно, а также в режиме записи временной динамики сигнала на частоте, соответствующей аналитической линии поглощения газа.

В спектрометре реализована возможность комбинированного режима, т.е. программа имеет два графических окна: одно окно показывает временную зависимость коэффициента поглощения первого газа, в то же время во втором окне можно отображать спектр поглощения в режиме сканирования.

Значения напряжений на детекторе и коэффициентов поглощения на определённой частоте указываются в окне программы.

2.5. Спектрометр терагерцевого диапазона на квантово-каскадном лазере

Структурные схемы различных вариантов ТГц-спектрометров высокого разрешения на основе квантово-каскадного лазера представлены на рис. 7, 8. Реализация спектрометров на таких источниках, как ККЛ, позволяет проводить спектроскопические измерения в диапазоне выше 1 ТГц, где можно регистрировать не только вращательные, но и низколежащие колебательные линии поглощения. Для создания нестационарного ТГц-спектрометра высокого разрешения необходимы одномодовые ТГц-ККЛ с максимально высокими рабочими температурами (в настоящее время ТГц-ККЛ работают при гелиевых температурах) и мощностью несколько десят-



Рис. 7. Структурная схема спектрометра ТГц-частотного диапазона на основе ККЛ и НЕВ с системой ФАПЧ ККЛ.

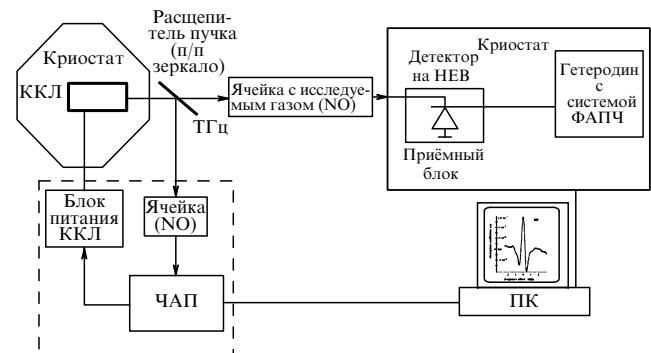


Рис. 8. Структурная схема спектрометра ТГц-частотного диапазона на основе ККЛ и НЕВ со стабилизацией частоты ККЛ по линии поглощения газа. ЧАП — частотная автоподстройка.

ков милливатт, с улучшенной направленностью и структурой. Важной целью в разработке прецизионного источника излучения на основе ККЛ является создание системы фазовой автоподстройки частоты (см. рис. 7). Успешный вариант создания системы ФАПЧ ККЛ (ККЛ с частотой 3,4 ТГц с распределённой обратной связью 3-го порядка работал в одномодовом режиме) представлен в [30]. Основными компонентами цепи ФАПЧ являются блок фазового детектора, блок частотного детектора и блок управления. ККЛ помещён в гелиевый криостат с окном из высокоплотного полиэтилена толщиной 1,2 мм. ТГц-излучение ККЛ направляется в гармонический смеситель, расположенный вне криостата, через две линзы из высокоплотного полиэтилена, которые используются в стандартной телескопической конфигурации для фокусировки ТГц-излучения в рупоре гармонического смесителя. Эксперимент по ФАПЧ ККЛ с частотой 3,4 ТГц проводился с использованием электроники, работающей при комнатной температуре. С использованием гармонического смесителя на КПСР, охлаждаемого до температуры 10 К, была разработана и реализована система ФАПЧ (ККЛ на частоте 4,7 ТГц с распределённой обратной связью 3-го порядка с низкой потребляемой мощностью (0,5 мВт) и мощностью излучения около 0,25 мВт) [31]. ККЛ и гармонический смеситель на КПСР размещались рядом в гелиевом криостате.

Для управления излучением ККЛ требуется также система быстрой частотной модуляции, связанная с системой ФАПЧ. Источник ТГц-излучения на основе ККЛ, используемый для возбуждения молекул, также может быть использован как гетеродин, для чего необходима разработка малошумящего широкополосного смесителя и его интеграция с ККЛ.

В другом варианте источника излучения ТГц-диапазона в прототипе спектрометра ТГц-частотного диапазона предлагается использовать ККЛ с системой стабилизации частоты, выполненной по линии поглощения газа (воды, NO) (см. рис. 8).

Излучение ККЛ с частотной модуляцией проходит через опорную ячейку с газом и падает на детектор на основе сверхрешётки. На резонансной кривой частотно-модулированный (ЧМ) сигнал преобразуется в амплитудно-модулированный (АМ), фаза которого зависит от взаимного расположения частоты излучения и частоты линии поглощения. Требования к частоте модуляции и к девиации частоты при реализации данного подхода к стабилизации частоты таковы, что они должны быть со-поставимы с шириной используемой опорной линии поглощения газа при давлении, соответствующем рабочему давлению в ячейке для реализации нестационарного метода спектроскопии. Частоту модуляции обеспечивает генератор модулированного сигнала, а девиацию — устройство регулировки амплитуды и фазы модулированного сигнала. Регулировка фазы должна перекрывать диапазон 0°–180°. На выходе ФД появляется сигнал, полярность и амплитуда которого зависят от взаимного расположения частоты излучения и частоты линии поглощения. Далее этот сигнал через ФНЧ и сумматор поступает на питание ККЛ и перестраивает его частоту в нужную сторону.

Детектирование осуществляется с помощью гетеродинного приёмника, реализованного на основе болометра на горячих электронах (HEB), в качестве гетеро-

дина используется синтезатор частот на основе ЛОВ диапазона 118–178 ГГц и умножитель частоты на основе полупроводниковых сверхрешёток, причём умножитель помещён в криостат. Затем происходит последующая обработка данных на компьютере. Ключевая проблема отладки такого спектрометра заключается в оптимизации рабочих параметров входящих в спектрометры блоков и устройств.

2.6. Терагерцевый спектрометр

на основе эффекта фазово-диффузионного поля

Стochasticные поля могут играть "конструктивную" роль в их взаимодействии с квантовыми системами. Был разработан и реализован спектрометр на основе эффекта фазово-диффузионного поля (ФДП) в ТГц-диапазоне, вызывающего макроскопическую поляризацию в исследуемом газе (рис. 9) [32]. Для создания такого спектрометра не требуется использования опорного генератора, а также создания систем модуляции и стабилизации источника излучения, так как источником является генератор шума на основе сверхпроводниковых структур. Сканирование частотного диапазона ограничивается шириной полосы шума источника.

Разработанный источник излучения, который применялся в данном эксперименте, представлял собой "генератор", реализованный с использованием последовательности внутренних джозефсоновских контактов на основе структур Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (BiSCCO). Внутренний джозефсоновский контакт формировался в ячейке BiSCCO-структуре, со слоями CuO₂, которые являлись сверхпроводящими электродами, и слоями BiO и SrO, создающими барьерный слой [33]. Кристалл толщиной 1 мкм содержал около 670 внутренних джозефсоновских контактов. В 2007 г. сообщалось, что такие наборы (стеки) могут излучать когерентное излучение на частотах выше 0,85 ТГц с непосредственно детектируемой мощностью около 10 нВт [34]. Стек внутренних джозефсоновских контактов, используемый в ТГц-экспериментах, был создан из слаболегированного BiSCCO-кристалла, выращенного с использованием метода плавающей зоны [34]. Некоторые важные этапы процесса представлены ниже. Слой золота толщиной 200 нм осаждался на поверхность скола единичного BiSCCO-кристалла, который фиксировался на кремниевой подложке эпоксидной смолой. Затем на меза-структуре прямоугольной формы толщиной 1,1 мкм с размерами 350 × 70 мкм вытравливался обра-

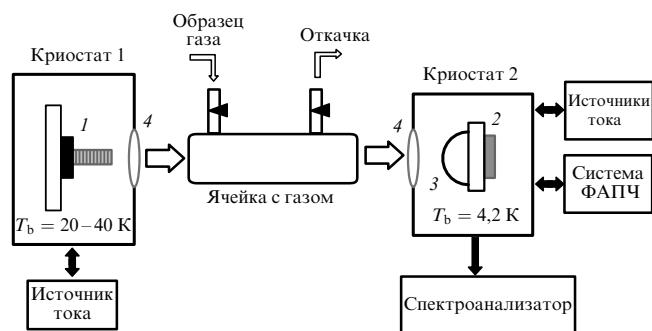


Рис. 9. Структурная схема спектрометра на ФДП: 1 — осциллятор на основе меза-структуры BiSCCO, 2 — сверхпроводящий интегральный приёмник, смонтированный на кремниевой линзе 3, 4 — майлевые входное и выходное окна криостатов.

зец с использованием фотолитографии и реактивного травления с ионами аргона (Argon ion milling). На следующем шаге образец фиксировался эпоксидной смолой на второй подложке из MgO и затем перемещался на подложку MgO скальванием с его покрытой золотом нижней поверхности. Свежесколотая поверхность была непосредственно покрыта золотым слоем толщиной 100 нм. В итоге область фоторезиста площадью 300×210 мкм вытравливалась по шаблону с использованием фотолитографии. В результате была получена мезаструктура толщиной 1,1 мкм с поперечными размерами 300×70 мкм, имеющая контакты с верхним и нижним золотыми слоями [35].

Для проведения спектральных измерений высокого разрешения был применён сверхпроводящий интегральный приёмник (СИП) [36, 37]. СИП [36] состоит из выполненных на одном чипе малошумящего СИС-смесителя (СИС — сверхпроводник — изолятор — сверхпроводник) с квазиоптической антенной, сверхпроводникового генератора гетеродина и второго гармонического СИС-смесителя (ГС) для фазовой автоподстройки сверхпроводникового генератора гетеродина. Все компоненты микроприемника СИП выполнены с использованием высококачественного тройного слоя на основе Nb в одном чипе на кремниевой подложке. Чип приёмника расположен на плоской поверхности силиконовой линзы, формирующей интегральную линзовую антенну. Непрерывная перестройка фазово-автоподстроенного гетеродина реализуется на всех частотах в диапазоне 300–750 ГГц. Выходная мощность сверхпроводникового генератора гетеродина достаточна для накачки связанного СИС-смесителя в широком диапазоне частот и может подстраиваться электронным образом. Измеренная ширина линии свободно генерирующего сверхпроводникового генератора гетеродина находится между 0,3 и 5 МГц. В результате оптимизации приёмника измеренная шумовая температура в двух боковых каналах была ниже 100 К, т.е. около $4 hf/k_B$; диапазон промежуточных частот равен 4–8 ГГц и спектральное разрешение менее 1 МГц [37]. Эти параметры дают возможность разработки интегрального приёмника диапазона 450–650 ГГц для различных приложений [37–39]. Для проведения измерений линии аммиака (572 ГГц) частота СИП была фазово-автоподстроена на 566 ГГц, промежуточная частота составляла около 6,5 ГГц.

Высокая чувствительность и спектральное разрешение дают возможность использовать созданные спектрометры для многих приложений: медицина и биология, hi-tech и системы безопасности. При этом можно проводить комбинированные спектроскопические исследования. Так, при анализе многокомпонентной газовой смеси неизвестного состава можно использовать спектрометр с быстрым свипированием частоты, который осуществляет регистрацию всех линий поглощения веществ во всём рабочем диапазоне за время порядка нескольких секунд. Следующим этапом является применение спектрометра с фазовой манипуляцией в двух рабочих режимах: сначала проводится сканирование по частоте в выбранном частотном диапазоне для верификации данных, полученных спектрометром с быстрым свипированием, и идентификации линий поглощения, затем можно изучать динамику коэффициента поглощения конкретного вещества на частоте резонансной линии поглощения. Ещё больше возможностей открывается при ис-

пользовании двухканального спектрометра, позволяющего комбинировать режимы регистрации спектра, детектировать одновременно два вещества и отслеживать их динамику в смеси. На основе полученных данных можно применять в качестве сенсора под конкретные газы ТГц-спектрометр на полупроводниковых элементах. Продвижение вверх по частотному диапазону обеспечивают спектрометр на эффекте фазо-диффузационного поля и спектрометр на квантово-каскадных лазерах.

3. Применения спектрометров на нестационарных эффектах

Среди многообразия аналитических задач, которые может решать ТГц-спектроскопия высокого разрешения, следует упомянуть такие фундаментальные задачи, как измерения резонансной частоты и интенсивности линий поглощения вещества, определение вращательных констант, компонент дипольного момента, коэффициентов самоширокения и уширения линий поглощения веществ, идентификация и исследование конформеров и изотопов, изучение структуры молекулярных комплексов. Особое место занимает химия межзвездной среды, которая изучает, прежде всего, внутренние области газопылевых молекулярных облаков, где создаются условия для формирования и существования сложных молекул.

Исследование межзвездной среды осуществляется телескопами, работающими в микроволновом, субТГц- и ТГц-диапазонах: ALMA, Herschel, SOFIA, APEX и т.д. В настоящее время в лабораторных условиях проводятся измерения и предварительные оценки спектров как простых астрофизических молекул, например H₂S [40] и HD [41], так и сложных, таких как металлические ацетилениды [42] и органические изоцианиды [43]. В первую очередь интерес представляют газы, широко распространённые в областях формирования звёзд. Другой категорией межзвездных газов, представляющей большой интерес, являются молекулы, важные для пребиотической химии, которые могут позволить приблизиться к открытию начала жизни на Земле [44, 45].

Широкое распространение получило применение ТГц-спектроскопии высокого разрешения для решения задач биологии и медицины. Исследование биологических и биологически активных молекул в газовой фазе обеспечивает информацию об их исходной структуре, которая не подвергается влиянию окружающей среды и, таким образом, даёт возможность обнаружения внутримолекулярных факторов, управляющих молекулярными свойствами и структурно-функциональными соотношениями. В последнее время бурно развивается неинвазивная медицинская диагностика на основе анализа выдыхаемого воздуха, позволяющая по наличию тех или иных маркеров в образце выдоха пациента диагностировать заболевание и контролировать ход лечения. Разработаны методики диагностики некоторых социально значимых заболеваний (диабет, онкологические и гастроэнтерологические заболевания) [46, 47]. Исследования показали повышенное содержание ацетона (рис. 10), этилового и метилового спирта в выдохе пациентов с диабетом по сравнению со здоровыми людьми. Кроме того, выявлена динамика изменения концентрации ацетона до и после приёма лекарств. При этом было отмечено незначительное изменение концентрации спиртов в выдохе [48].

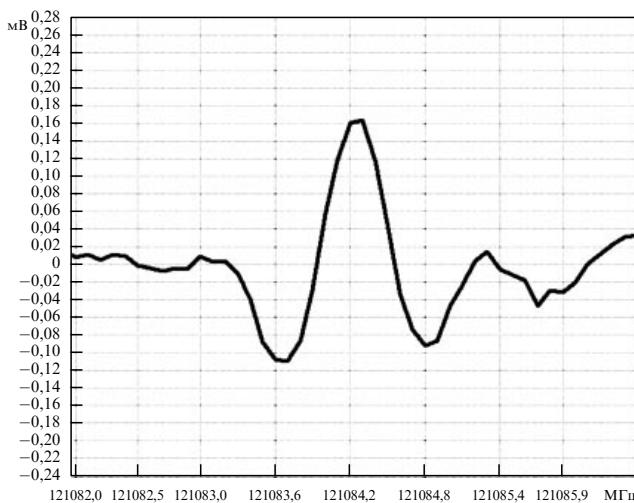


Рис. 10. Запись линии поглощения ацетона в образце выдоха пациента с диабетом второго типа.

В клинических условиях были проанализированы образцы выдыхаемого воздуха условно здоровых некурящих добровольцев и онкологических больных (лимфома Ходжкина, центральный эндобронхиальный рак лёгкого) до и после лучевой терапии. Результаты измерений представлены в таблице. Отмечена низкая концентрация NO в выдыхаемом воздухе у здоровых лиц и рост концентрации данного вещества у онкологических больных. Измерение концентрации NO проводилось не с целью диагностики рака лёгкого, а с целью изучения динамики его содержания в выдыхаемом воздухе до и после сеанса

Таблица. Концентрация NO в выдыхаемом воздухе условно здоровых добровольцев и онкологических пациентов

№	Концентрация NO до проведения лучевой терапии, об. %	Концентрация NO после проведения лучевой терапии, об. %
Условно здоровые добровольцы		
1	0,00717 ± 0,00036	
2	0,00538 ± 0,00027	
3	0,00747 ± 0,00037	
4	0,00329 ± 0,00017	
5	0,00327 ± 0,00016	
Лимфома Ходжкина, II стадия		
1	0,012 ± 0,0006	0,022 ± 0,0011
2	0,0149 ± 0,00075	0,0254 ± 0,0013
Центральный эндобронхиальный рак лёгкого, III стадия		
1	0,018 ± 0,0009	0,075 ± 0,00375
2	0,015 ± 0,00075	0,034 ± 0,0017
3	0,0179 ± 0,0009	0,0747 ± 0,00374
4	0,0149 ± 0,00075	0,0335 ± 0,00168
5	0,0254 ± 0,0013	0,0508 ± 0,00254
Центральный эндобронхиальный рак лёгкого, IV стадия		
1	0,12 ± 0,006	0,224 ± 0,0112

лучевой терапии у больных, которым проводилось облучение зоны средостения и лёгочной ткани по поводу различных онкологических заболеваний (рак лёгкого, лимфома Ходжкина). Полученные данные показали существенное (в 2–5 раз) возрастание содержания NO непосредственно после облучения, что подтвердило гипотезу о роли данного соединения в развитии радиационно-индукционного повреждения биологических тканей [46].

Проведённые с использованием разработанных спектрометров эксперименты по обнаружению в пробах выдыхаемого воздуха пациентов с диабетом ацетона, метанола, этанола и сероводорода показали перспективность исследований в поисках наборов метаболитов-маркеров в выдыхаемом воздухе и парах биологических жидкостей, однозначно характеризующих наличие диабета [49].

Совместно с Национальным медицинским исследовательским центром им. В.А. Алмазова (Санкт-Петербург, Россия) было проведено экспериментальное исследование образцов выдыхаемого воздуха и паров мочи с помощью нестационарного ТГц-спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего на газ излучения, с источником излучения на основе ЛОВ (ЛОВ-86, 118–178 ГГц). Экспериментальный стенд на основе ТГц-нестационарного спектрометра, использованный для измерения концентрации ацетона в образцах выдыхаемого воздуха и мочи, представлен на рис. 11. Напуск паров исследуемого вещества в измерительный объём осуществлялся за счёт присоединения ёмкости с веществом к спектрометру через игольчатый натекатель и постоянной откачки газа из газовой ячейки с помощью вакуумного насоса. Рабочее давление газов составляло 10^{-2} мбар.

В результате исследования в спектральном составе образцов были обнаружены линии-маркеры, характерные для диабета 2-го типа (ацетон, этанол, метанол).

Для исследования газового состава паров жидкости проводились измерения вращательных спектров веществ в диапазоне 118–178 ГГц. Прибор работал в двух режимах:

1. Режим сканирования по частоте с возможностью выбора частотного диапазона, шага по частоте и накопления сигнала. При этом прописывался спектр, содержащий линии вращательных спектров веществ, входящих в образец паров мочи.

2. Режим накопления полезного сигнала на резонансной частоте вращательного спектра линии-маркера (на-



Рис. 11. Экспериментальный стенд на основе ТГц-нестационарного спектрометра, использованный для измерения концентрации ацетона в образцах выдыхаемого воздуха и мочи.

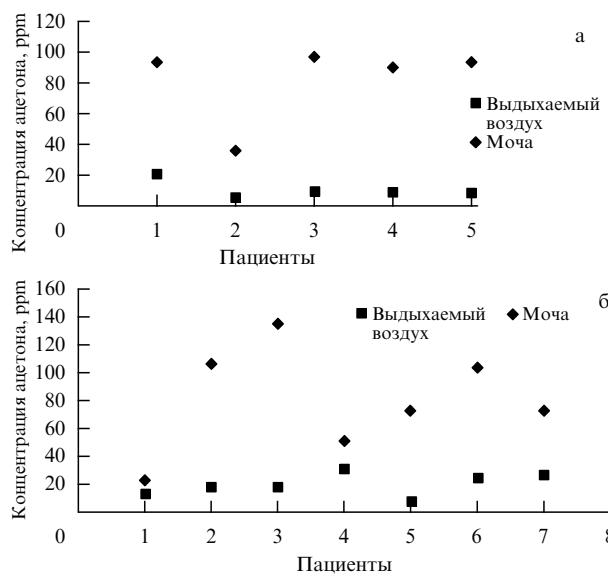


Рис. 12. Одновременные измерения концентрации ацетона в образцах выдыхаемого воздуха и мочи на частотах 151646,597 МГц (а) и 150534,629 МГц (б).

пример, ацетона). Накопление и усреднение сигнала по времени позволяло получить величину интенсивности линий-маркера с высокой точностью.

Результаты одновременных измерений концентрации ацетона в образцах выдыхаемого воздуха и парах мочи больных диабетом приведены на рис. 12.

Проведённые измерения содержания ацетона в образцах выдыхаемого воздуха и мочи продемонстрировали перспективность применения метода ТГц-спектроскопии для медицинской диагностики, в частности диабета. Проведение в клинических условиях исследования состава выдыхаемого воздуха и мочи у больных диабетом 2-го типа поможет в поиске комбинаций молекул-маркеров, характеризующих состояние пациента.

Высокое спектральное разрешение ТГц-спектрометров и точная информация о частотах линий поглощения обеспечивают достоверное детектирование газов в атмосферном воздухе. Применение спектроскопических методов в атмосферной химии включает в себя детектирование и мониторинг состава атмосферного воздуха, поллютантов и компонентов взрывчатых веществ и химического оружия. В рамках Европейской программы TELIS (TErahertz and submillimeter LImb Sounder) был разработан и запущен на аэростате переносной спектрометр, который измерял профили некоторых газов в следовых концентрациях (H_2O^{18} , HDO , BrO , ClO , O_3 , HCl) в стратосфере [50]. Измерены спектральные характеристики атмосферных поллютантов [51]. Особое внимание уделяется разработке чувствительных приборов для детектирования и анализа токсичных веществ, компонентов химического оружия и взрывчатых веществ [52]. Исследованы спектры общексидовитых веществ и компонентов химического оружия (зоман, зарин, люизит), а также продуктов их естественного разложения и основных примесей (рис. 13) [53, 54].

С использованием ТГц-спектрометра высокого разрешения проведены исследования спектров поглощения паров и продуктов естественного и термического разложения взрывчатых веществ, таких как нитрат аммония,

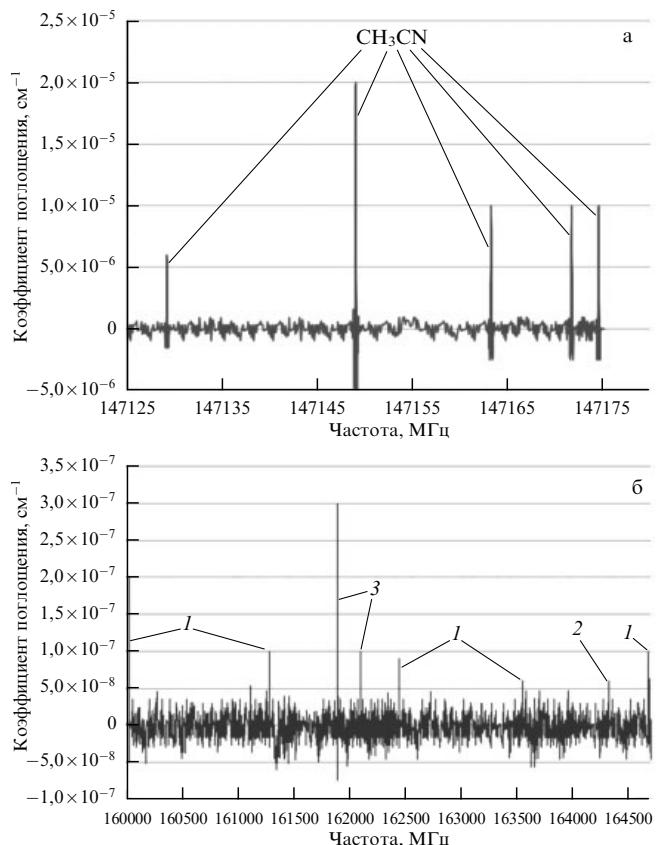


Рис. 13. Участки субТГц-спектра продуктов разложения люизита: (а) в диапазоне 147,125–147,175 ГГц, (б) в диапазоне 160–164,5 ГГц, где 1 — 2-хлорвиниларсенит, 2 — β -хлорвинилмалоновая кислота, 3 — пропионитрил.

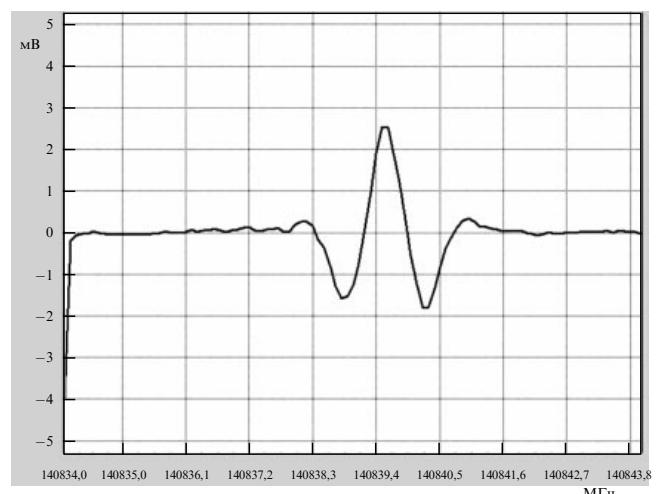


Рис. 14. Запись линии поглощения формальдегида — одного из продуктов термического разложения октогена.

октоген, гексоген, тринитротолуол, пентаэритриттетранитрат, выявлены потенциальные вещества-маркеры для дистанционного обнаружения их в атмосфере (рис. 14–16), изучена кинетика процессов термолиза этих веществ [55–58].

Идентифицированы линии ацетона (140264,2 МГц) и диэтилового эфира (140273,2 МГц). Линия 140251,6 МГц пока осталась неидентифицированной.

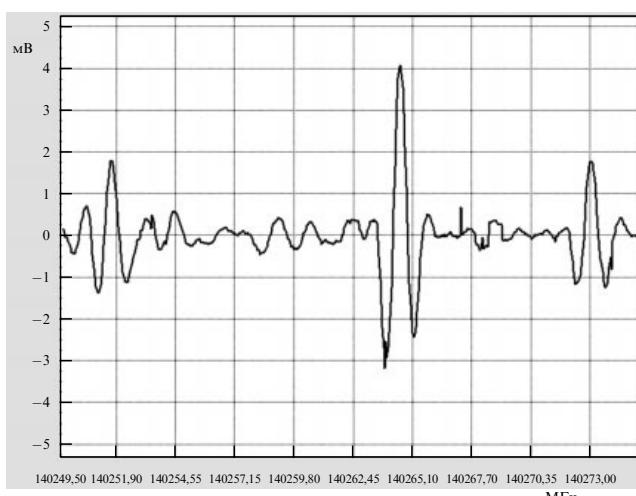


Рис. 15. Запись участка спектра поглощения продуктов термического разложения пентаэритртетранитрата.

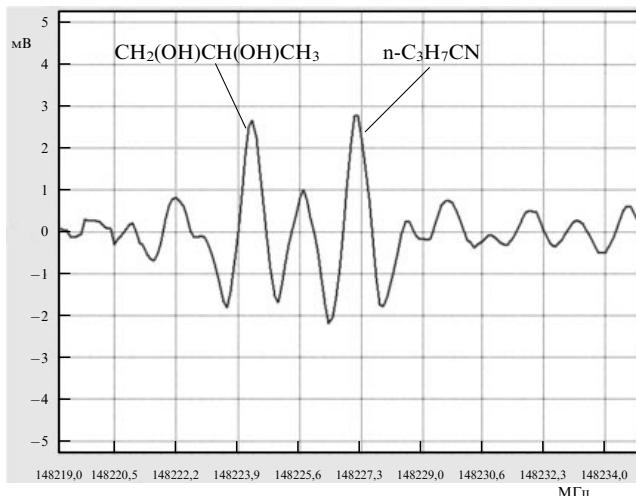


Рис. 16. Запись участка спектра поглощения продуктов термического разложения гексогена.

4. Заключение

Представлен обзор разработанных газовых спектрометров субтГц- и ТГц-частотных диапазонов, демонстрирующих такие их преимущества, как высокая чувствительность и разрешающая способность, реализуемые одновременно.

Показаны преимущества использования методов спектроскопии высокого разрешения ТГц-диапазона для аналитических приложений. Например, в аналитической химии — это получение количественной информации о молекулярной структуре и сильных линиях поглощения, детектирование конформеров и изотопов. ТГц-спектроскопия высокого разрешения играет важную роль в исследовании молекулярной динамики, изучении кластеров. Данный подход используется для идентификации молекул в астрономических наблюдениях. Возникновение биологических приложений способствует пониманию структурно-функциональных отношений, важных для биохимии. Более того, такой подход является неразрушающим для исследуемого газового образца.

Широкие перспективы открываются при решении таких задач, как детектирование следовых концентраций газов в многокомпонентных смесях, например, обнаружение примесей в высокочистых веществах, паров взрывчатых веществ при дистанционном обнаружении и т.д. Однако, кроме высокого разрешения, требуется высокая чувствительность (на уровне ppb или даже ppt). Общая стратегия развития спектроскопических методов в данном направлении — это применение высокочувствительных приёмников, использование преконцентрирования, а также многоходовых газовых ячеек.

Чувствительность и достоверность спектрального анализа может быть улучшена за счёт комбинирования методов ТГц- и ИК-спектроскопии. Использование достижений современной полупроводниковой электроники позволяет создать комбинированный спектрометр с источниками излучения ИК- и ТГц-диапазонов на основе квантовых каскадных лазеров и полупроводниковых nanoструктур, который может быть использован для обнаружения линий поглощения исследуемого вещества в двух частотных диапазонах, обеспечивая тем самым высокую достоверность анализа.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме 0035-2019-0025 и при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-42-520050p_a, 17-00-00184 КОМФИ, 18-52-16017 НЦНИЛ_a).

Список литературы

- He Z et al. *Proc. SPIE* **6840** 684004 (2008)
- Madey J M J J. *Appl. Phys.* **42** 1906 (1971)
- Belkin M A et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 201101 (2008)
- Vaks V J. *Infrared Millim. Terahz. Waves* **33** 43 (2012)
- Neumaier P F-X et al. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **4** 469 (2014)
- Liu H et al., in *Proc. of the 10th UK-Europe-China Workshop on Millimetre Waves and Terahertz Technologies, 2017, UCMMT* (Liverpool: IEEE, 2017) p. 1
- Mehdi I et al. *Proc. IEEE* **105** 990 (2017)
- Feng H et al., in *IEEE MTT-S Intern. Microwave Workshop Series on Advanced Material, 2016 and Proc. for RF and THz Applications, IMWS-AMP* (Chengdu: IEEE, 2016) p. 1
- Cojocari O et al., in *Infrared and Millimeter Waves, Conf. Digest of the 2004 Joint 29th Intern. Conf. on 2004 and 12th Intern. Conf. on Terahertz Electronics* (Karlsruhe: IEEE, 2004) p. 317
- Siles J V et al., in *42nd Intern. Conf. on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2017, IRMMW-THz* (Cancun: IEEE, 2017) p. 1
- Hossain M et al., in *46th European Microwave Conf., 2016, EuMC* (London: IEEE, 2016) p. 485
- Hossain M et al., in *IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp., 2016, IMS* (San Francisco, CA: IEEE, 2016) p. 1
- Hossain M et al., in *IEEE MTT-S Intern. Microwave Symposium, 2015* (Phoenix, AZ: IEEE, 2015) p. 1
- Tanoto H et al. *Sci. Rep.* **3** 2824 (2013)
- Li L et al. *Electron. Lett.* **50** 309 (2014)
- Lu Q Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 051105 (2015)
- Villares G et al. *Nat. Commun.* **5** 5192 (2014)
- Razeghi M et al. *Opt. Express* **23** 8462 (2015)
- Vijayraghavan K et al. *Nat. Commun.* **4** 2021 (2013)
- Mittleman D M et al. *Appl. Phys. B* **67** 379 (1998)
- Bauer M et al. *Int. J. High Speed Electron. Syst.* **25** 1640013 (2016)
- Bauer M et al. *Opt. Express* **22** 19235 (2014)
- Ekkers J, Flygare W H *Rev. Sci. Instrum.* **47** 448 (1976)
- Balle T J, Flygare W H *Rev. Sci. Instrum.* **52** 33 (1981)
- McGurk J C, Schmalz T G, Flygare W H J. *Chem. Phys.* **60** 4181 (1974)
- Khodos V V, Ryndyk D A, Vaks V L *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **25** 203 (2004)

27. Brailovsky A B, Khodos V V, Vaks V L *Int. J. Infrared Millim. Waves* **20** 883 (1999)
28. Вакс В Л и др. *Изв. вузов. Радиофизика* **51** 545 (2008); Vaks V L et al. *Radiophys. Quantum Electron.* **51** 493 (2008)
29. Yablokov A A et al. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **5** 845 (2015)
30. Hayton D J et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 051115 (2013)
31. Khudchenko A V et al., in *Proc. of 39th Intern. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, IRMMW-THz, 2014* (Tucson, AZ: IEEE, 2014)
32. Sobakinskaya E et al. *J. Phys. D* **50** 035305 (2017)
33. Kleiner R et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 2394 (1992)
34. Ozyuzer L et al. *Science* **318** 1291 (2007)
35. Ji M et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 122602 (2014)
36. Koshelets V P et al. *Supercond. Sci. Technol.* **13** R53 (2000)
37. Koshelets V P et al. *Proc. SPIE* **7854** 78540J (2010)
38. de Lange G et al. *Supercond. Sci. Technol.* **23** 045016 (2010)
39. Kiselev O et al. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21** 612 (2011)
40. Cazzoli G, Puzzarini C *J. Mol. Spectrosc.* **298** 31 (2014)
41. Drouin B J et al. *J. Mol. Struct.* **1006** 2 (2011)
42. Cabezas C et al. *J. Mol. Spectrosc.* **278** 31 (2012)
43. Haykal I et al. *Astrophys. J.* **777** 120 (2013)
44. Møllendal H et al. *Astron. Astrophys.* **538** A51 (2012)
45. Puzzarini C et al. *Astrophys. J.* **792** 118 (2014)
46. Вакс В Л и др. *Оптический журнал.* **79** (2) 9 (2012); Vaks V L et al. *J. Opt. Technol.* **79** 66 (2012)
47. Vaks V L et al. *Proc. SPIE* **9934** 99340E (2016)
48. Вакс В Л и др. *Журн. радиоэлектроники* (1) 1 (2014)
49. Vaks V L et al. *Phys. Wave Phenom.* **22** 177 (2014)
50. Koshelets V P et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **486** 012026 (2014)
51. He C et al. *Proc. SPIE* **7854** 78542J (2010)
52. Bousquet R R et al. *IEEE Sensors J.* **5** 656 (2005)
53. Cuisset A et al. *AIP Conf. Proc.* **1214** 85 (2010)
54. Вакс В Л и др. *Оптика атмосферы и океана* **25** 659 (2012); Vaks V L et al. *Atmos. Ocean. Opt.* **26** 1 (2013)
55. Vaks V et al. "Sub-THz spectroscopy for security related gas detection", in *TeraMIR: Detection of Explosives and CBRN (Using Terahertz)* (NATO Science for Peace and Security Ser. B, Eds M F Pereira, O Shulika) (Dordrecht: Springer Science + Business Media, 2014) Ch. 24
56. Vaks V L et al. *Opt. Quantum Electron.* **49** 239 (2017)
57. Лукьяненко И А и др. *Физика горения и взрыва* **54** (5) 51 (2018); Lukyanenko I A et al. *Combust. Explos. Shock Waves* **54** 558 (2018)
58. Вакс В Л и др. *Изв. вузов. Радиофизика* **60** 839 (2017); Vaks V L et al. *Radiophys. Quantum Electron.* **60** 750 (2018)

High resolution terahertz spectroscopy for analytical applications

V.L. Vaks^(1,2,a), V.A. Anfertev⁽²⁾, V.Yu. Balakirev⁽²⁾, S.A. Basov⁽²⁾, E.G. Domracheva⁽²⁾, A.V. Illyuk⁽²⁾, P.V. Kupriyanov⁽³⁾, S.I. Pripolzin⁽²⁾, M.B. Chernyaeva^(1,2)

⁽¹⁾ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,

prosp. Gagarina 23, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation

⁽²⁾ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences,

ul. Ul'yanova 46, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation

⁽³⁾ Research and Production Corporation 'Istok' named after Shokin,
ul. Vokzal'naya 2a, 141190 Fryazino, Moscow region, Russian Federation

E-mail: ^(a) vax@ipmras.ru

The latest achievements in the area of terahertz spectrometers based on transient effects are presented. The potential to use these spectrometers in various applications demanding the content analysis of multicomponent gas mixtures simultaneously with a high sensitivity (at the ppb level) and resolving power is considered. The results obtained with the use of transient terahertz spectroscopy for medical diagnostics, security systems, etc. are shown.

Keywords: terahertz frequency range, high resolution spectroscopy, phase switching of radiation acting on gas, fast frequency sweep, multichannel spectroscopy method, multicomponent gas mixture, exhaled air, biological liquid vapors, medical diagnostics, vapors of high energy substances

PACS numbers: 07.57.Pt, 33.20.-t

Bibliography — 58 references

Received 16 May 2019, revised 10 July 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (7) 763–776 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (7) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038613>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.07.038613>