

УДК 535.343.4, 543.421/422

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ТГц СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

В. Л. Вакс, Е. Г. Домрачева, М. Б. Черняева

Институт физики микроструктур РАН,

603950, г. Нижний Новгород, ГСП-105

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2017 г.

Аннотация. Работа посвящена применению микроволновой и терагерцевой (ТГц) спектроскопии высокого разрешения для решения различных проблем аналитической химии, биологии, медицины, астрофизики, систем обеспечения безопасности и др. Описаны основные типы приборов для газовой ТГц спектроскопии высокого разрешения. Приведены некоторые экспериментальные результаты применения ТГц спектроскопии высокого разрешения для решения задач систем обеспечения безопасности и медицины. Особое внимание уделено повышению чувствительности ТГц спектрального анализа за счет комбинирования с квантовыми каскадными лазерами среднего ИК диапазона. Развитие полупроводниковых технологий позволит достичь высокого уровня производства источников излучения и детекторов для ТГц спектроскопии. Новым направлением может стать разработка миниатюрных и простых в использовании устройств на основе полупроводниковой электроники, представляющих собой комбинированные источники излучения разных диапазонов частот. В результате появится новый аналитический метод спектрального анализа для фундаментальных и прикладных исследований.

Ключевые слова: терагерцевая спектроскопия высокого разрешения, квантовый каскадный лазер, многокомпонентная газовая смесь, спектр поглощения.

Abstract. This paper is devoted to using high resolution microwave and terahertz spectroscopy for solving various problems of analytical chemistry, biology, medicine, astrophysics, safety etc. The main types of devices for high resolution terahertz

spectroscopy are described. Spectrometers with phase switching and fast frequency sweeping as well as radiation sources based on microwave generators with frequency multiplying, backward wave oscillator, quantum cascade lasers are presented. The two-channel THz spectrometer and combined subTHz-THz-IR spectrometer as a new analytical tool are proposed. Some experimental results of using the high resolution terahertz spectroscopy for various analytical applications are cited. The results of exhaled breath spectroscopic investigations for non-invasive medical diagnostics of diabetes and other diseases, as well as for monitoring the efficiency of radiotherapy on dynamics of NO concentration are presented. The results of studying the THz absorption spectra for gaseous phase of high energy substances and products of their natural and thermal decomposition have been presented. The decomposition products, being potential markers for detecting the high energy substances in atmosphere in real-time mode, have been revealed. The special consideration is given to improving the sensitivity of terahertz spectral analysis. The development of semiconductor technology will allow to achieve a high level for production of the radiation sources and detectors for terahertz spectroscopy. Developing the tiny and easy-to-use devices based on semiconductor electronics being combined radiation sources for different frequency ranges may be a new direction of devices design. This may result in a new analytical method of spectral analysis for fundamental and applied research.

Key words: high resolution terahertz spectroscopy, quantum cascade laser, multicomponent gas mixture, absorption spectrum.

1. Введение

Спектроскопия высокого разрешения микроволнового и терагерцевого (ТГц) 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 частотный 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 частотном диапазоне лежат низкочастотные колебательные переходы многих тяжелых 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 ее окружением. Таким образом, этот диапазон может быть использован для аналитических исследований легких и многоатомных молекул.

Эти и другие характеристики стимулировали широкое развитие ТГц спектроскопии во всем мире. В настоящее время наиболее широко используемые приборы основаны на квазиоптическом подходе [1]: фотопроводящие переключатели [2], облучаемые ультракороткими лазерными импульсами, и оптическая ректификация [3], использующая ультракороткие лазерные импульсы в нелинейных кристаллах. Квазиоптический подход обеспечивает спектральное разрешение около $0,1 \text{ см}^{-1}$ (3 ТГц) при нестабильности частоты. Для некоторых приложений, где 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.

Работа посвящена применению микроволновой и ТГц спектроскопии высокого разрешения для различных аналитических приложений. Описаны используемые экспериментальные установки. Особое внимание уделено направлениям развития спектроскопии высокого разрешения.

2. Методы и приборы ТГц спектроскопии высокого разрешения

Методы ТГц спектроскопии высокого разрешения происходят преимущественно из микроволновой физики. Первый микроволновый Фурье-спектрометр, который обеспечивал высокие чувствительность и разрешение был предложен Флайгером [4,5] и с того 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 свипируется через молекулярный резонанс за время, более короткое, чем времена релаксационных процессов [6]. Одной из первых статей, сообщающих об эксперименте с использованием быстрого прохождения, была [7], где 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 сотен кГц до нескольких МГц, поэтому ширина линии зондирующего излучения должна быть около кГц.

ТГц спектрометр высокого разрешения может быть реализован в режиме фазовой манипуляции [8]. 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 [9].

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 приемной части спектрометра. Для аппроксимации сигнала используется следующая формула [8]:

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

где U_0 – измеряемая величина выпрямленного на детекторе постоянного напряжения, которая пропорциональна мощности излучения P_0 при малых значениях мощности P_0 ($< 100 \mu\text{W}$). В случае относительно больших значениях постоянного выпрямленного напряжения используется корректирующий коэффициент $\alpha(U_0)$ ($\alpha = 1 \div 2$). $\Gamma = 1/T_2$ – полуширина спектральной линии (T_2 – время релаксации поляризации молекул газа) и γ – коэффициент поглощения. Γ и γ – спектроскопические параметры, определяемые в результате аппроксимации. Величина и форма этих сигналов используется 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 фазовой манипуляции должна быть по крайней мере на порядок меньше времен релаксации исследуемых молекул, типичные значения которых лежат в пределах $0,2 \div 2$ мкс.
3. Частота повторения процессов фазовой манипуляции должна быть в $3 \div 10$ раз меньше полуширины спектральной линии T_2^{-1} , где T_2 – время поперечной

релаксации.

4. Работа системы, обеспечивающей фазовую манипуляцию, 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.).

Функциональную схему спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего излучения (ФМС) можно условно разделить на 6 основных частей: источник излучения, включающий в себя блок фазовой автоподстройки частоты излучения (ФАПЧ) и модуляции; микроволновый синтезатор частоты, объединяющий блок микроволнового генератора, блок цифрового синтезатора частоты (ЦСЧ) и блок кварцевого генератора; измерительный тракт, состоящий из измерительной ячейки, измерителя давления и силовых цепей – насоса, двух электромагнитных клапанов и нагревателя; приемник спектроскопических сигналов, состоящий из детектора, предварительного усилителя и приемного блока спектрометра; устройство управления; источники питания (рис.1).

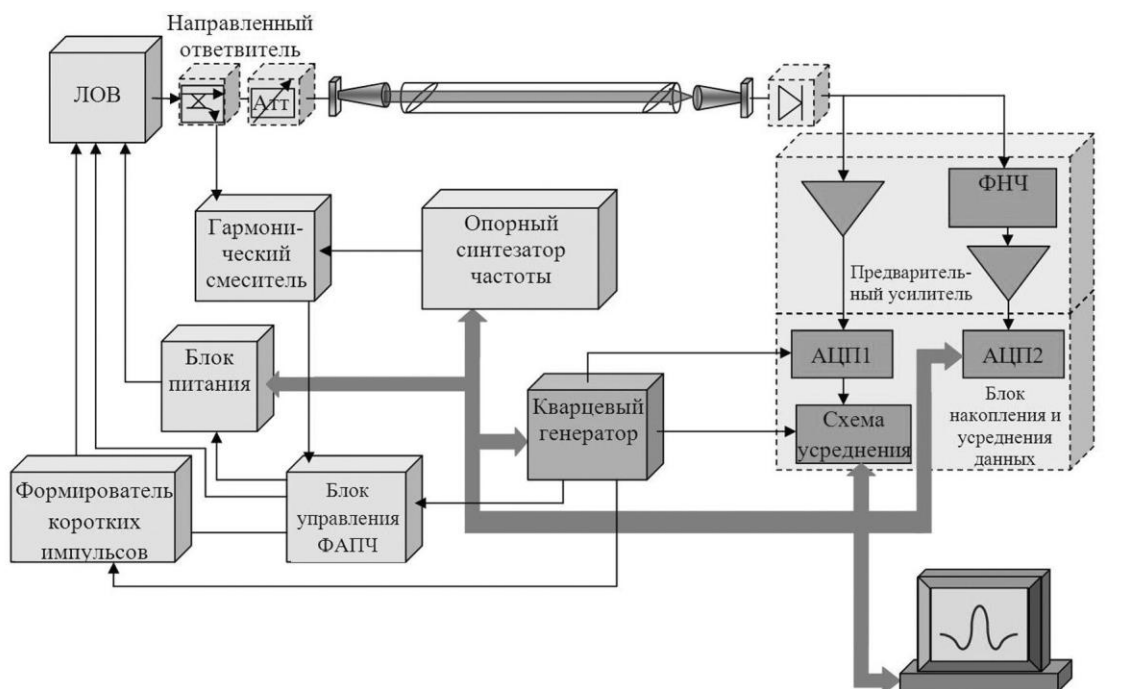


Рис. 1. Блок-схема ТГц спектрометра с фазовой манипуляцией

Другим подходом является режим быстрого свипирования [7]. Сигнал записывается в процессе быстрого прохождения по частоте. Через ячейку с исследуемым газом пропускают частотно-модулированное излучение и измеряют его на выходе ячейки, причем измерение осуществляют путем синхронного детектирования опорного сигнала, который задерживают на величину, соответствующую разности фаз между опорным сигналом и детектируемым излучением, равной $\frac{\pi}{2}$ при пропускании частотно-модулированного излучения через ячейку без исследуемого газа, а период частотной модуляции микроволнового излучения выбирают из соотношения $\tau \leq 1/\Delta\omega$, где $\Delta\omega$ - наибольшая из однородных ширин спектральных линий (рис.2). В качестве полезного сигнала используется нестационарный сигнал от исследуемой спектральной линии, что и обеспечивает при осуществлении синхронного детектирования исключение регистрации паразитного сигнала, являющегося стационарным сигналом.

В микроволновом диапазоне в экспериментах быстрого прохождения для создания быстрых чирпирующих микроволновых импульсов (с линейным свипированием по частоте и высокой воспроизводимостью), поляризующих молекулярный газ, используется генератор сигналов произвольной формы (AWG) [10]. Микроволновый синтезатор совместно с переключателем на *p-i-n* диоде производит электромагнитные импульсы для экспериментов переходного поглощения (излучения) [11].

Критерием быстрого свипирования является следующее условие:

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| \gg \Gamma^2, \quad (2)$$

где ω – частота излучения, а Γ – полуширина спектральной линии. Эта формула применима, когда длительность свипирования по частоте через линию поглощения должна быть много меньше, чем длительность сигнала свободно-затухающей поляризации Γ^{-1} .

В этом случае можно аппроксимировать амплитуду излучения, прошедшего через газ, биениями между сигналом распада свободно затухающей поляризации и входным излучением.

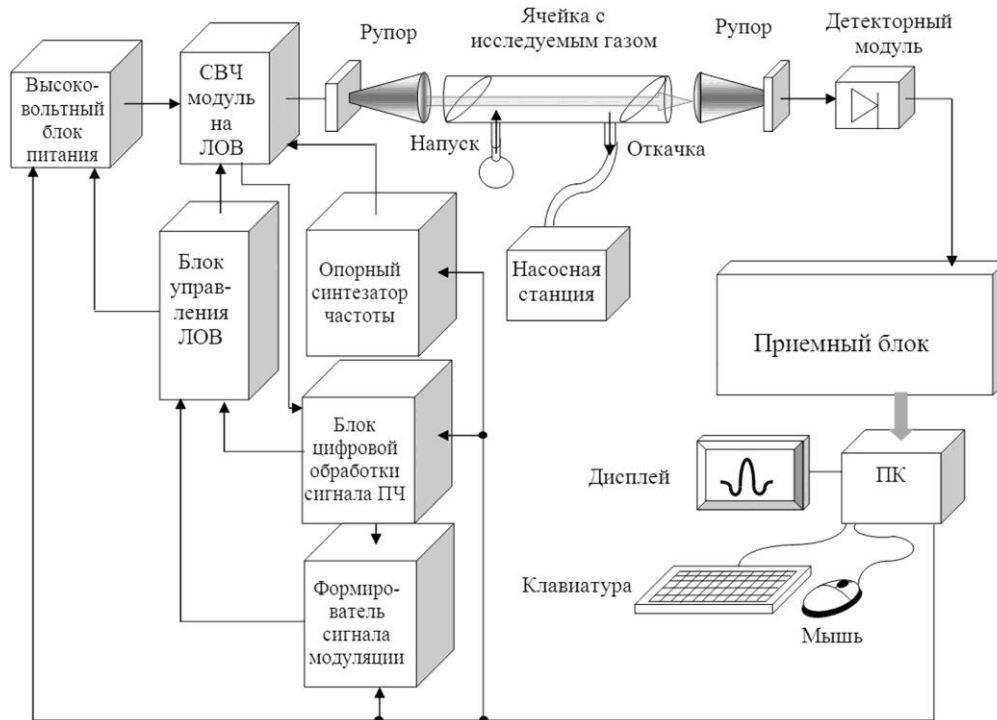


Рис. 2. Блок-схема ТГц спектрометра с быстрым свипированием частоты

Расширение применения методов спектроскопии высокого разрешения в ТГц диапазон проводилось, преимущественно, с использованием генераторов, на основе цепей усиления и умножения, управляемых микроволновыми источниками, например, генератором сигналов произвольной формы и генератором Ганна. В цепях умножения в субтерагерцовом (субТГц) диапазоне может достигаться уровень мощности порядка милливатт. Они коммерчески доступны [12] и работают во многих спектрометрах [13-17]. Другими источниками излучения, применяющимися в спектроскопии высокого разрешения, являются лампы обратной волны (ЛОВ), которые работают, в основном, в микроволновом и субТГц диапазонах [18]. Максимальная частота генерации составляет около 1,5 ТГц. К достоинствам ЛОВ для спектроскопии высокого разрешения относятся широкий диапазон перестройки и мощность до уровня милливатт. Являясь генератором, управляемым напряжением, ЛОВ

может применяться и для экспериментов быстрого прохождения, и для экспериментов переходного поглощения (излучения), что стимулирует применение источников излучения в различных спектрометрах [19-22]. Другой подход в развитии спектроскопии высокого разрешения основан на генерации разностной частоты с использованием смещения в фотосмесителе излучения двух оптических лазеров, работающих в непрерывном режиме [23]. Эти приборы обеспечивают генерацию излучения до 2,6 ТГц, широкополосную перестройку и частотное разрешение в несколько МГц [24].

Перспективными ТГц источниками излучения в диапазоне частот 1-5 ТГц для такого спектрометра являются квантовые каскадные лазеры (ККЛ) [25]. Они имеют высокую выходную мощность, работают в импульсном и непрерывном режимах и имеют быструю перестройку частоты. Но использование ККЛ для спектроскопии требует разработки системы фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ) или системы стабилизации частоты ККЛ. Система ФАПЧ для ККЛ с распределенной обратной связью была разработана с использованием гармонических смесителей на КПСР, работающих при комнатной температуре [26]. Другим подходом является стабилизация частоты ТГц ККЛ по линии поглощения газа. Линия молекулярного перехода может быть использована как высокостабильный источник опорной частоты. Достоинством этого метода является отсутствие необходимости переноса частоты опорного сигнала в рабочий диапазон.

Спектрометры высокого разрешения могут быть дополнительно оснащены установкой для создания сверхзвуковых молекулярных пучков и/или источником лазерной абляции. Адиабатическое сверхзвуковое расширение обеспечивает практически отсутствие столкновений с молекулами окружающей среды, «вымораживание» молекул к их колебательным основным состояниям и заселение только нижних вращательных уровней [27]. В результате вращательная спектроскопия высокого разрешения является единственным методом пригодным для высокоточных исследований образцов, которые представляют собой многокомпонентную газовую смесь, включая конформеры.

Таким образом, современные технические улучшения значительно расширили границы применимости спектроскопии высокого разрешения от легких газообразных молекул до больших систем с большим числом степеней свободы.

Перспективным подходом для анализа многокомпонентных газовых смесей является реализация многоканального метода газовой спектроскопии. Разработан лабораторный макет спектрометра, использующего два независимых источника излучения диапазонов 118-178 ГГц и 330-390 ГГц и единый детектор с чувствительностью 500-2500 В/Вт [21] (рис.3)

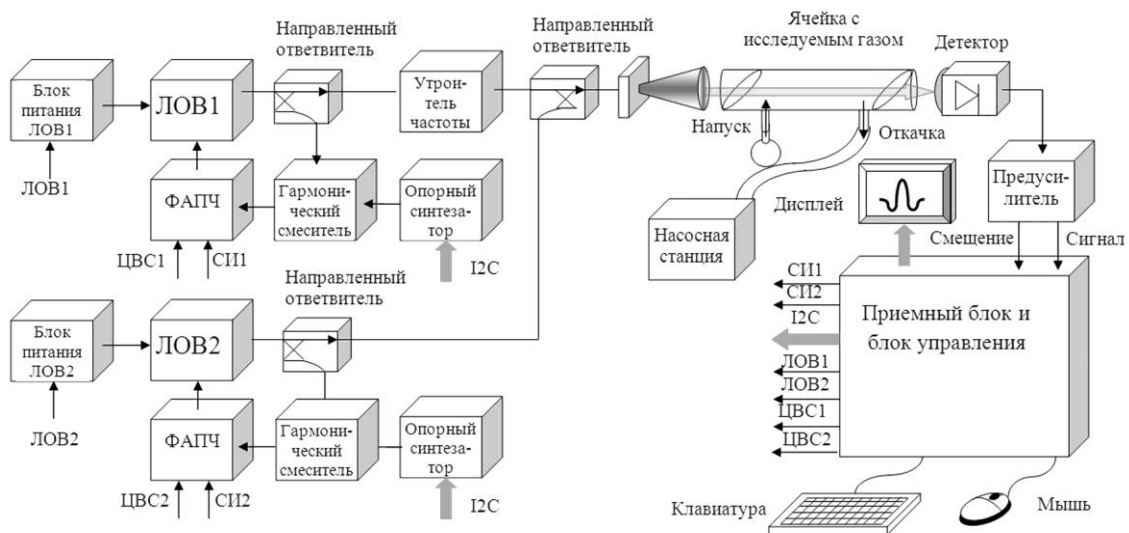


Рис. 3. Блок-схема двухканального ТГц спектрометра

Предложенный метод может применяться для лабораторного моделирования процессов атмосферной и космической химии, изучения их динамики и кинетики, превращения и изменения компонентного состава. Кроме того, данный метод может найти применение для исследования быстропротекающих процессов, детектирования промежуточных и короткоживущих продуктов химических реакций. Развитием многоканального метода газовой спектроскопии является использование источников излучения ТГц и ИК диапазона. Разработанный и реализованный комбинированный ТГц и ИК газовый анализатор увеличивает количество газов, которые могут быть

идентифицированы и повышает достоверность детектирования, позволяя обнаруживать линии вещества в обоих - и ТГц, и ИК диапазонах [28].

3. Аналитические приложения ТГц спектроскопии высокого разрешения

Среди многообразия аналитических задач, которые может решать ТГц спектроскопия высокого разрешения, можно упомянуть такие фундаментальные задачи, как измерения центральной частоты и интенсивности линии поглощения вещества, определение вращательных констант, компонентов дипольного момента, коэффициентов самоуширения 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 газо-пылевых 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, H_2S [29] и HD [30], так и сложных, как металлические ацетилениды [31] и органические изоцианиды [32]. В первую очередь интерес представляют газы, широко распространенные в областях формирования звезд. Другой категорией межзвездных газов, представляющей большой интерес в настоящее время, являются молекулы, важные для пребиотической химии, которые могут позволить приблизиться к открытию начала жизни на Земле [33, 34].

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, дает 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) [35, 36]. Исследования показали повышенное содержание ацетона (рис. 4), этилового и метилового спиртов в выдохе пациентов с диабетом по сравнению со здоровыми людьми. Кроме того, выявлена динамика изменения концентрации ацетона до и после приема лекарств. При этом было отмечено незначительное изменение концентрации спиртов в выдохе [37].

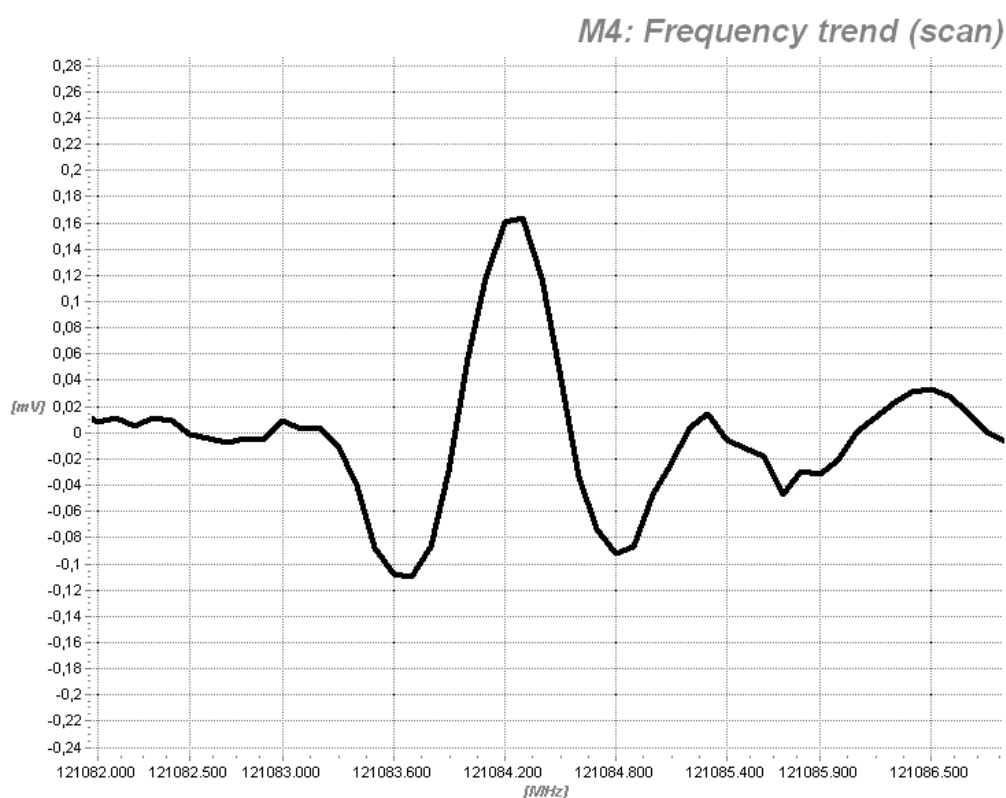


Рис. 4. Запись линии поглощения ацетона в образце выдоха пациента с диабетом второго типа

В клинических условиях были проанализированы образцы выдыхаемого воздуха условно здоровых некурящих добровольцев и онкологических больных (лимфома Ходжкина, центральный эндобронхиальный рак легкого) до и после лучевой терапии. Результаты измерений представлены в таблице 1. Отмечена низкая концентрация NO в выдыхаемом воздухе у здоровых лиц и рост данного вещества у онкологических больных. Измерение концентрации NO

проводилось не с целью диагностики рака легкого, а с целью изучения динамики его содержания в выдыхаемом воздухе до и после сеанса лучевой терапии у больных, которым проводилось облучение зоны средостения и легочной ткани по поводу различных онкологических заболеваний (рак легкого, 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-индуцированного повреждения биологических тканей [35].

Таблица 1. 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 легкого, 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 легкого, IV стадия		
1	0,12±0,006	0,224±0,0112

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 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 [38, 39]. Измерены спектральные характеристики атмосферных поллютантов [40]. Особое внимание уделяется разработке чувствительных приборов для детектирования и анализа токсичных веществ, компонентов химического оружия и взрывчатых веществ [41]. Исследованы спектры общепядовитых веществ и компонентов химического оружия (зоман, зарин, люизит), а также продуктов их естественного разложения и основных примесей (рис.5) [42, 43].

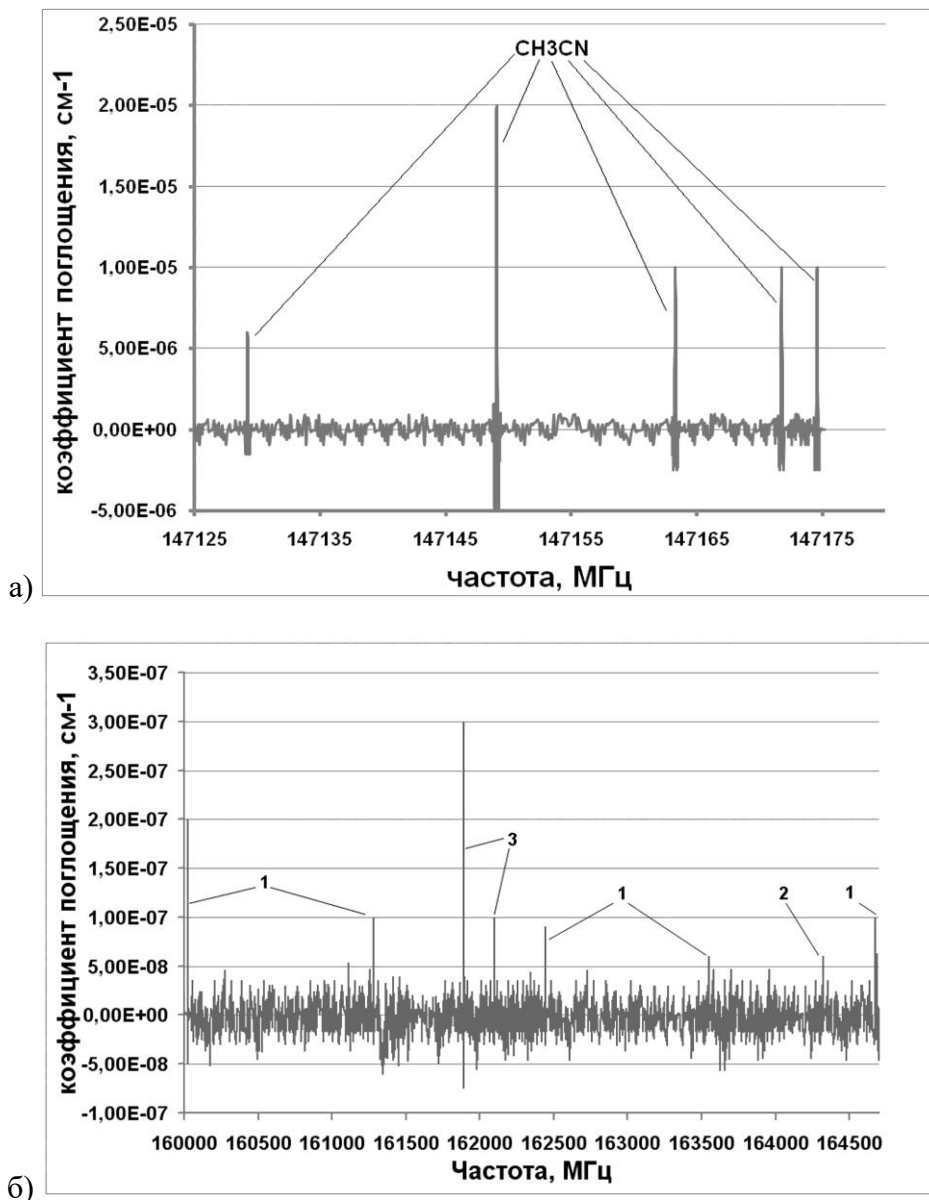


Рис. 5. Участки субТГц спектра продуктов разложения люизита: а) в диапазоне 147,125-147,175 ГГц; б) в диапазоне 160-164,5 ГГц, где 1 – 2- хлорвинил-арсиноксид, 2 – β - хлорвинилмышьяковая кислота, 3 – пропионитрил

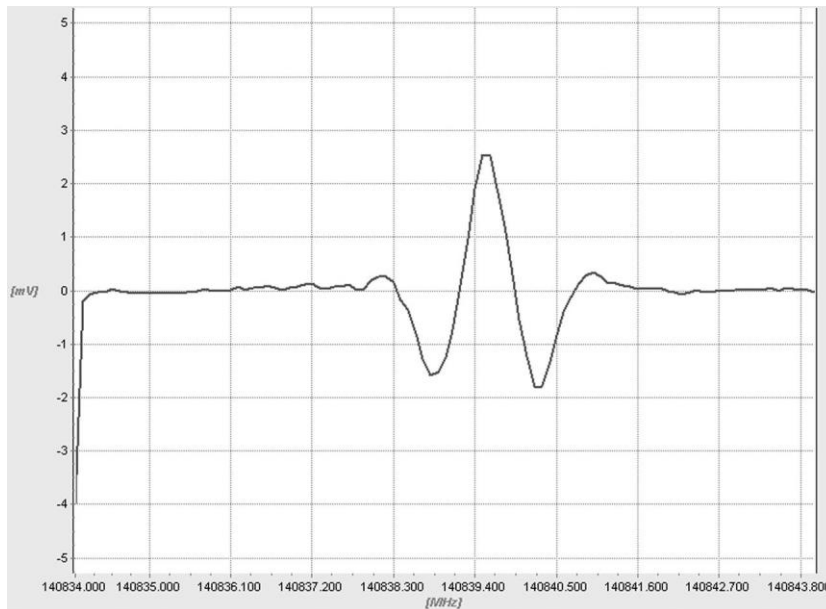


Рис. 6. Запись линии поглощения формальдегида - одного из продуктов термического разложения октогена

С использованием ТГц спектрометра высокого разрешения проведены исследования спектров поглощения паров и продуктов естественного и термического разложения взрывчатых веществ, таких как нитрат аммония, октоген, гексоген, тринитротолуол, пентаэритриттетранитрат, выявлены потенциальные вещества - маркеры для дистанционного обнаружения их в атмосфере (рис. 6-8), изучена кинетика процессов термолиза этих веществ [18, 44].

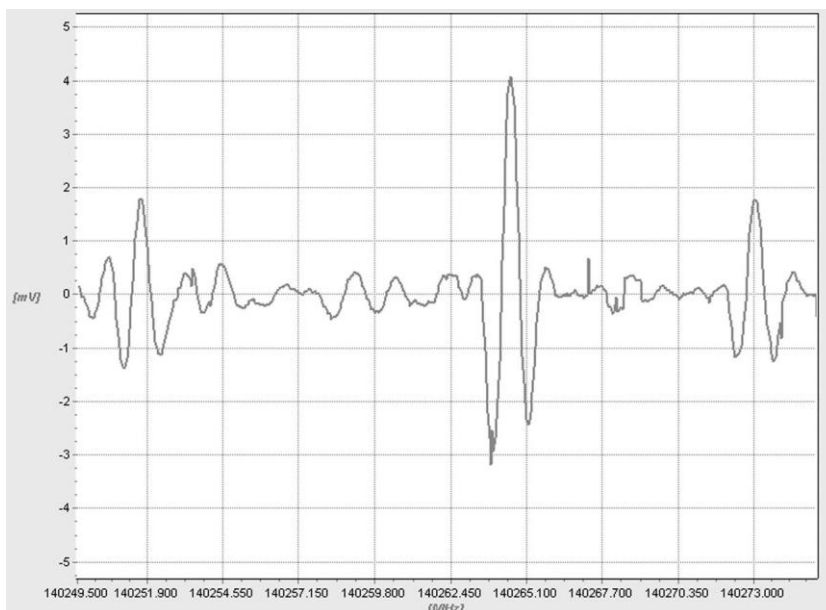


Рис. 7. Запись участка спектра поглощения продуктов термического разложения пентаэритриттетранитрата

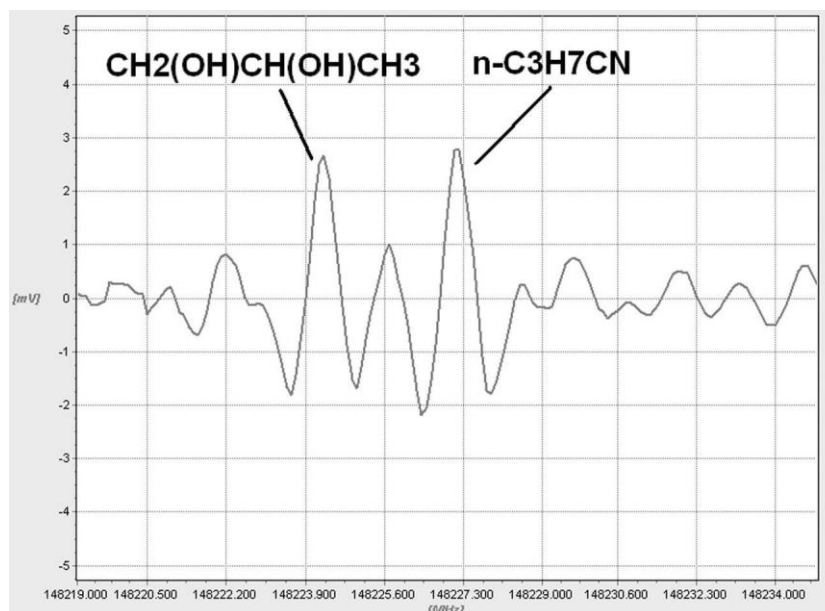


Рис. 8. Запись участка спектра поглощения продуктов термического разложения гексогена

4. Заключение

Представленный обзор приложений демонстрирует преимущества использования методов спектроскопии высокого разрешения ТГц диапазона для аналитической химии, такие как 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, данный 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 (около ppb или даже ppt). Общая стратегия развития спектроскопических методов в данном направлении — это применение высокочувствительных приемников,

использование преконцентрирования, а также многоходовых газовых ячеек. Чувствительность и достоверность спектрального анализа может быть улучшена за счет 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 наноструктур, который может быть использован для обнаружения линий поглощения исследуемого вещества в двух частотных диапазонах, обеспечивая тем самым высокую достоверность анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект 15-12-10035.

Литература

1. J. El Haddad, B. Bousquet, et al., Review in terahertz spectral analysis // Trends in Analytical Chemistry, vol.44, pp.98-105, 2013
2. G. Zhao, R.N. Schouten, et al., Design and performance of a THz emission and detection setup based on a semi-insulating GaAs emitter // Rev.Sci.Instr., vol.73 () pp.1715-1721, 2002.
3. M.C. Hoffmann, K-L. Yeh, et al., Fiber laser pumped high average power single-cycle terahertz pulse source // Appl.Phys.Lett., vol.93, pp.141107 (1-2). 2008.
4. J. Ekkers, W.H. Flygare, Pulsed microwave Fourier transform spectrometer // Rev.Sci.Instr., vol.47, pp.448-454, 1976.
5. T.J. Balle, W.H. Flygare, Fabry Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source // Rev.Sci.Instr., vol.52, pp.33-45, 1981.
6. J.C. McGurk, T.G. Schmalz, et al., Fast passage in rotational spectroscopy: Theory and experiment // J.Chem.Phys., vol.60, pp.4181-4188, 1974.
7. V.V. Khodos, D.A. Ryndyk, et al. Fast passage microwave molecular spectroscopy with frequency sweeping // Eur.Phys.J.Appl.Phys., vol.25, pp.203-208, 2004.
8. V.L.Vaks, A.B.Brailovsky, V.V.Khodos. Millimeter Range Spectrometer with Phase Switching – Novel Method for Reaching of the Top Sensitivity. // Infrared & Millimeter Waves, V. 20(5), p. 883-896, 1999
9. Вакс В. Л., Домрачева Е. Г., Никифоров С. Д., Собакинская Е. А. , Черняева М. Б. Применение микроволновой нестационарной спектроскопии

для неинвазивной медицинской диагностики.// Известия Вузов. Радиофизика, т.51(6), с.490-498, 2008.

- 10.S. Mata, I. Peña, et al., A broadband Fourier-transform microwave spectrometer with laser ablation source: The rotational spectrum of nicotinic acid // J.of Mol.Spectroscopy, vol.280, pp.91–96,2012.
- 11.J.-U. Grabow, E. Samuel Palmer, et al., Supersonic-jet cryogenic-resonator coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier transform microwave spectrometer // Rev. Sci.Instr., vol.76, pp.093106 (1-11), 2005.
- 12.Virginia Diodes, Inc. designs and produces millimeter wave and Terahertz devices, components and systems [электронный ресурс]. URL: <http://vadiodes.com/index.php/en/>
- 13.E. Gerecht, K.O. Douglass, et al., Chirped-pulse terahertz spectroscopy for broadband trace gas sensing // Opt.Express, vol.19, pp.8973-8984, 2011.
- 14.J.L. Neill, B.J. Harris, et al., Pure rotational spectrometers for trace-level VOC detection and chemical sensing // Next-Generation Spectroscopic Technology Proc. of SPIE, vol.9101, pp.91010B (1-9), 2014.
- 15.G. Cazzoli, C. Puzzarini, et al., Pressure-broadening in the THz frequency region: the 1.113 THz line of Water // J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transf., vol.109, pp.1563-1574, 2008.
- 16.V.L. Vaks, A.N. Panin, et al., Nonstationary spectroscopy of the 1–2.5 THz frequency band with the use of solid-state devices // Radiophysics and Quant. Electronics, vol.52, pp.511-517, 2009
- 17.V. Vaks, High-Precise Spectrometry of the Terahertz Frequency Range: The Methods, Approaches and Applications // J. of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, vol.33, pp.43-53, 2012.
- 18.H. Yuan, X. Ge, et al., Terahertz Wave Two-dimensional Transmission Imaging with a Backward Wave Oscillator // Proceed. of SPIE, vol.7158, pp.71580T(1-5), 2009.
- 19.L.H. Coudert, S.P. Belov, et al., Submillimeter spectrum and analysis of vibrational and hyperfine coupling effects in (HI)₂ // Chem.Phys.Lett., vol.482, pp.180–188, 2009.
- 20.V. Vaks, E. Domracheva, et al., Sub-THz Spectroscopy for Security Related Gas Detection, Chapter 24 in: M.F. Pereira, O. Shulika (Eds.), TeraMIR: Detection of Explosives and CBRN (Using Terahertz), NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics - Springer Science+Business Media Dordrecht - 2014, pp. 189-196.
- 21.A.A.Yablokov, V.A.Anfertev, et al., Two-Frequency THz Spectroscopy for Analytical and Dynamical Research // IEEE Trans. on Terahertz Science and Technology, vol.5, pp.845 - 851, 2015

22. В.Л.Вакс, Е.Г.Домрачева, и др., Анализ выдыхаемого воздуха: физические методы, приборы и медицинская диагностика // Успехи физических наук, т.184, № 7, с. 739-758, 2014
23. E.Peytavit, S.Lepilliet, et al., Milliwatt-level output power in the sub-terahertz range generated by photomixing in a GaAs photoconductor // Appl.Phys.Lett., vol.99, pp.223508 (1-3), 2011.
24. S.Eliet, M.-A.Martin, et al., Doppler limited rotational transitions of OH and SH radicals measured by continuous-wave terahertz photomixing // J. of Molec.Struct., vol.1006, pp.13–19, 2011.
25. Belkin, M. et al.: Room temperature terahertz quantum cascade laser source based on intracavity difference-frequency generation. Appl. Phys. Lett., **92**, 201101 (2008)
26. Hayton, D. J. et al.: Phase locking of a 3.4 THz third-order distributed feedback quantum cascade laser using a room-temperature superlattice harmonic mixer. Appl. Phys. Lett., **103**, 051115 (2013)
27. V.L.Vaks, E.Domracheva, E.Sobakinskaya, M.Chernyaeva Upgrading the sensitivity of spectroscopy gas analysis with application of supersonic molecular beams // Journal of Applied Physics, 2012, Vol. 111, p. 074903(1-6).
28. V.Vaks. Multichannel subTHz-THz-IR spectroscopy with using quantum-cascade lasers for analytical applications// The 25th International Conference on Advanced Laser Technologies [ALT'17], Busan, Korea, Book of abstracts, p.2, 2017
29. G. Cazzoli, C. Puzzarini, The rotational spectrum of hydrogen sulfide: The H₂³³S and H₂³²S isotopologues // J. of Molec.Spectr., vol.298, pp.31–37, 2014.
30. B.J. Drouin, S. Yu, et al., Terahertz spectroscopy for space applications: 2.5–2.7 THz spectra of HD, H₂O and NH₃ // J. of Molec.Struct., vol.1006, pp.2–12, 2011.
31. C. Cabezas, S. Mata, et al., LA-MB-FTMW spectroscopy of AlCCH and AgCCH with a discharge source // J. of Molec.Spectr., vol.278, pp.31–34, 2012.
32. I. Haykal, L. Margulès, et al., The cm-, mm-, and sub-mm-wave Spectrum of Allyl Isocyanide and Radioastronomical Observations in Orion KL and the SgrB2 Line Surveys // The Astrophys.Journal, vol.777, p.120, 2013.
33. H. Møllendal, L. Margules, et al., Rotational spectrum of a chiral amino acid precursor, 2-aminopropionitrile, and searches for it in Sagittarius B2(N) // A&A, vol.538, pp.A51 (1-14), 2012. doi: 10.1051/0004-6361/201116838
34. C. Puzzarini, A. Ali, et al., Accurate spectroscopic characterization of protonated oxirane: a potential prebiotic species in Titan's atmosphere // The Astrophys. Journal, vol.792, p.118, 2014.
35. В.Л. Вакс, Е.Г. Домрачева, и др., Применение методов и средств нестационарной спектроскопии субТГц и ТГц диапазонов частот для

- неинвазивной медицинской диагностики. // Оптический журнал, Т.79, с.9-14, 2012.
36. V.L.Vaks, E.G.Domracheva, et al., Multifrequency high precise subTHz-THz-IR spectroscopy for exhaled breath research // Terahertz Emitters, Receivers, and Applications VII, Proc.of SPIE, vol. 9934, p.99340E, 2016.
37. В.Л.Вакс, Е.Г.Домрачева, и др., Нестационарная ТГц спектроскопия высокого разрешения для решения медико-биологических задач // Журнал радиоэлектроники, 2014, №1, с. 1-14 <http://jre.cplire.ru/jre/jan14/15/text.pdf>
38. de Lange, G., Birk, M., Boersma, D., Dercksen, J., Dmitriev, P., et al., including Ermakov, A.B., Golstein, H., Hoogeveen, R.W.M., de Jong, L., Khudchenko, A.V., Kinev, N.V., Kiselev, O.S., van Kuik, B., de Lange, A., van Rantwijk, J., Selig, A.M., de Vries, E., Yagoubov, P.A., Koshelets, V.P., "Development and characterization of the superconducting integrated receiver channel of the TELIS atmospheric sounder", *Superconductor Science and Technology*, 23, 045106, 2010, doi:10.1088/0953-2048/23/4/045016
39. V P Koshelets, A B Ermakov, et. al., Superconducting integrated terahertz receivers // Journal of Physics: Conference Series 486 (2014) 012026 (1-2)
40. C. He, W. Dong, S. Jingling. Study of atmospheric pollution using terahertz wave // Infrared, Millimeter Wave, and Terahertz Technologies, Proc.of SPIE, vol.7854, p.78542J (1-10),
41. R.R.Bousquet, P.M.Chu, et al., Trends in microwave spectroscopy for the detection of chemical agents // Sensors Journal, IEEE, vol.5, pp.656–664, 2005.
42. A. Cuisset, I. Smirnova, et al., Gas phase THz spectroscopy of toxic agent simulant compounds using the AILES synchrotron beamline // AIP Conf. Proc., 2009, vol.1214, pp.85-87, 2010.
43. В.Л.Вакс, Е.Г.Домрачева, и др., Анализ продуктов распада люизита с использованием метода субтерагерцовой спектроскопии // Оптика атмосферы и океана, т. 25, с. 659-662, 2012.
44. V.L.Vaks, E.G.Domracheva, et al., Methods and approaches of high resolution spectroscopy for analytical applications // Opt.Quant.Electron., vol.49, p.239, 2017.

Ссылка на статью:

В. Л. Вакс, Е. Г. Домрачева, М. Б. Черняева. Методы и приборы ТГц спектроскопии высокого разрешения для аналитических приложений. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №11. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov17/14/text.pdf>