УДК 535.343.4, 543.421/.422

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ДВУХЧАСТОТНОЙ ТГЦ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. А. Анфертьев[1], В. Ю. Балакирев[2], В. Л. Вакс[1,2], Е. Г. Домрачева [1,2], С. И. Приползин[1,2], Л. С. Ревин[1,2], Г. А. Соегова[1], А. А. Яблоков[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

[2]Институт физики микроструктур РАН

Статья получена 23 января 2015 г.

Аннотация. В настоящее время большое внимание уделяется развитию аналитических методов спектроскопии, обладающих высокими быстродействием, чувствительностью и спектральным разрешением. В работе представлены разработанные авторами метод двухчастотной ТГц спектроскопии и лабораторный макет прибора на его основе с использованием двух независимых источников и единого приемника ТГц излучения. Тестовые измерения показали, что это новое направление аналитической спектроскопии открывает широкие перспективы его использования для решения различных фундаментальных и прикладных задач физики, химии, астрономии, медицины и биологии. Прежде всего, это лабораторное моделирование процессов атмосферной и космической химии, изучение 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.

Ключевые слова: терагерцовый диапазон частот, нестационарная спектроскопия высокого разрешения, фазовая манипуляция, двухчастотный спектрометр.

Abstract. Nowadays the development of analytical spectroscopy with high performance, sensitivity and spectral resolution is attended. In the paper the method of two-frequency THz spectroscopy as well as the laboratory model of the

spectrometer with using two independent radiation sources and a single detector of THz radiation are presented. The preliminary measurements have testified this new direction of analytical spectroscopy to open widespread trends of its using for various basic and applied problems of physics, chemistry, astronomy, medicine and biology. First of all, there are laboratory modeling the processes of atmospheric and space chemistry, studying of their dynamics and kinetics as well as transformations and changes of mixture composition. Besides, the method presented can be applied for investigations of fast processes, detecting the intermediate and short time living products of chemical reactions.

Keywords: terahertz frequency range, high precise non-stationary spectroscopy, phase switching, two-frequency spectrometer.

Введение

На сегодняшний день одной из важнейших задач физики и химии является детальное изучение динамики и механизмов протекания различных физико-химических процессов, что связано, в том числе, с необходимостью оптимизации существующих и разработкой новых методик и технологий для современной медицины и фармацевтической промышленности, систем обеспечения безопасности, высокотехнологичных производств и др. Одной из важнейших задач при изучении быстропротекающих процессов в биологии, химии и медицине является наблюдение за превращением веществ в ходе этих реакций. Для этого нужно обеспечивать наблюдение в ходе реакции за возникновением или исчезновением в изучаемой системе частиц, участвующих в химическом превращении – молекул, комплексов. При этом выдвигаются требования не только регистрации присутствия в системе тех или иных частиц в режиме реального времени, но и измерения динамики их концентраций в ходе быстро протекающего химического или биологического процесса.

1. Двухчастотный терагерцовый спектрометр

Для обеспечения указанных требований к временному разрешению и чувствительности, в основу работы двухчастотного терагерцового (ТГц)

спектрометра был положен метод нестационарной спектроскопии микроволнового диапазона, которая использует свободно затухающей поляризации. Суть эффекта заключается в том, что если в образце газа создается поляризация в резонансных условиях, то после вывода генератора из резонанса волна поляризации будет излучать ту же самую моду поля, которая ее возбудила. Экспериментально это реализуется с помощью периодического переключения фазы или частоты зондирующего излучения, резонансно взаимодействующего со средой. Такое переключение приводит к процессам нестационарного излучения и поглощения, и, как следствие, к периодическому созданию и распаду наведенной макроскопической поляризации. Такие спектрометры обладают наилучшим приближением к теоретическому пределу чувствительности при разрешающей способности, ограниченной лишь доплер-эффектом и могут регистрировать быстропротекающие процессы. При этом чувствительность сохраняется при существенном понижении давления газа (до сотых и тысячных долей торра). Тем самым реализуется и предельная для линейной спектроскопии разрешающая способность. Чувствительность спектрометров составляет порядка 0.2 ppb. Такие приборы могут быть реализованы в двух видах: спектрометр с фазовой манипуляцией воздействующего излучения и спектрометр с быстрым свипированием частоты. [1-5]

Режим фазовой манипуляции позволяет проводить измерения на определенной частоте, что необходимо для наблюдения за поведением (увеличением или уменьшением концентрации) выбранного вещества [1].

Для одновременного изучения динамики концентраций двух компонент многокомпонентной газовой смеси была предложена концепция ТГц спектрометра с двумя независимыми источниками излучения и единым приемным блоком и блоком обработки сигналов (рис. 1). Оба источника работают в режиме фазовой манипуляции, излучение от одного и второго синтезаторов подается в измерительную ячейку поочередно с разделением

переключений фазы во времени, достаточным для затухания сигнала от переходных процессов в газе после воздействия предыдущего импульса.

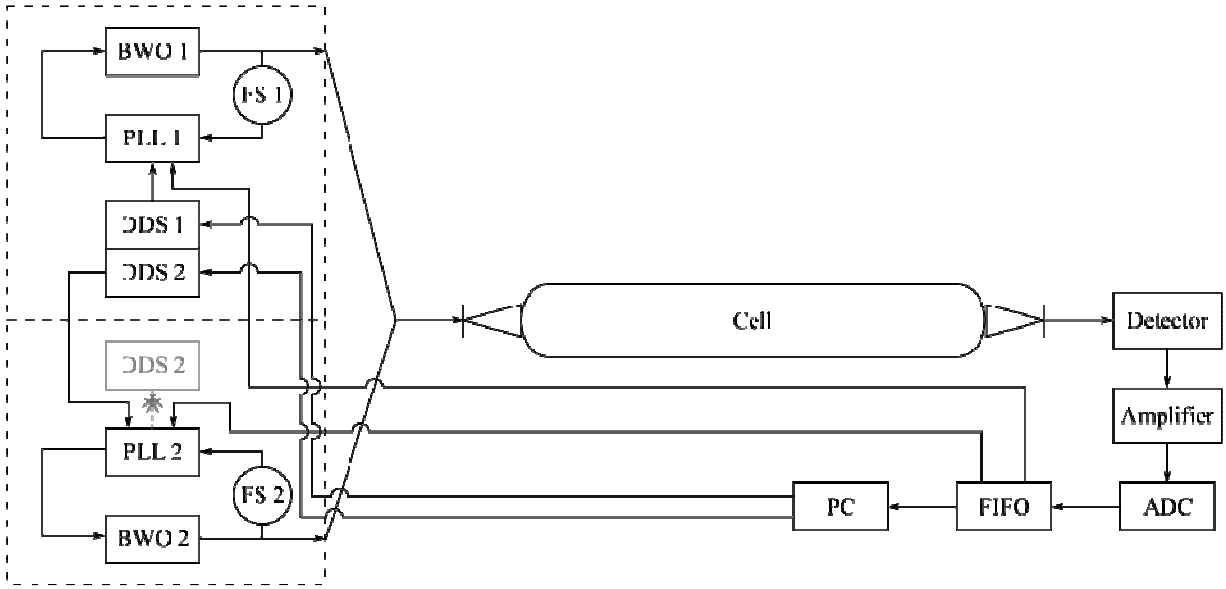

Рис. 1. Блок-схема двухчастотного ТГц спектрометра.

В приёмной части сигналы также разделяются по времени.

Как видно из схемы, извне может управляться только цифровой синтезатор частоты (DDS), поэтому требуется предварительно измерить частоту системы фазовой автоподстройки частоты (PLL 2) второго источника и внести её в управляющую программу для генерации необходимой частоты DDS 2 второго источника. Частота лампы обратной волны (BWO 1) первого источника выставляется напрямую в управляющей программе. Принципиальным моментом является то, что один компьютер контролирует оба DDS.

На рис. 2, 3 показаны отдельные узлы и блоки двухчастотного ТГц спектрометра.

После приема и обработки сигналов на экран компьютера выводится в двух экранах зависимость коэффициента поглощения (амплитуды) от времени, таким образом, мы можем одновременно следить за динамикой концентраций двух веществ в многокомпонентной газовой смеси.

Рис. 2. Система ввода излучения двух источников в измерительный тракт.

Рис. 3. Источники излучения двухчастотного ТГц спектрометра.

2. Результаты тестовых измерений

Были проведены тестовые измерения на примере исходных и конечных продуктов реакционной смеси этанола и перекиси водорода с разным соотношением концентраций исходных веществ (рис.4-6).

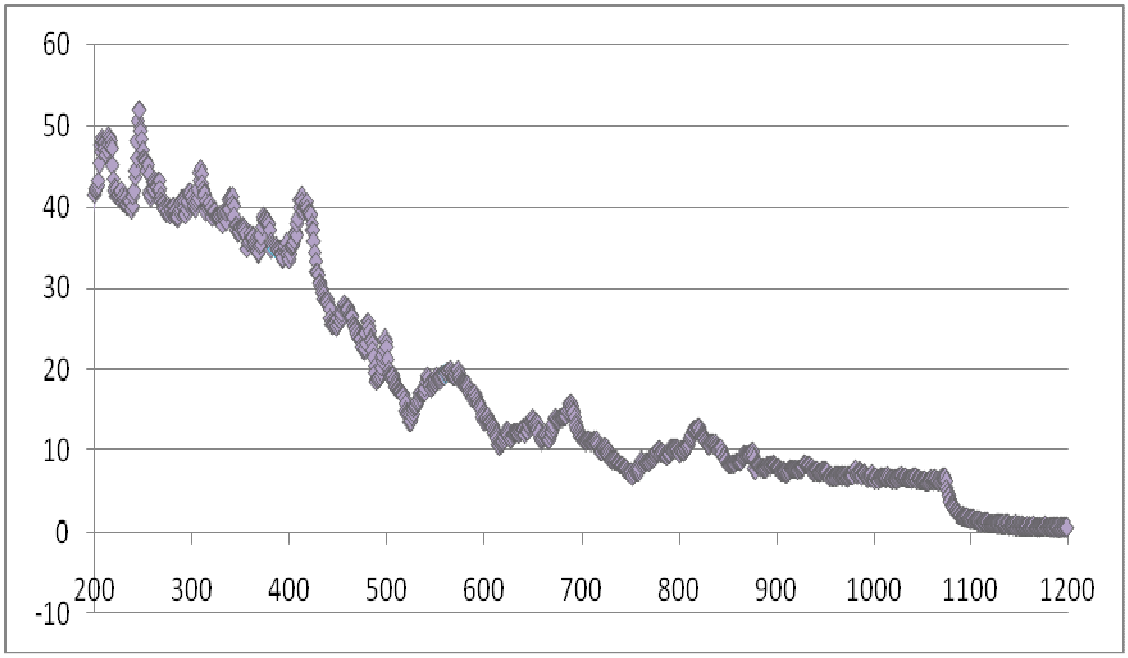

Рис. 4. Динамика содержания перекиси водорода в ходе реакции $C_2H_5OH + H_2O_2 \longleftrightarrow CH_3CHO + 2\ H_2O$ при соотношении концентраций этанола и перекиси водорода 6 к 1.

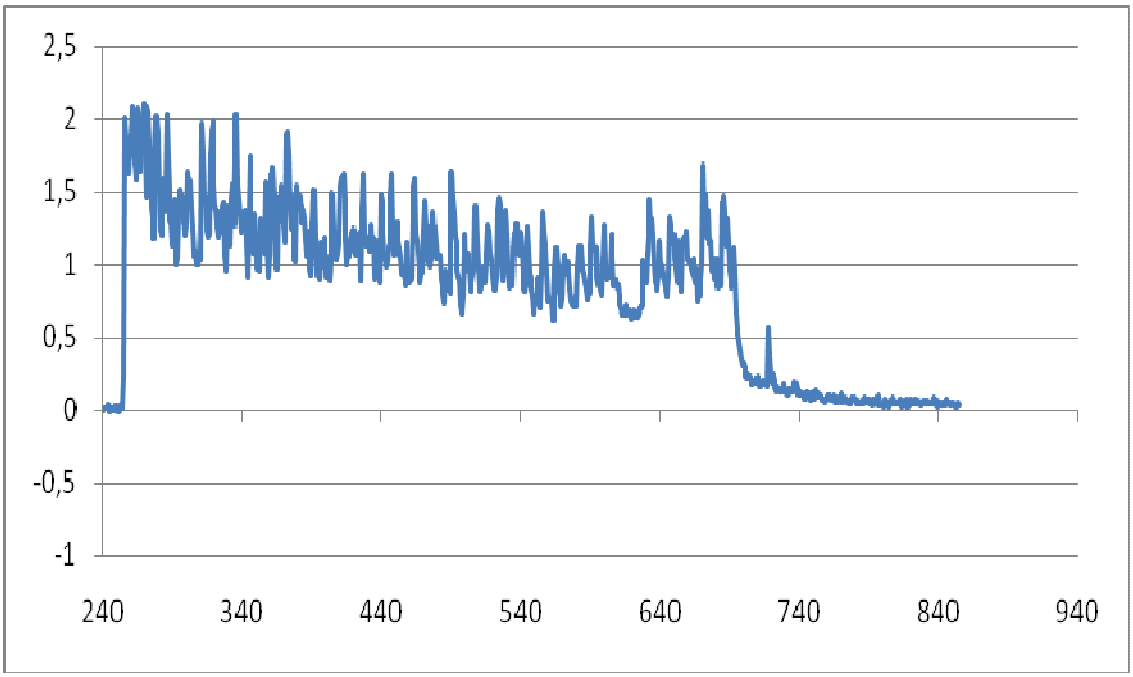

Рис. 5. Динамика содержания этанола в ходе реакции $C_2H_5OH + H_2O_2 \longleftrightarrow CH_3CHO + 2\ H_2O$ при соотношении концентраций этанола и перекиси водорода 6 к 1.

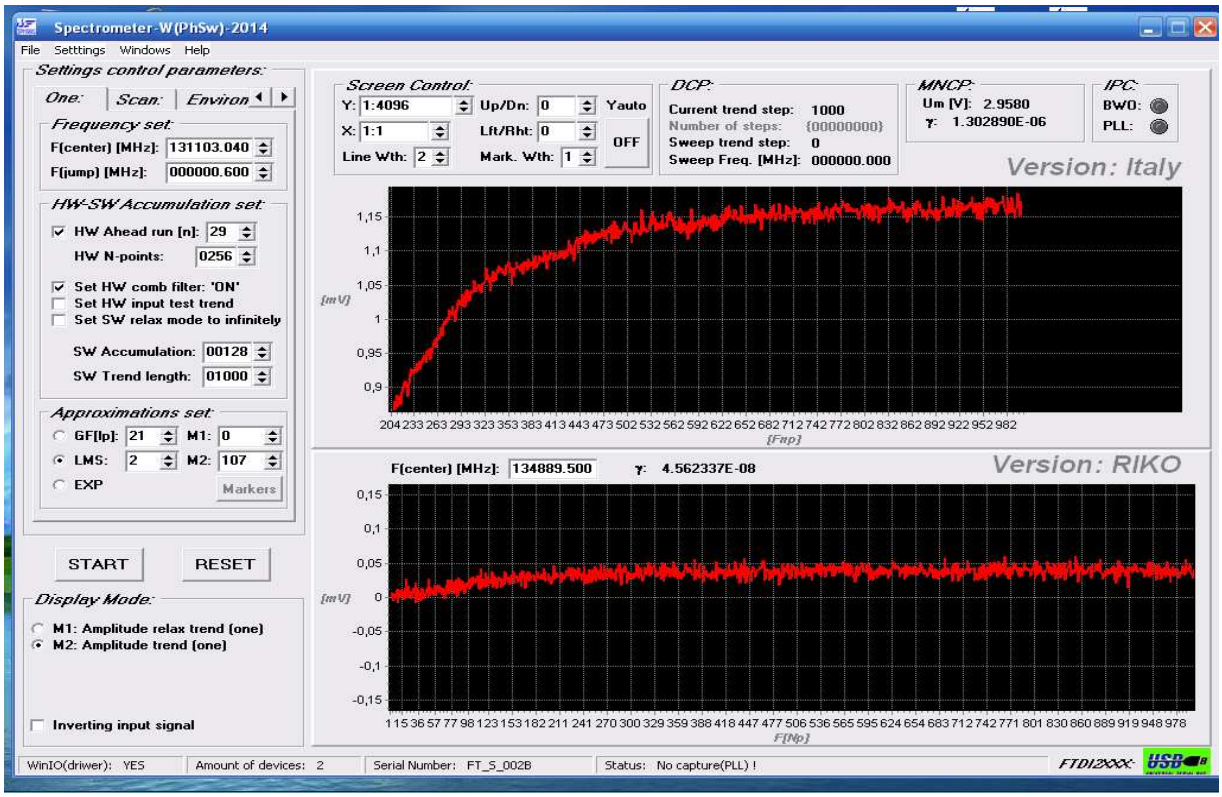

Рис. 6. Динамика содержания этанола (верхний график) и уксусной кислоты (нижний график) в ходе последовательных реакций $C_2H_5OH + H_2O_2 \rightarrow CH_3CHO + \mathbf{2}\ H_2O$; $CH_3CHO + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$; $\mathbf{2}\ CH_3CHO + O_2 \rightarrow \mathbf{2}\ CH_3COOH$ при соотношении концентраций этанола и перекиси водорода 1 к 6.

Заключение

Разработаны метод двухчастотной ТГц спектроскопии и лабораторный макет прибора на его основе с использованием двух независимых источников и единого приемника ТГц излучения. Тестовые измерения показали, что это новое направление аналитической спектроскопии открывает широкие перспективы его использования для решения различных фундаментальных и прикладных задач физики, химии, астрономии, медицины и биологии. Прежде всего, это лабораторное моделирование процессов атмосферной и космической химии, изучение 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.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», гранта РФФИ 13-02-97103-р_поволжье_а, Гранта Правительства Российской Федерации № 11.G34.31.0066, проекта TeraDec 047.018.005, NATO.EAP.SFPP 9840, а также при частичной поддержке гранта Минобрнауки № 2014/134. Публикация частично базируется на работе, финансируемой Сколковским институтом науки и технологий (Сколтех) в рамках SkolTech/MIT Initiative.

Литература

1. 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, vol. 20, no. 5, pp. 883-896, May 1999

2. V.L.Vaks, V.V.Khodos, E.V.Spivak. A nonstationary microwave spectrometer. // Review of Scientific Instruments. vol. 70, no. 8, pp. 3447-3453, Aug. 1999

3. V.V.Khodos, D.A.Ryndyk, V.L.Vaks. Fast passage microwave molecular spectroscopy with frequency sweeping. // Eur.Phys.J.Appl.Phys., vol. 25, no. 3, pp. 203-208, March 2004.

4. В.Л.Вакс, А.Н.Панин, С.А.Басов, А.В.Иллюк, С.И.Приползин, Д.Г.Павельев, Ю.И.Кошуринов. Нестационарная спектроскопия диапазона частот 1-2,5 ТГц на твердотельных устройствах. // Известия Вузов. Радиофизика, т. 52, № 7, с. 569-575, нояб.2009

5. V. Vaks, High-Precise Spectrometry of the Terahertz Frequency Range: The Methods, Approaches and Applications// Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, vol. 33, no. 1, pp. 43-53, Oct. 2012.