

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Терагерцовая спектроскопия сложных биологических молекул

Дипломная работа
студентки 6-го курса
Шкельнюк С.А.

"Допущен к защите"

" ____ "декабря 2004.

Научный
руководитель:

Зав. кафедрой ОфиВП

к.ф.-м.н. Шкуринов А.П.

проф. В.А. Макаров

Москва, 2004.

1. Аннотация

Данная дипломная работа посвящена развитию и применению метода импульсной терагерцовой спектроскопии для исследования сложных молекул. В работе подробно описан сам метод, обсуждаются его основные свойства, методика измерения сигнала и алгоритм обработки экспериментальных данных. Представлены критерии достоверности спектров, полученных в результате обработки спектроскопических данных. В качестве экспериментальной реализации методики измерений и обработки данных приводятся спектры различных молекул как в газовой, так и в конденсированной фазах: паров воды, нескольких аминокислот и органических растворителей.

Содержание

1	Аннотация	2
2	Введение	4
3	Цель работы	6
4	Обзор литературы	7
5	Экспериментальная установка	12
6	Обработка экспериментальных данных	15
6.1	Временной сигнал с детектора	15
6.2	Шумы во временном и частотном представлении	16
6.3	Обработка временного сигнала	16
6.4	Обработка спектров для получения спектров поглощения исследуемых веществ	18
6.5	Точность определения значений показателей поглощения и преломления	20
7	Экспериментальные результаты и их анализ	26
7.1	Апробация метода получения спектров поглощения и преломления на примере паров воды	26
7.1.1	Экспериментальные результаты.	26
7.1.2	Расчет спектра поглощения паров воды	29
7.2	Спектры поглощения некоторых растворителей	35
7.3	Спектры поглощения цистеина и Л-цистина	36
8	Заключение	42
9	Список литературы	43

2. Введение

Терагерцовый диапазон- это дальний инфракрасный диапазон, на шкале частот находится между миллиметровым диапазоном и средним инфракрасным диапазоном, он простирается примерно от 0,1ТГц до 20ТГц, или в терминах обратных сантиметров от 3 см⁻¹ до 600 см⁻¹. Частота 1ТГц эквивалентна 33,3см⁻¹ или в энергетических единицах 4мэВ. Под названием импульсное терагерцовое излучение в настоящее время обычно подразумевают импульсное излучение с длительностью импульса порядка пикосекунды и непрерывным спектром в терагерцовом диапазоне. (1, 2).

Спектроскопия в терагерцовом диапазоне интересна тем, что в этом лежат линии поглощения как простых, так и сложных молекул, соответствующие вращательным колебаниям молекулы, межмолекулярному взаимодействию и колебаниям молекулярных комплексов, образующихся в результате межмолекулярного взаимодействия за счет вандер-ваальсовых и водородных связей. Спектры сложных биологических молекул в этом диапазоне содержат линии, соответствующие вращательным, так называемым торсионным колебаниям, дальнедействующим взаимодействиям (без связей) между функциональными группами молекулы, а также взаимодействиям между атомными группами, связанными через слабые водородную и вандер-ваальсову связи (3,4,5). При этом положение и форма линий, их интенсивность сильно зависят от конформации молекулы, от внешней среды, в которой она находится.

Для спектроскопии в терагерцовом диапазоне в настоящее время широко применяются методы:

- терагерцовой спектроскопии (ТГС),
- фурье-спектроскопии (ФС),
- спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР),
- спектроскопия на лампах обратной волны (СЛОВ).

В фурье-спектроскопии для работы в дальнем ИК в качестве источника излучения используется ртутная лампа (6). После прохождения излучения через интерферометр Майкельсона, на выходе прибора формируется интерференционная картина. При этом, каждой длине волны соответствует определенная интерференционная кривая, получаемая в интерферометре при перемещении подвижного зеркала. Фурье-анализ позволяет преобразовать интерферограмму в спектр, то есть представить сигнал как функцию частоты. Рабочий диапазон – от 20-40 см⁻¹ до тысяч обратных сантиметров.

Спектроскопия комбинационного рассеяния осуществляется в очень широком спектральном диапазоне. КР спектроскопия на частотах ниже ста обратных сантиметров

имеет ряд особенностей, которые ограничивают спектральный диапазон в низкочастотной области. В терагерцовом диапазоне спектры КР имеют сильный фон, на котором видны относительно слабые линии. Фон представляет собой крыло линии Релея, который тем больше и шире, чем больше и тяжелее молекулы исследуемого вещества. Фон обусловлен свойствами вещества и может меняться для одного и того же вещества, в связи с этим спектры КР не обладают абсолютной повторяемостью. При многоканальном детектировании требуется калибровка спектра по частоте, что не всегда абсолютно точно можно сделать в интересующем нас диапазоне.

В лампе обратной волны (7) (ЛОВ) или, как её еще называют, лампе обратного хода (ЛОХ), генерация непрерывного излучения происходит при длительном взаимодействии пучка электронов с электромагнитной волной. Электромагнитная волна, распространяющаяся навстречу пучку, модулирует и группирует электроны. Образующиеся сгустки электронов при своём движении наводят электромагнитное поле в замедляющей системе и отдают ему свою энергию. В качестве детекторов применяют оптико-акустические преобразователи, действие которых основано на воздействии на мембрану переменного давления газа при поглощении им модулированного излучения, полупроводниковыми фоторезисторами, либо полупроводниковыми или сверхпроводящими болометрами. С помощью ЛОВ получают непрерывное излучение в диапазоне примерно от 2см^{-1} до 50см^{-1} , при этом для перекрытия всего этого диапазона требуется порядка 10 ламп (7), каждая из которых работает в своём относительно узком спектральном диапазоне с разрешением порядка 10^{-8}см^{-1} .

В импульсной терагерцовой спектроскопии в основном для генерации терагерцового излучения используются дипольные антенны (21,22,23) и нелинейные кристаллы на эффекте оптического выпрямления (ОВ) (8,9), которые обеспечивают когерентное широкополосное излучение в диапазоне от 3см^{-1} до 100см^{-1} . Для когерентного детектирования чаще всего используют дипольные антенны и нелинейные кристаллы на электрооптическом эффекте (ЭОЭ) (10). Особенностью ТГС по сравнению другими методами спектроскопии в дальнем ИК диапазоне является то, что при измерениях непосредственно прописывается зависимость поля E от времени, что позволяет осуществлять время-разрешенную спектроскопию.

Метод ТГС появился относительно недавно, поэтому представляет интерес исследование спектров биологических молекул методом импульсной терагерцовой спектроскопии, а так же сравнение полученных данных с результатами с результатами фурье-спектроскопии и спектроскопии КР.

3. Цель работы:

Применение метода импульсной терагерцовой спектроскопии для исследования поглощения газов, твердых тел и жидкостей. Для этого были решены следующие задачи:

- разработан и апробирован алгоритм обработки временного сигнала спектрометра для получения спектров поглощения и преломления исследуемых веществ,
- исследование атмосферных спектров паров воды,
- измерение спектров поглощения и преломления некоторых растворителей,
- измерение спектров поглощения и преломления аминокислоты цистеин и Л-цистин.

4. Обзор литературы

Терагерцовое излучение представляет собой импульсное когерентное излучение со следующими средними параметрами:

- длительность импульса - порядка 2 пикосекунд,
- спектр излучения- сплошной в диапазоне 0,1ТГц- 3ТГц или 3см^{-1} - 100см^{-1} ,
- пиковая мощность излучения- 1Вт,
- среднее разрешение- порядка 0,005ТГц или $0,2\text{см}^{-1}$.

За последнее время достигнуты определенные успехи в генерации и детектировании импульсного терагерцового излучения (11, 12,13,14). В результате чего на данный момент существуют генераторы терагерцового излучения с длительностью около сотни фемтосекунд и шириной спектра до 40ТГц и с эффективностью преобразования энергии 10^{-6} и приемники этого излучения с отношением сигнал-шум до 10^5 .

Обычно для генерации и детектирования ТГИ используют либо полупроводниковые антенны, либо нелинейнооптические кристаллы.

Полупроводниковая антенна представляет собой пластинку полупроводника, на которую на расстоянии десятков микрометров нанесены две параллельные металлические дорожки, к которым приложено постоянное напряжение, когда антенна используется в качестве генератора. При падении на пластинку фемтосекундного лазерного импульса в полупроводнике происходит генерация носителей зарядов, которые при движении под действием приложенного постоянного поля излучают терагерцовый импульс. При использовании антенны в качестве детектора ТГИ, с антенны снимается напряжение, а заряды, образующиеся под действием падающего лазерного детектирующего импульса, движутся под действием терагерцового импульса, падающего на антенну с задержкой по времени относительно лазерного. Значение напряжения, снимаемого с антенны, пропорционально временной свертке оптического и терагерцового импульса, что, в силу отношения длительностей импульсов, фактически пропорционально величине поля E терагерцового импульса. Меняя время задержки между импульсами, измеряют зависимость поля E терагерцового импульса. Такое детектирование позволяет осуществлять как обычную спектроскопию, так и время-разрешенную спектроскопию.

В нелинейнооптических кристаллах генерация терагерцового излучения происходит на эффекте генерации разностной частоты при падении на кристалл фемтосекундного лазерного импульса. Детектирование ТГИ в нелинейнооптических кристаллах происходит на основе электрооптического эффекта. Падающий терагерцовый импульс за счет электрооптического эффекта меняет индикатрису показателя преломления в кристалле.

Изменение показателя преломления детектируется за счет изменения поляризации оптического детектирующего луча, проходящего через кристалл с задержкой по времени относительно терагерцового. Как для генерации, так и для детектирования среди нелинейных кристаллов наиболее подходящим материалом оказался телурит цинка ZnTe (14,15), поскольку в нем слабое поглощение терагерцового излучения, и групповые скорости терагерцового излучения и оптического с длиной волны 780нм практически совпадают. Однако в последнее время появились работы, в которых как для генерации, так и для детектирования предлагают использовать кристалл селенида галлия GaSe (16, 17).

При генерации ТГИ с помощью антенны и нелинейнооптического кристалла параметры выходящего излучения практически одинаковы, но при использовании нелинейнооптического кристалла спектр ТГИ несколько шире, а мощность несколько меньше.

Импульсная терагерцовая спектроскопия основана на измерении временного терагерцового сигнала, прошедшего через образец. При работе с сильнопоглощающими веществами параметры вещества измеряют методами терагерцовой спектроскопии на отражение, то есть измеряют сигнал, отраженный образцом (18). Но при исследовании растворов возникает проблема малой длины взаимодействия с растворенным веществом, а при работе с порошками - проблема ослабления сигнала при отражении от неровной поверхности. Для исследования таких образцов недавно был предложен метод затухающего-общего-отражения (attenuated-total-reflection) (19). В этом методе в терагерцовый луч помещают призму из оксида магния MgO и образец на расстоянии d от основания призмы. Измеренный сигнал содержит информацию о взаимодействии между образцом и затухающей волной, бегущей вдоль поверхности призмы. Особенностью терагерцовой спектроскопии по сравнению другими методами спектроскопии в дальнем ИК диапазоне является то, что при измерениях непосредственно прописывается зависимость поля E от времени, что позволяет получать значения действительной и мнимой частей показателя преломления без использования соотношений Крамерса - Кронинга, осуществлять время-разрешенную спектроскопию.

Техника терагерцовой спектроскопии применима для спектроскопии жидкостей (20, 21), газов (22), для исследования динамики носителей зарядов в полупроводниках (23) и особенно для исследования биологических тканей, поскольку в этом диапазоне вода имеет множество сильных линий поглощения (24). При этом толщина исследуемых образцов определяется поглощением в них терагерцового излучения. Таким образом, можно эффективно исследовать биологические образцы толщиной несколько сантиметров. Методы терагерцовой спектроскопии были успешно применены в диагностике раковых

опухолей (25) и глубины и степени ожогов кожи (12). Данные, получаемые методами ТГС, хорошо согласуются с данными других методов и обладают высокой воспроизводимостью.

В газах поглощение терагерцового излучения происходит на вращательных переходах внутри одной колебательной полосы. Несмотря на то, что среднее разрешение по спектру в ТГС минимум на порядок больше ширины линии поглощения в газе, метод ТГС успешно применяется для спектроскопии и идентификации различных газов в смесях (26, 27, 28).

Методами терагерцовой спектроскопии были получены спектры поглощения для различных жидкостей. Поглощение в жидкостях терагерцового излучения обусловлено поглощением диполями, как изначально имеющимися в среде, так и наведенными полем внешнего излучения. Следовательно, поглощение в полярных жидкостях больше, чем в неполярных. В работе (21) исследовалось поглощение терагерцового излучения в диапазоне от 2см^{-1} до 50см^{-1} в воде, метаноле, этаноле, л-пропаноле и в жидком аммиаке. Для этих жидкостей показатель преломления не превышает 5 в указанном диапазоне, а поглощение изменяется от десятков до сотен обратных сантиметров. При этом наибольшим поглощением обладает вода. В работе (29) исследовалось поглощение неполярных жидкостей бензола, циклогексана и четыреххлористого углерода в диапазоне $3\text{--}66\text{см}^{-1}$. Для этих жидкостей показатель преломления порядка 1,5 в указанном диапазоне, а поглощение порядка единиц обратных сантиметров.

В терагерцовом диапазоне лежат линии поглощения, соответствующие вращательным переходам и дальнедействующим взаимодействиям атомных групп в одной молекуле, что актуально для биологических молекул. Большинство линий в спектрах таких сложных биологических молекул, как дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), определяется дальнедействующим взаимодействием (30). В частности, эти моды связаны с колебаниями спирали и движениями друг относительно друга двух спиралей при растяжении водородных связей. Такие колебания очень чувствительны к составу и топологии ДНК, то есть форма и динамика таких низкочастотных спектров несет информацию о функционировании молекулы. В конечном счете, анализ таких спектров может дать информацию о трехмерной структуре ДНК, эластичности спиралей и процессах, связанных передачей генетической информации. когда во взаимодействие вовлечены жестко связанные субгруппы, которые связаны между собой более слабыми связями, включая слабые водородные связи.

В работе (31) методом терагерцовой спектроскопии в диапазоне 18см^{-1} до 150см^{-1} были измерены спектры поглощения бензойной кислоты и ее производных. Отличие спектров

этих веществ, имеющих очень похожую молекулярную структуру, но различную пространственную структуру, указывает на абсолютную их зависимость от конформации молекулы. При увеличении температуры в спектре линии сдвигаются в низкочастотную область и уширяются вследствие ангармоничности энергетической потенциальной поверхности, что несет информацию о ее форме. Низкочастотные спектры поглощения ДНК, альбумина сыворотки крупного рогатого скота и коллагена в диапазоне 2 см^{-1} - 67 см^{-1} методом терагерцовой спектроскопии были получены в работе (32). В работе (33) методом ТГС были получены спектры поглощения оснований нуклеиновой кислоты аденин, гуанин, цитозин, урацил и тимин в диапазоне $0,3\text{ ТГц}$ - 7 ТГц . Согласно результатам этой работы, в этом диапазоне основания имеют несколько сильных линий поглощения с шириной линий порядка $0,5\text{ ТГц}$. В работе (4) методом импульсной терагерцовой спектроскопии были получены спектры родопсина и его производных в диапазоне от 10 см^{-1} до 100 см^{-1} . Во всех спектрах по результатам данных работ присутствуют широкие линии поглощения, свидетельствующие о большой плотности коллективных низкочастотных мод, активных в терагерцовом диапазоне. При понижении температуры широкие линии разрешаются на множество узких. Особый интерес представляют работа (34), в которой измерен спектр 1,4 нафтола при температурах от 4°К до 300°К в диапазоне от $0,2\text{ ТГц}$ до $1,5\text{ ТГц}$. В работе предполагается, что поглощение образца связано с низкоэнергетическими колебательными модами, сильно связанными с кристаллической решеткой образца, то есть измеренные спектры несут информацию об отклике решетки при ее возбуждении. При понижении температуры линии поглощения становятся немного уже и сдвигаются в высокочастотную часть спектра. Изучение таких спектров совместно с результатами численного моделирования методом молекулярной динамики для разных производных сложной молекулы, для одной и той же молекулы в различных конформациях позволяет приписать линии колебаниям и вращениям определенных групп атомов. Это дает возможность выделения и возбуждения отдельных мод при соответствующих конформационных изменениях.

Изучение структуры методом неупругого нейтронного рассеяния и спектров поглощения методами комбинационной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и аминокислоты цистеин и ее димера Л-цистин показывает наличие низкочастотных колебаний в диапазоне ниже 100 см^{-1} , различных для конформаций мономера, а также различных для мономера и димера (48,47). Однако найти работы, посвященные исследованию спектров поглощения этих веществ методом импульсной терагерцовой спектроскопии не удалось. Поэтому представляется интересным измерение спектров поглощения аминокислоты цистеин и ее димера Л-цистин методом данным методом и

сравнение между собой полученных данных для мономера и димера, а также с данными, полученными методами фурье-спектроскопии и КР спектроскопии.

5. Экспериментальная установка.

При проведении исследований, представленных в данной работе использовался терагерцовый спектрометр, схема которого представлена на рисунке 5.1.

Из лазера на титанате сапфира импульсное излучение с центральной длиной волны 780нм, длительностью 100фс, частотой повторения 100МГц и средней мощностью 0,3Вт падает на делительный кубик 1, делящий луч на два с ортогональными поляризациями. Первый луч с большей мощностью, проходя линию задержки 2, линзой 3 фокусируется на поверхность кристалла ZnTe 4, в котором на эффекте генерации разностной частоты идет генерация импульсного терагерцового излучения. Система из четырёх параболических зеркал 5 излучение, выходящее из кристалла, фокусирует в перетяжку 6, куда помещается исследуемый образец 7, а затем прошедшее сквозь него излучение фокусирует на дипольную антенну 8.

Излучение, пройдя через образец, регистрируется дипольной антенной за счет того, что вместе с терагерцовым импульсом на антенну приходит второй оптический импульс, создающий в подложке антенны свободные носители, которые начинают двигаться под действием поля терагерцового импульса. С электродов антенны снимается напряжение в зависимости от времени задержки между оптическим и терагерцовым импульсом. Линия задержки позволяет измерять временной сигнал с шагом 10фс длительностью до 330пс. Вид такого временного сигнала представлен на рисунке 6.1 в следующей главе. Зависимость напряжения от времени является сверткой трех функций – временного профиля терагерцового импульса, временной огибающей лазерного импульса и аппаратной функции детектора. Поэтому фурье-образ такого сигнала является произведением трех функций: фурье-образа терагерцового импульса, фурье-образа огибающей лазерного импульса и фурье-образа аппаратной функции детектора. Будем называть фурье-образ такого сигнала спектральной аппаратной функцией спектрометра, если на пути терагерцового излучения нет кюветы с исследуемым веществом, а сам сигнал будем называть опорным или реперным. Если терагерцовое излучение после детектора проходит через исследуемый образец, то фурье-образ временного сигнала будет представлять собой произведение спектральной аппаратной функции спектрометра и функции, описывающей прохождение терагерцового излучения через исследуемый образец. Вид этой функции обсуждается в следующей главе. Таким образом, делением спектров опорного сигнала и сигнала после образца, получают информацию о поглощении и преломлении терагерцового излучения в исследуемом образце.

Терагерцовая часть спектрометра помещена в герметичный кожух, который на время измерения продувается не поглощающим в рабочем диапазоне азотом, вытесняющим атмосферный воздух. Это необходимо в связи с тем, что в воздухе содержится большое количество паров воды, имеющей несколько сильных линий поглощения в рабочем диапазоне спектрометра.

При работе с жидкими образцами использовалась тефлоновая кювета с плоскопараллельными стенками, внутренней толщиной $(3,0 \pm 0,1)$ мм и толщиной стенок $(1,2 \pm 0,1)$ мм. При работе с твердыми образцами использовались тефлоновые кюветы с регулируемой внутренней толщиной порядка миллиметра. Все кюветы изготавливались из тефлона, поскольку в рабочем диапазоне он имеет показатель преломления от 1,44 с низкой дисперсией и низкую химическую активность. Во всех экспериментах при работе с жидкими и твердыми образцами кювета помещалась в область перетяжки.

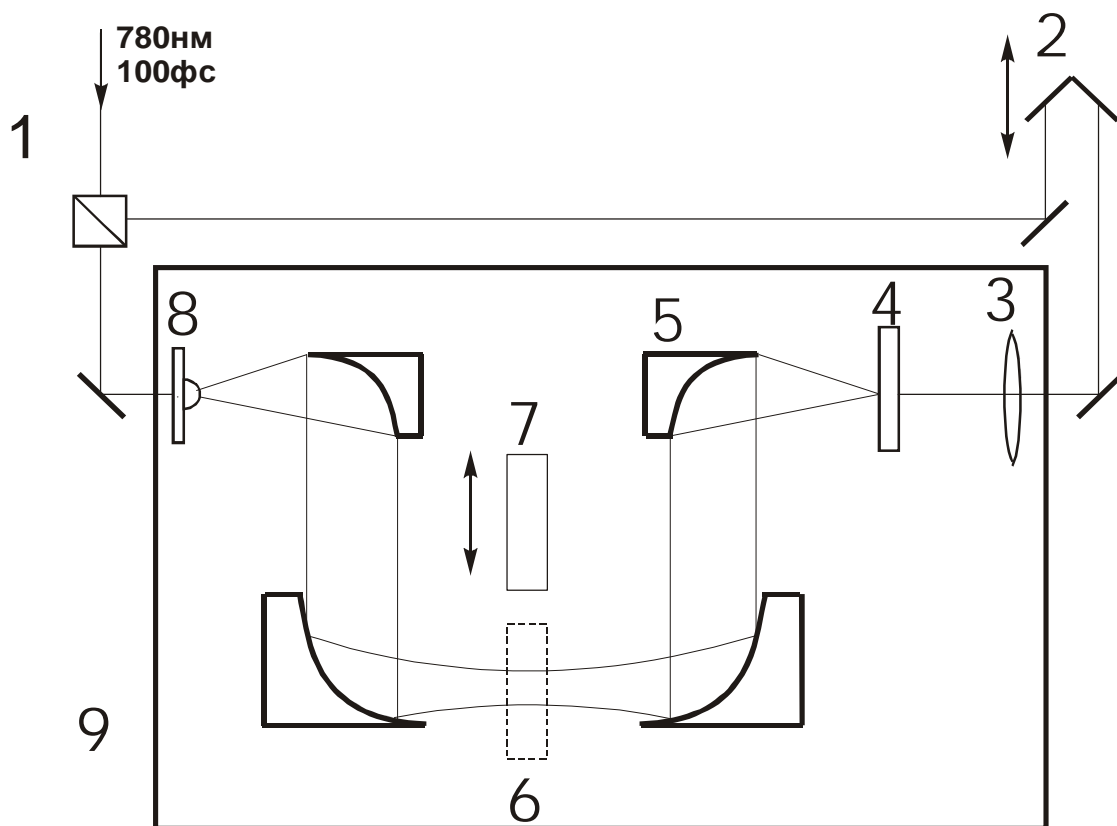


Рисунок 5.1. Схема экспериментальной установки: 1- делительный кубик, 2- линия задержки, 3- фокусирующая линза, 4- генератор кристалл ZnTe, 5- система параболических зеркал, 6- область перетяжки терагерцового луча, 7- исследуемый образец, 8- детектор дипольная антенна, 9- герметичный кожух.

6. Обработка сигнала, получение спектра.

6.1 Временной сигнал с детектора

Рассмотрим обработку сигнала, полученного с детектора. Характерный вид такого временного сигнала после прохождения излучения через пустой тракт спектрометра представлен на рисунке 6.1. На графике одна относительная единица (отн. ед.) для временной зависимости поля ТГИ соответствует 1 мкВ напряжения, получаемого с антенны-детектора и приблизительно 1 нВт средней мощности терагерцового излучения..

Значение временного сигнала в каждой точке (для каждого значения времени задержки, соответствующего определенному положению подвижки) является результатом усреднения значений в этой точке на временном интервале 300мс (при неподвижной подвижке). При этом, период шагов по времени должен быть больше постоянной времени приемно-усилительной системы, иначе сигнал от высокочастотной части спектра отображается не полностью. Эту погрешность можно исключить практически полностью, если брать период шагов примерно на 30% больше времени постоянной приемно-усилительной системы. В нашем эксперименте при выбранных временах усреднения влиянием этого факта на частоты рабочего диапазона можно пренебречь и брать время приемно-усилительной системы и период шагов одинаковыми, что подтверждается измерениями с различными соотношениями времен. При этом погрешность определения величины сигнала с детектора в основном обусловлена флуктуациями мощности лазерного излучения.

Временной сигнал с детектора показанный на рисунке 6.1, фактически представляет собой сумму самого терагерцовый сигнала, внешний постоянный фона от элементов спектрометра и шумов источника и системы регистрации. Фурье-спектр временного сигнала представлен на рисунке 6.2. На всех графиках одна отн. ед. в спектре соответствует 1 отн. ед. \times пс. Времена $t < 0$ на рисунке 6.1 соответствуют ситуации, когда детектирующий лазерный импульс приходит на детектор раньше терагерцового. При этом терагерцовый сигнал равен нулю, и временной сигнал представляет собой фоновый сигнал и шумы системы. Терагерцовый сигнал (рис 6.1) представляет собой главный пик при $t=0$, и два меньших по амплитуде сигнала при $t=42.5$ пс и $t=53$ пс, которые вызваны однократными переотражениям в кристалле ZnTe и в детектирующей антенне. Форма основного пика приблизительно описывается как вторая производная от огибающей лазерного импульса, его длительность равна 2пс. Основной пик сигнала в увеличенном масштабе представлен на вставке в верхнем левом углу рисунка 6.1. Отношение сигнал-шум в этом случае определим как отношение амплитуды главного пика к величине

сигнала при $t < 0$, в случае сигнала, измеренного при пустом тракте спектрометра, он равен 10^{-3} .

6.2 Шумы во временном и спектральном представлении

Поскольку во временном представлении терагерцовый сигнал, постоянный фон и шумы независимы, то в спектральном представлении спектр временного сигнала будет равен сумме спектров терагерцового излучения, фона и шума. Отдельно спектр фона и шума можно получить, перекрыв лазерный луч на генератор, и сняв сигнал с детектора как при стандартном измерении. Спектр такого сигнала представлен на рисунке 6.3.

Такой спектр не описывается как $1/f^n$, где $1 < n < 2$. В рабочем диапазоне от 0,2ТГц до 2,6ТГц его можно аппроксимировать прямой $y = a \cdot x + b$, где $a = (-0,02 \pm 0,01)$, $b = (0,26 \pm 0,01)$, если $[x] = 1\text{ТГц}$, $[y] = 1\text{отн.ед.}$, одинаковая на всех графиках. Вне рабочего диапазона спектр ведет себя приблизительно как $1/f$. Такое поведение спектра определяется шумами детектора. При обработке спектров для правильного определения интенсивности линий в спектре, необходимо вычитать этот спектр фона из реперного спектра и из спектра сигнала, прошедшего через образец, иначе при обработке спектров (описание смотрите ниже) это приводит к завышению интенсивности линии поглощения на относительную величину порядка N/S , где N - уровень шума, S -интенсивность в спектре после образца на частоте линии. При повторении нескольких измерений при одинаковых условиях, изменение временного сигнала происходит на уровне 10^{-3} , что соответствует флуктуациям сигнала из-за шумов.

6.3 Обработка временного сигнала.

Длина выборки T временного сигнала равна произведению величины одного шага Δt на количество шагов N : $T = \Delta t \cdot N$. При этом частота дискретизации спектра равна $\Delta f = 1/T$. Поскольку для вычисления спектра используется быстрое преобразование Фурье (БПФ), то N всегда выбирается так, что $N = 2^k$, где k - целое. Линия задержки позволяет устанавливать минимальное $\Delta t = 1\text{фс}$. Согласно теореме Шеннона³⁵, для того, чтобы периодическое повторение спектра, вызванное дискретизацией временного сигнала, не изменяло повторяемый спектр, необходимо и достаточно выполнение условия $\Delta t \geq 1/2F_{\max}$, где F_{\max} – максимальная частота спектра сигнала, амплитуда которой не мала по сравнению с шумами. Согласно рисункам 6.2 и 6.3 выберем частоту $F_{\max} = 8\text{ТГц}$, тогда $\Delta t = 0,125\text{пс}$.

Пусть временной сигнал не равен нулю в диапазоне $[0, T]$. Тогда в спектре этого сигнала не имеется особенностей уже, чем $1/T$. Таким образом, для веществ, имеющих

узкие линии поглощения, временной сигнал будет длинным. Следовательно, при детектировании такого сигнала имеет смысл снимать сигнал в диапазоне $[0, T]$. Измерение сигнала вне этого диапазона не позволяет лучше прописывать формы линий и лучше определять положение центра линий. Измерение временного сигнала в диапазоне $[0, T]$ эквивалентно умножению неограниченного по длительности сигнала на временную функцию $P(t)$ окна, имеющую вид:

$$P(t) = \begin{cases} 0, & -T_1 \leq t \leq 0, T \leq t \leq T_2, \\ 1, & 0 \leq t \leq T. \end{cases}$$

где T_1 и T_2 конечны. При БПФ такого сигнала в спектре форма линии будет определяться сверткой функции, описывающей реальную форму линии, и функции временного окна $\text{sinc}(2\pi\omega t)$. Согласно критерию Рэлея, при котором можно разрешить две близлежащие линии одинаковой интенсивности, если в срединной точке между линиями амплитуда спектра будет равна 0,8 от значения в центре линии, разрешение по спектру будет равно $1/T$. Значения T_1 и T_2 следует выбирать отличными от 0 и T соответственно для «прописывания» спектра и разрешения близлежащих линий с точностью $1/T$. Для реализации критерия Рэлея должно выполняться соотношение: $T_2 - T_1 \geq 2T$. Нами при обработке выбирались значения T_1 и T_2 так, что $T_2 - T_1 = 4T$. То есть, измеренное значение сигнала продолжалась на времена T_1 и T_2 добавлением нулей с тем же шагом дискретизации по времени, что и в измеренном сигнале. При стандартных измерениях длительность временного сигнала 200пс давала разрешение по спектру будет $0,2\text{см}^{-1}$

Рассмотрим роль переотражений во временном сигнале. Наличие переотражений во временном сигнале приводит появлению высокочастотной модуляции в спектре сигнала, которая значительна на частотах ниже 1.5ТГц, что изображено на рисунке 6.4. Сплошной черной линией показан спектр временного сигнала без переотражений (гладкий спектр), красной линией – спектр временного сигнала с переотражениями (спектр с осцилляциями).

Эта модуляция присутствует как в реперном спектре, так и в сигнальном спектре, и эти осцилляции проявляются в спектре поглощения на низких частотах. При большом соотношении сигнал-шум эта модуляция должна сокращаться при делении спектров и не вносить изменений в спектр поглощения. При малом соотношении сигнал-шум эти модуляции проявляются в спектре поглощения, и на их фоне могут быть не заметны слабые линии поглощения. Таким образом, при спектроскопии вещества со слабыми линиями в диапазоне ниже 1.5ТГц необходимо брать временной сигнал до первого переотражения, либо работать с большими количествами вещества. Однако, наличие узких линий поглощения (например, в газах), приводит к тому, что временной сигнал

после образца не спадает до нуля после первого переотражения. Поэтому, не учитывая сигнал после первого переотражения, мы теряем ценную информационную часть сигнала о веществе, что не желательно. В этом случае нужно брать достаточное количество исследуемого вещества для исследования линий ниже 1.5ТГц. Поскольку спектр ТГИ меньше на высоких частотах, то в случае сильных линий поглощения на высоких частотах и слабых линий на низких частотах, иногда для получения спектра поглощения требуется провести два измерения с разным количеством вещества.

Таким образом, имеет смысл снимать сигнал на временах, когда он отличен от уровня шумов, ограничивая, если возможно, время измерений до времени прихода первого переотражения. Шаг дискретизации по времени следует выбирать не более 0,125пс. Измеренную временную выборку сигнала увеличиваем по времени, добавляя точки со значением 0 с тем же шагом дискретизации, что и в измеренном сигнале, на времена $t < 0$. Применением к полученной временной выборке быстрого преобразования Фурье, получаем спектр сигнала.

6.4 Обработка спектров для получения спектров поглощения исследуемых веществ.

Рассмотрим прохождение терагерцового излучения через тефлоновую кювету при нормальном падении с веществом 3, под которым подразумевается либо исследуемое вещество, либо газовый состав в кожухе. В первом случае мы будем называть сигнал, прошедший через кювету, как сигнал с образцом, во втором случае- как реперный сигнал.

Схематично прохождение терагерцового импульса через кювету с веществом изображено на рисунке 6.5. Электромагнитное излучение с зависимостью поля от частоты как $E(\omega)$ с генератора, проходя систему зеркал, фокусирующих излучение в перетяжку с апертурой 0,5см, падает на границу раздела газовая среда 1- тефлон 2. Пройдя тефлон 2 и вещество 3, то есть частично поглотившись в этих средах и испытав многократные переотражения, поле принимает зависимость от частоты $K_i(\omega)$, где $i \equiv \text{обр}$, если сигнал после образца, и $i \equiv \text{реп}$, если это реперный сигнал.

Связь между $E(\omega)$ и $K_i(\omega)$ можно выразить следующим образом:

$$K_i(\omega) = E(\omega) \cdot A(\omega) \cdot T_{23}(\omega) \cdot S_3(\omega, L) \cdot T_{32}(\omega) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \{R_{23} \cdot S_3(\omega, L) \cdot R_{23}(\omega)\}^m \quad (1)$$

где $K_i(\omega)$ - излучение, регистрируемое детектором; $E(\omega)$ - излучение, падающие на кювету; $A(\omega)$ - аппаратная функция спектрометра, учитывающая отражение на границе тефлон- воздух, поглощение в стенках кюветы и все передаточные характеристики

элементов спектрометра; $T_{ij}(w) = \frac{2n_i}{n_i + n_j}$, $n_i > n_j$ - пропускание на границе среда i - среда j ,

$n_i = n_i(w) = n_i^1(w) + i \cdot \frac{c}{w} a_i(w)$ - комплексный показатель преломления среды i на частоте

ω ; $n_i^1(w)$ - показатель преломления, $a_i(w)$ - коэффициент поглощения по полю;

$$S_3(w, L) = \exp(-i \frac{n_3 \cdot w \cdot L}{c}) \quad (2)$$

- поглощение среды 3, c - скорость света в вакууме; $F_3(w) = \sum_{m=0}^{\infty} \{R_{43} \cdot S_3(w, L) \cdot R_{23}(w)\}^m$ -

член, учитывающий переотражения на границе среды 3. Если просуммировать ряд по m , то получим:

$$F_3(w) = \sum_{m=0}^{\infty} \{R_{32} \cdot S_3(w, L) \cdot R_{23}(w)\}^m = \frac{1}{1 - R_{23}^2(w) \exp(-2i \frac{n_3 w L}{c})} \quad (3)$$

Будем считать, что газовая среда кожуха, то есть азот, не поглощает и не преломляет электромагнитное излучение в рабочем диапазоне, то есть будем считать $n_1 \equiv 1$. Это оправдано отсутствием линейного поглощения в данном диапазоне и низкой энергией терагерцовых импульсов.

Цель спектроскопии, в частности, - получить зависимость от частоты действительной и мнимой частей показателя преломления $n_{OБP}(w)$. Измерив $K_{OБP}(w)$ и $K_{PEП}(w)$, можем получить их отношение:

$$\begin{aligned} \frac{K_{OБP}(w)}{K_{PEП}(w)} &= \frac{E(w) \cdot A(w) \cdot T_{2OБP}(w) \cdot S_{OБP}(w, L) \cdot T_{OБP2}(w) \cdot F_{OБP}(w)}{E(w) \cdot A(w) \cdot T_{21}(w) \cdot S_{PEП}(w, L) \cdot T_{12}(w) \cdot F_1(w)} = \\ &= \frac{T_{2OБP}^2(w) \cdot S_{OБP}(w, L) \cdot \left\{1 - R_{21}^2(w) \cdot \exp(-i \cdot \frac{wL}{c})\right\}}{T_{21}^2 \cdot \exp(-i \frac{wL}{c}) \cdot \left\{1 - R_{23}^2(w) \exp(-2i \frac{n_{OБP} w L}{c})\right\}} = S_{OБP}(n_{OБP}, w, L) \cdot \exp(i \frac{wL}{c}) \cdot Q(n_{OБP}, w) \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$Q(n_{OБP}, w) = \frac{\left\{1 - R_{21}^2 \exp(-2i \frac{wL}{c})\right\} \cdot (1 - R_{2OБP}(w))^2}{T_{21}^2 \cdot \left\{1 - R_{23}^2(w) \exp(-2i \frac{n_{OБP} w L}{c})\right\}}, \quad (5)$$

где $R_{21}^2 = 0.18$, $T_{21}^2 = 0.76$. Тогда

$$S_{OБP}(n_{OБP}, w, L) = \frac{1}{Q(n_{OБP}, w)} \cdot \exp(i \frac{wL}{c}) \cdot \frac{K_{OБP}(w)}{K_{PEП}(w)} \quad (6)$$

Формула $Q(\omega)$ описывает изменение амплитуды и фазы волны при прохождении границы раздела двух сред при прямом прохождении волны и при многократных переотражениях. Уравнение (6) в общем виде относительно $n_{OБP}(\omega)$ не имеет аналитического решения, но можно получить численное решение уравнения (36). В свою очередь, если в формуле (6) пренебречь $Q(\omega)$, посчитав его равным единице, то можно получить простые формулы для расчета показателей $n_i^1(\omega)$ преломления и поглощения $a_i(\omega)$:

$$n_i^1(\omega) = \{Phy(K_{PEП}(\omega)) - Phy(K_{OБP}(\omega))\} \cdot \frac{c}{\omega L} + 1 \quad (7)$$

$$a_i(\omega) = \frac{1}{L} \cdot \ln\left(\frac{R[K_{PEП}(\omega)]}{R[K_{OБP}(\omega)]}\right), \quad (8)$$

где $Phy(K_i(\omega))$ и $R[K_i(\omega)]$ - фаза и модуль $K_i(\omega)$. При этом из $Phy(K_i(\omega))$ нужно вычесть постоянную составляющую.

6.5 Точность определения значений показателя поглощения и преломления.

Рассмотрим, к каким ошибкам приводит предположение $Q(\omega) \approx 1$. Будем рассматривать прошедшую волну как сумму волны, не испытавшей ни одного переотражения, и волны, являющейся результатом сложения всех переотраженных прошедших волн. При прохождении излучения через плоскопараллельную пластину, образованную стенками кюветы, возникает интерференция Фабри-Перо. Это приводит к модуляции вышедшего излучения по частоте. То есть при вычислении спектра поглощения для изначально гладкой функции показателя поглощения от частоты без учета $Q(\omega)$ наблюдались бы «линии» поглощения. Учет коэффициента $Q(\omega)$ позволил бы учесть эту модуляцию и получить гладкий спектр. Величину модуляции можно оценить по формуле (3) следующим образом. Максимальное отличие $F_3(\omega)$ от 1 по модулю будет для частот, для которых фаза в экспоненте будет кратна π . То есть отношение измеренного значения показателя поглощения к действительному значению показателя поглощения будет равно $\frac{1}{1 - R_{23}^2(\omega) \exp(-2a(\omega))}$. Таким образом, для веществ, для которых $R_{23}^2(\omega) \exp(-2a(\omega)) \ll 1$ можно пренебрегать отличием $Q(\omega)$ от 1 с относительной погрешностью определения коэффициента поглощения не более, чем $R_{23}^2(\omega) \exp(-2a(\omega))$. Такое приближение оправдано в большинстве случаев, поскольку

большое значение коэффициента отражения обычно сопровождается сильным поглощением.

При прохождении излучения через границу двух сред величина прошедшего излучения определяется коэффициентом прохождения, который тем меньше, чем больше разница показателей преломления двух сред. Нечет этого факта при обработке результатов приводит к появлению фона в спектре поглощения. Характер зависимости фона от частоты соответствует поведению показателя преломления в зависимости от частоты. Этот факт необходимо обязательно учитывать при работе с веществами с сильной дисперсией. Этот фон можно учесть, разделив полученное значение коэффициента поглощения на коэффициент пропускания, рассчитанный на основе полученного значения показателя преломления. Если вещество имеет линию поглощения, то в пределах этой линии наблюдается аномальная дисперсия. То есть, при неучете коэффициента пропускания для коэффициента поглощения мы увидим линии со смещением в низкочастотную область центром на величину, порядка произведения изменения коэффициента поглощения в пределах ширины линии Δn на ширину линии, уменьшенной амплитудой относительно фона на относительную величину порядка $\Delta n/n$. Этим изменением чаще всего можно пренебречь на фоне погрешностей из-за интерференции Фабри-Перо.

Таким образом, предположение $Q(\omega) \approx 1$ приводит к погрешности в вычислении показателя поглощения на относительную величину $R_{23}^2(\omega) \exp(-2a(\omega) \cdot L)$, которая рассчитывается из полученных значений для показателя преломления $n_i^1(\omega)$ и коэффициента поглощения $a_i(\omega)$.

Так же при определении значений $n_i^1(\omega)$ и $a_i(\omega)$ большое значение имеет точность определения толщины образца и величина флуктуаций мощности лазерного излучения. При работе с кюветой толщиной (3.1+/-0.1)мм, где точность определения толщины определяется точностью фрезерного станка, относительная погрешность составляет 3%. При работе с более тонкими образцами это погрешность может быть больше. Величина флуктуации мощности излучения из титансапфирового лазера 2% определяет относительную погрешность 2% для коэффициента поглощения, и практически не играет роли для показателя преломления. Таким образом, в общем случае величина относительной ошибки не более 20%. При определении абсолютных значений показателя преломления основную роль играет точность определения толщины исследуемого образца.

При работе с твердыми веществами в порошках в спектре поглощения, помимо всего прочего, наблюдается общий фон, растущий с частотой, обусловленный рассеянием излучения на частицах порядка длины волны- рассеянием Ми. В некоторых случаях для уменьшения фона целесообразно снимать спектр вещества в жидкости, показатель преломления которой близок к показателю преломления исследуемого вещества. При этом нужно учитывать, что вместе с уменьшением фона в полученном спектре может происходить изменение положения, формы и структуры линий, обусловленное межмолекулярным взаимодействием между исследуемым веществом и растворителем.

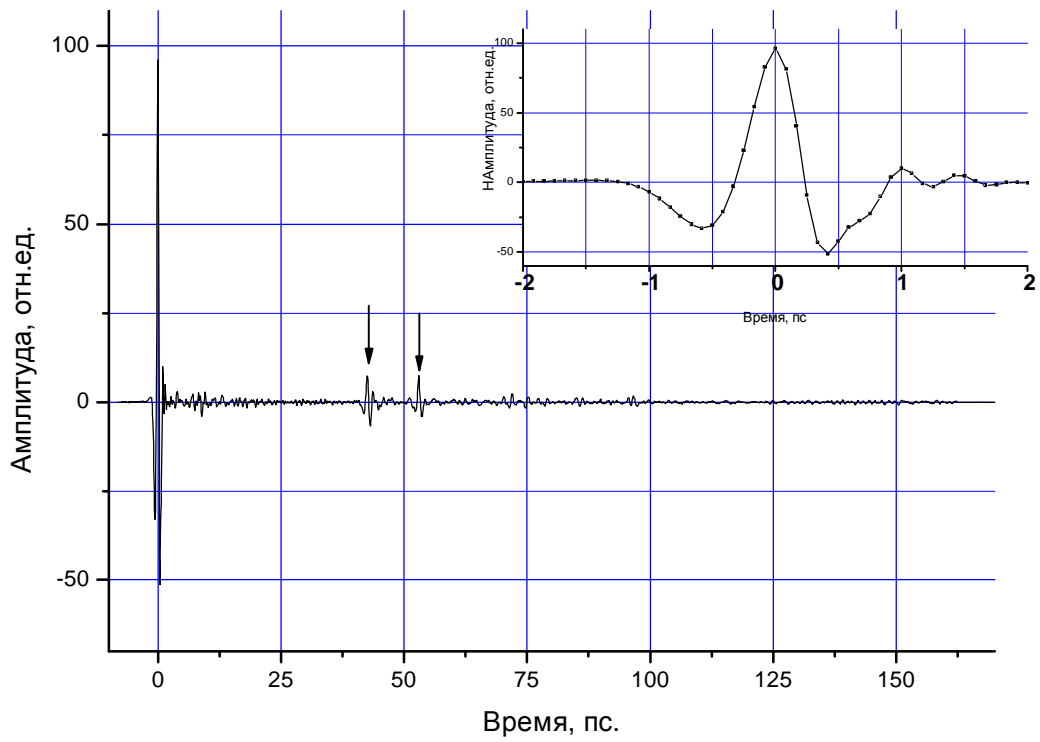


Рисунок 6.1 Временной сигнал с детектора, стрелками указаны пики, вызванные однократными переотражениями в кристалле ZnTe и антенне.

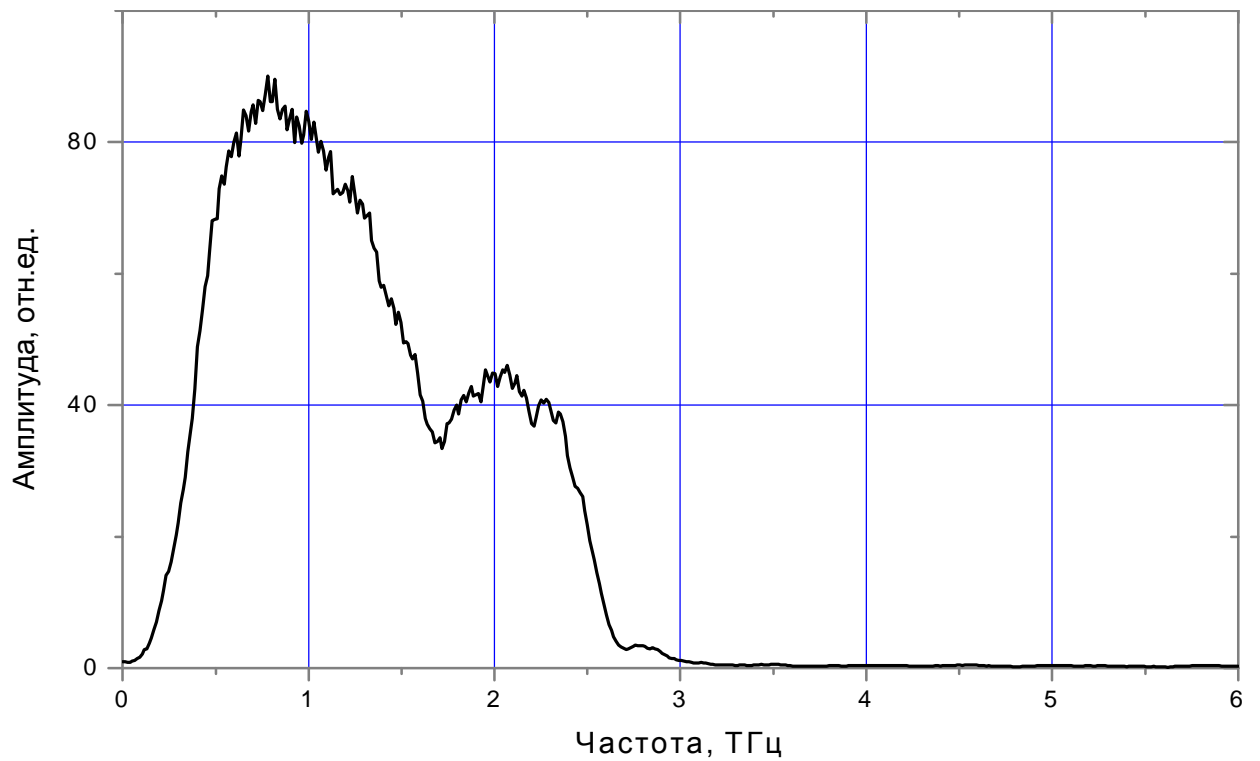


Рисунок 6.2 Фурье-спектр временного сигнала с детектора.

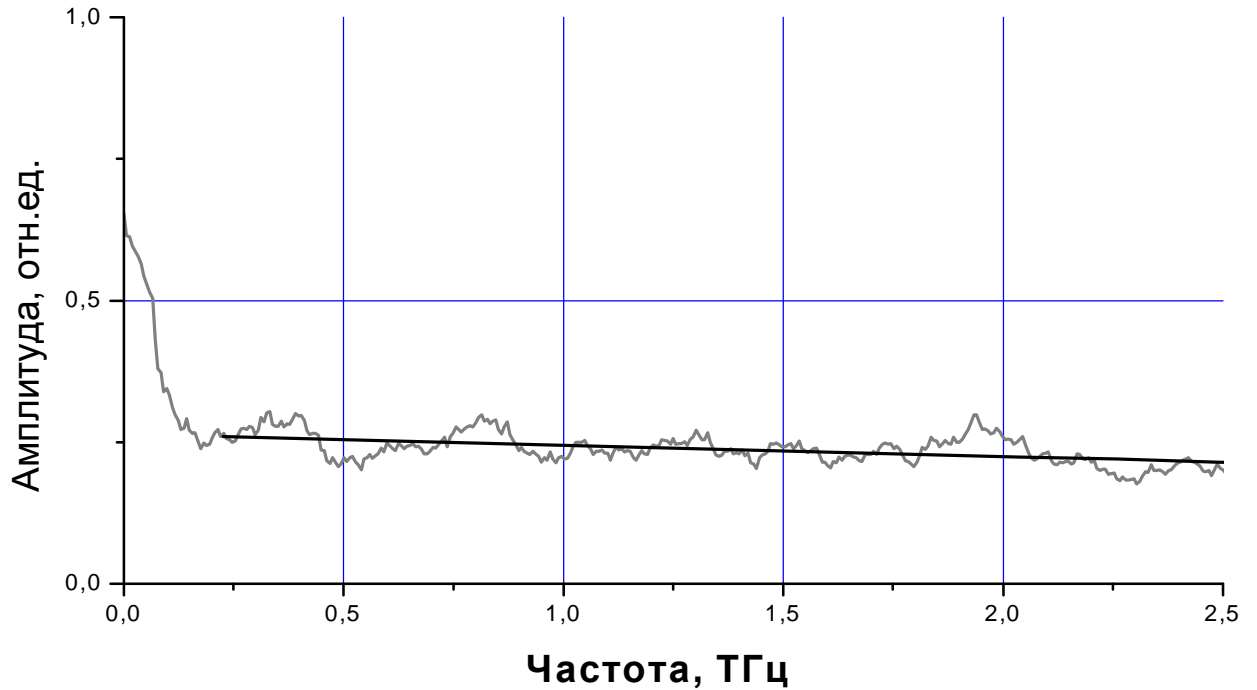


Рисунок 6.3 Спектр отклика системы в отсутствие терагерцового сигнала (серая кривая) и его аппроксимация линейной функцией $y=a*x+b$, где $a=(-0,02\pm 0,01)$, $b=(0,26\pm 0,01)$ (черная кривая).

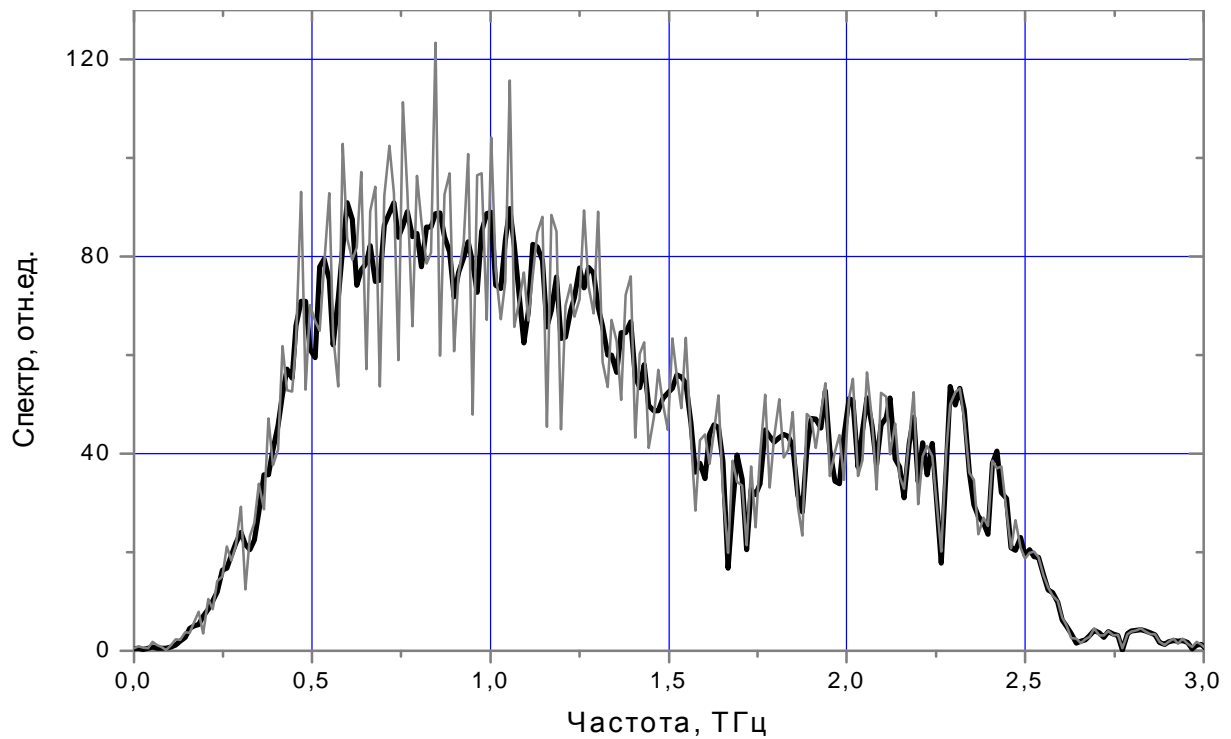


Рисунок 6.4. Спектр сигнала с преотражениями (серая кривая) и спектр сигнала без преотражений (черная кривая).

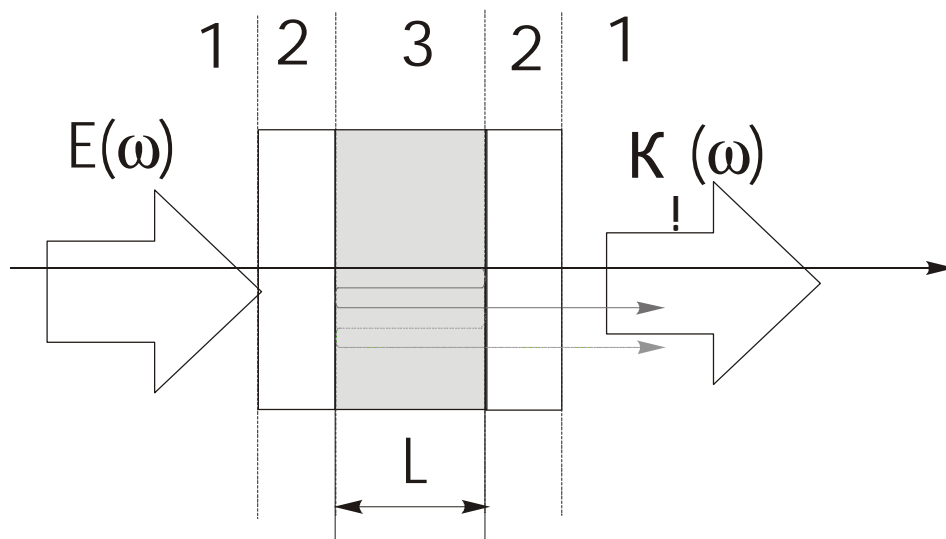


Рисунок 6.5. Схема прохождения терагерцового излучения через кювету с веществом:
1-газовая среда кюветы, 2- тефлон, 3- исследуемое вещество или газовая среда кюветы.

7 Экспериментальные результаты и их анализ.

В этой главе представлены экспериментальные результаты, которые обрабатывались согласно методу, представленному в предыдущей главе 6.

7.1 Апробация метода получения спектров на примере паров воды.

7.1.1 Экспериментальные результаты.

Спектр паров воды в исследуемом диапазоне достаточно хорошо изучен. Поэтому для характеристики спектрометра был измерен спектр поглощения насыщенных паров воды в диапазоне от 10 до 90см⁻¹. В качестве сигнала использовался сигнал через атмосферу при температуре 294°К и влажности 70%+/-10%. В качестве репера использовался сигнал при продувке защитного кожуха азотом. Таким образом, абсолютное значение сечения поглощения для каждой линии определяется с точностью 15%, а относительная интенсивность линий друг относительно друга определяется с точностью от 2% до 20%, что определяется интенсивностью линии и её частотой. Измеренный спектр паров воды представлен на рисунке 7.1, линии поглощения и их интенсивность для сравнения с литературными данными из работ (37) и (38) и рассчитанным спектром представлены в таблице 6.1. На рисунке (7.2) для сравнения представлены измеренный спектр и спектры из работ (38) и (39). Согласно рисунку (и таблице), видно, что данные о положениях линий поглощения совпадают, но соотношения интенсивностей для некоторых линий не совпадают, что может быть связано с формой сигнала и методом обработки сигнала.

В работе (37) спектр поглощения паров воды получен методом терагерцовой спектроскопии в диапазоне от 7см⁻¹ до 48см⁻¹ с длительностью скана 200пс. В качестве реперного сигнала также использовался сигнал после прохождения газовой камеры, заполненной азотом. В работе (38) спектр поглощения паров воды получен методом фурье- спектроскопии в диапазоне от 10см⁻¹ до 125см⁻¹ с разрешением 0,1см⁻¹, который был также рассчитан теоретически. В работе (39) спектр получен методом ТС в диапазоне от 10см⁻¹ до 85см⁻¹ при нормальных условиях.

Измеренный в данной работе спектр паров воды в диапазоне 6см⁻¹- 90см⁻¹ содержит 33 линий поглощения. Исходя из чувствительности спектрометра, при которой в спектре будут наблюдаться пары воды, минимальная влажность воздуха составляет порядка 2%, минимальный путь терагерцового луча в атмосфере при нормальных условиях составляет один сантиметр пути.

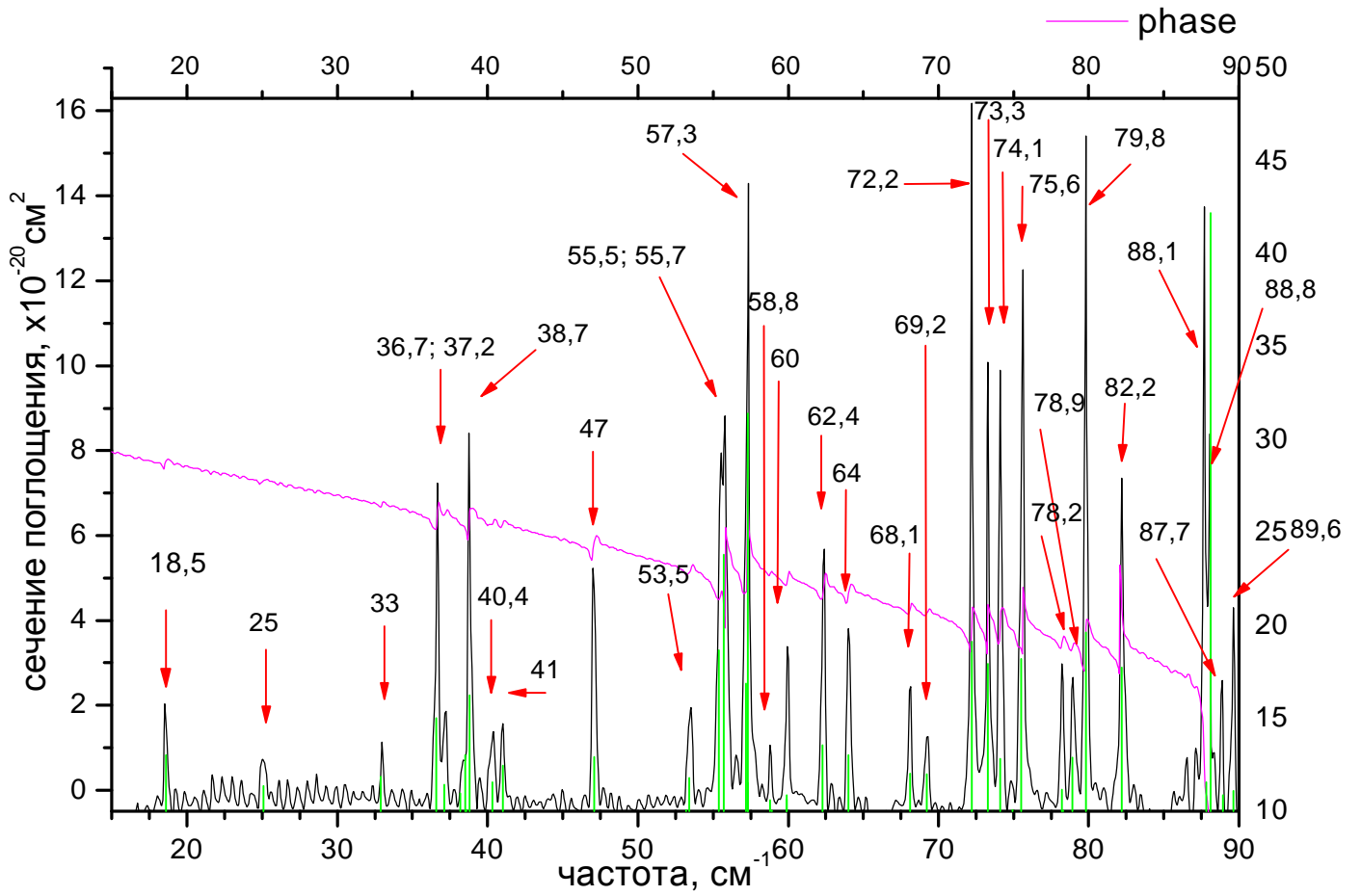


Рисунок 7.1 Спектр поглощения по амплитуде паров воды измеренный- черная линия, рассчитанный- серая.

Таблица 7.1 Спектр поглощения паров воды, полученный методом ТГС и рассчитанный спектр в данной работе, а также данные из работ (37) и (38).

Результаты данной работы						Результаты работы 37		Результаты работы 38		
эксперимент			теория			ν , см ⁻¹	I, отн. ед.	ν , см ⁻¹	переход	I, отн. ед.
ν , см ⁻¹	$\delta \nu$, см ⁻¹	σ , 10 ⁻²⁰ см ²	ν , см ⁻¹	переход	I, отн. ед.					
18,6	0,2	2,30	18,6	1/-1-1/1	0,71	18,6	9,4	18,58	1(-1)->1(1)	19,3
25,1	0,4	0,89	25,1	2/-2-2/0	0,32	25,1	6,9	25,09	2(-2)->2(0)	21,3
33	0,2	1,27	32,9	1/0-2/-2	0,44	32,9	5	32,95	1(0)->2(-2)	9,2
36,7	0,2	7,70	36,6	3/-3-3/-1	1,18	36,6	32	36,59	3(-3)->3(-1)	140,9
			37,0	9/0-10/-6	0,00					
37,2	0,3	2,11	37,1	0/0-1/0	0,34	37,1	10,1	37,13	0(0)->1(0)	6,2
38,4	0,2	0,94	38,2	7/-3-8/-7	0,23					
			38,5	2/1-3/-1	0,71	38,8	37,9	38,45	2(1)->3(-1)	15,3
38,8	0,2	8,97	38,6	5/3-6/-1	0,02			38,62	5(3)->6(-1)	3,1
			38,8	3/-1-3/1	1,47			38,8	3(-1)->3(1)	153
40,3	0,4	1,78	40,3	4/-2-4/0	0,37	40,3	9,8	40,3	4(-2)->4(0)	61,4
41	0,3	5,40	41,0	2/0-2/2	0,58	41,0	8,5	41,0	2(0)->2(2)	29,4
47,1	0,3	2,16	47,1	5/-3-5/-1	0,69	47,0	23,1	47,0	5(-3)->5(-1)	191,1
53,5	0,4		53,2	8/1-9/-5	0,02					
		7,79	53,4	4/-4-4/-2	0,42			53,5	4(-4)->4(-2)	76,6
55,5		8,64	55,4	2/-1-2/1	2,03			55,4	2(-1)->2(1)	111,4
55,7	0,6	15,02	55,7	1/-1-2/-1	3,24			55,7	1(-1)->2(-1)	159,2
57,3	0,2	1,31	57,2	4/1-5/-5	1,61			57,2	5(-5)->4(1)	1
			57,3	2/-1-3/-3	5,02			57,3	2(-2)->3(-2)	247,6
			57,3	5/0-6/-6	0,36					
58,8	0,2	3,71	58,8	6/-2-6/0	0,14			58,8	6(-2)->6(0)	48,6
			58,9	6/2-7/-2	0,01			58,9	6(2)->7(-2)	2
59,9	0,2	6,10	59,9	6/-4-6/-2	0,15			59,9	6(-4)->6(-2)	58,9
		4,13	59,9	7/-3-7/-1	0,21			60,0	7(-3)->7(-1)	89,2
62,4	0,2	2,86	62,3	5/-1-5/1	0,84			62,3	5(-1)->5(1)	210,2
64	0,3	1,69	64,0	3/-2-3/0	0,71			64,0	3(-2)->3(0)	77,9
68,1	0,2	16,62	68,1	4/0-4/2	0,48			68,1	4(0)->4(2)	80,4
69,2	0,4	18,21	69,2	3/0-4/-2	0,47			69,2	3(0)->4(-2)	42,4
72,2	0,2	10,33	72,2	2/-2-3/-2	2,14			72,2	2(-2)->3(-2)	164,2
73,3	0,2	0,66	73,3	3/1-3/3	1,86			73,3	3(1)->3(3)	179,5
74,1	0,2	16,57	74,1	5/-5-5/-3	0,67			74,1	5(-5)->5(-3)	290,2
74,8	0,4	3,43	74,9	7/1-8/-3	0,02			74,9	7(1)->8(-3)	5,7
75,6	0,2		75,5	4/-3-4/-1	1,93			75,5	4(-3)->4(-1)	328,9
78,2	0,2	3,05	78,2	7/-5-7/-3	0,28			78,2	7(-5)->7(-3)	143,2
79	0,3	18,73	78,9	3/0-3/2	0,68			78,9	3(0)->3(2)	66,8
79,8	0,2	8,07	79,8	3/-2-4/-4	2,26			79,8	3(-2)->4(-4)	254,7
82,2	0,2	13,61	82,2	4/-1-4/1	1,82			82,2	4(-1)->4(1)	313
87,7	0,2	8,21	87,8	5/-2-5/0	0,37			87,8	5/-2-5/0	110
88,1	0,2	2,35	88,1	3/-3-4/-3	7,55			88,1	3/-3-4/-3	996
88,8	0,2	2,82	88,9	7/-1-7/1	0,21			88,9	7/-1-7/1	99

89,6	0,2	2,30	89,6	5/-4-5/-2	0,26			89,6	5/-4-5/-2	121
------	-----	------	------	-----------	------	--	--	------	-----------	-----

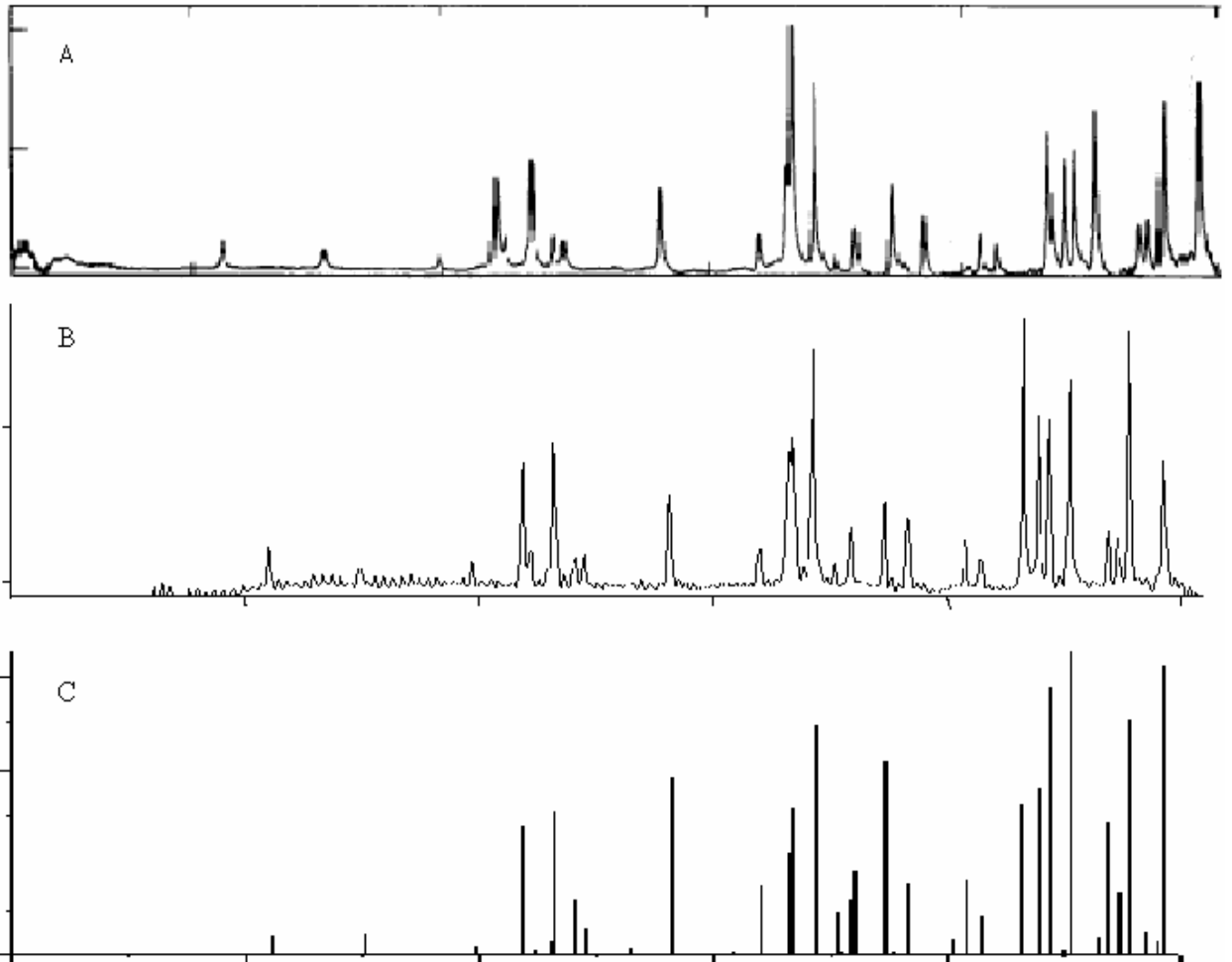


Рисунок 7.2 Спектр паров воды в диапазоне 0,5-2,55ТГц: А- работа(39), В рез-т данной работы, С- численный расчет из работы (38)

Для газов основной вклад в неоднородное уширение линий даёт доплеровский эффект. Доплеровская ширина линии Δf_0 описывается формулой:

$$\Delta f_0 \approx 7.2 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} f_0$$

где T – абсолютная трансляционная температура молекул в $^{\circ}K$, M – масса молекулы в атомных единицах массы, f_0 - положение центра линии. Так, для линии с $f_0 = 30 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре для молекул воды доплеровское уширение составляет $\Delta f_0 \approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, что на порядок меньше среднего разрешения по спектру. Следовательно, ширины линий в измеренном спектре паров воды определяются шириной спектрального окна. Поэтому наиболее верной будет не величина интенсивности линии в спектре, а ее интегральная интенсивность.

7.1.2 Расчет спектра поглощения паров воды.

Согласно (40), энергия первого возбужденного колебательного уровня молекулы H_2O равна $1594,7\text{см}^{-1}$, а комнатная температура в терминах обратных сантиметров равна 200см^{-1} . Следовательно, условиям эксперимента соответствует основное электронное и колебательное состояние. Рассмотрим вращательные уровни паров воды в этом состоянии.

Молекула воды относится к точечной группе C_{2v} . Главные моменты инерции молекулы I_A , I_B и I_C не равны друг другу, и молекула воды является ассиметричным волчком. Согласно квантовой механике, для ассиметричного волчка в общем случае нельзя получить выражения для уровней энергии. Нахождение собственных значений и собственных векторов вращательного гамильтониана производится численной диагонализацией его матрицы, что в итоге для каждого значения J сводится к решению уравнения степени $2J+1$ с параметром, зависящим от моментов инерции молекулы, т.е. для разных молекул уравнения будут иметь разные коэффициенты. Это уравнение степени $2J+1$ обычно разбивается на несколько уравнений меньшей степени. (41, 43). Выражение для энергии может быть записано в различных формах, в частности, в следующем виде:

$$F(J_t) = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + [A - \frac{1}{2}(B+C)] \cdot W_t$$

где J - вращательное квантовое число, для каждого из которых существует $2J+1$ уровней, которые различаются квантовым числом τ , принимающим значения $-J, -J+1, \dots, J$;

$F(J_t)$ - энергия вращательного уровня J_t , величины $A = \frac{h}{8p^2 c I_A}$, $B = \frac{h}{8p^2 c I_B}$,

$C = \frac{h}{8p^2 c I_C}$ - вращательные параметры, равные $27,88\text{см}^{-1}$, $14,52\text{см}^{-1}$ и $9,28\text{см}^{-1}$

соответственно (40); W_t - корни уравнений степени $2J+1$.

Обычно, при построении вращательного гамильтониана очень сложно учесть нежесткость молекулы, т.е. её деформацию под действием центробежных сил. Это приводит к завышению значений энергии уровней, что особенно сказывается при больших значениях τ и J . Поэтому к полученным значениям вычисляют поправки, учитывающие центробежное «расползание» молекулы. Затем для разрешенных переходов вычисляют их частоту и интенсивность. Сопоставлением рассчитанного спектра с экспериментальными данными, переходам приписывают новые значения центров линий и интенсивностей из измеренного спектра. Затем, исходя из этих данных, вычисляют значения энергетических уровней. Затем снова рассчитывают спектр и сравнивают с экспериментальными данными. Эти операции повторяют до тех пор, пока рассчитанный спектр не будет

оптимально соответствовать измеренному, что будет говорить об наилучшем соответствии рассчитанных значений энергетических уровней реальным значениям. В этой работе для приписывания линий в измеренном спектре определенным переходам, был рассчитан спектр с использованием значений уровней энергии из книги (40).

Энергетические уровни и соответствующие им волновые функции классифицируются по типам полной симметрии либо по свойствам симметрии только вращательной собственной функции. Мы будем использовать последнюю. При таком рассмотрении энергетические уровни характеризуются согласно поведению вращательной волновой функции при повороте на 180° относительно трех осей a, b и c, (рис. 7.3) соответствующих главным моментам инерции I_A , I_B и I_C соответственно (при этом обычно выбирают $I_A < I_B < I_C$). Так как одна из

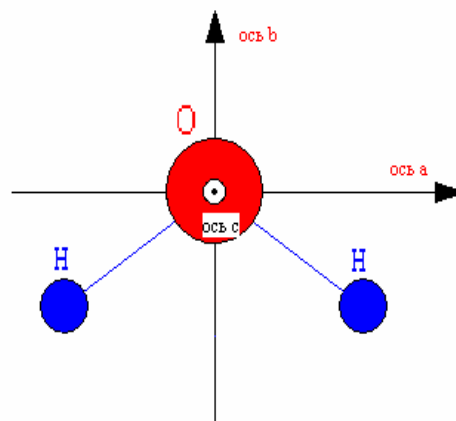


рисунок 7.3

этих операций эквивалентна двум другим, выполненным последовательно, то достаточно определить поведение вращательных уровней по отношению к двум из них. Обычно рассматривают поворот относительно осей c и a. Таким образом, существуют четыре различных типа уровней, которые кратко обозначаются знаками ++, +-, -+, --, где первый знак обозначает поведение вращательного уровня при повороте относительно оси c, а второй – относительно оси a. Эти четыре типа уровней также обозначают буквами A , B_c , B_a и B_b (41).

Общая четность уровня для молекулы воды будет равна произведению двух представленных четностей.

Рассмотрим влияние ядерных спинов на спектры. Для ядерных спинов приняты следующие обозначения: $I(H)=1/2$, $I(O)=0$. Соответственно, два ядра водорода в молекуле воды могут иметь спин равный 0 или 1. Если общий спин равен нулю, такую молекулу называют пара-изомером, и встречаются только те уровни, для которых полная собственная функция симметрична относительно перестановки этих двух ядер, то есть, разрешены только симметричные уровни. Если спин ядер не равен нулю, такую молекулу называют орто-изомером, тогда появляются как симметричные, так и ассиметричные уровни. Орто- и пара- изомеры в обычных условиях не переходят друг в друга даже при столкновениях. Соответственно, различные линии в инфракрасном спектре соответствуют различным изомерам. Обычно антисимметричные уровни имеют статистический вес, превосходящий в три раза статистический вес симметричных уровней, т.е. соотношение

3:1. Но в связи с тем, что орто- и пара-изомеры поглощаются различными молекулами по-разному, это соотношение уровней может меняться (42). Так, при поглощении воды древесным углем, это соотношение при больших временах (более 5 часов) равно 2:1. В работе 42 это соотношение изомеров определялось по соотношению интенсивностей орто- и пара-линий.

Правила отбора для паров воды для вращательного инфракрасного спектра выглядят следующим образом:

$$\text{для числа } J \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

для типов полной симметрии $++<->-$ и $+-<->-+$.

Интенсивность перехода с частотой ν с уровня с квантовыми числами J, τ и энергией $E_{J\tau}$ на уровень с квантовыми числами J^1, τ^1 определяется следующей формулой:

$$I_{J\tau}^{J^1\tau^1} = \frac{8 \cdot p^3 n}{4\pi e_0 \cdot 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \cdot n\right) \right] N \frac{g_{J\tau}}{Z(T)} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J\tau}\right) \cdot \left| M_{J\tau}^{J^1\tau^1} \right|^2$$

где k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, N - число поглощающих частиц в объеме вещества, $g_{J\tau}$ - статистический вес уровня, обусловленный спином одинаковых ядер, равный 1 для симметричных уровней и 3 для ассиметричных уровней, $Z(T)$ - статистическая сумма, учитывающая населенность и статистический вес всех уровней, член $\exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J\tau}\right)$ определяет населенность уровня с энергией $E_{J\tau}$, $M_{J\tau}^{J^1\tau^1}$ - матричный элемент оператора дипольного момента перехода, определяемый на точных волновых функциях вращательного гамильтониана молекулы.

В формуле для интенсивности все величины, кроме матричного элемента оператора дипольного момента перехода, хорошо известны. Точное вычисление величины $\left| M_{J\tau}^{J^1\tau^1} \right|^2$ - достаточно сложная задача, требующая знания точных волновых функций и большого числа параметров для каждого энергетического уровня.

Для того, чтобы линии в измеренном спектре приписать определенным переходам, можно воспользоваться методом расчета интенсивностей линий, предложенным авторами работы (43). В этом методе обращается внимание на то, что уже при $J=2$ уровни с большим τ объединяются в пары, то есть энергии двух уровней из одной пары очень близки по величине по сравнению с энергией уровней из соседних пар. Так, например, для $J=2$ энергия уровней с $\tau=2, 1$ равна $135 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, этот 1-ый класс уровней, соответствующих вращению вокруг оси с наименьшим моментом инерции; для $\tau=-2, -1$ энергия равна $75 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, это 2-ой класс уровней, соответствующий вращению вокруг оси с наибольшим моментом инерции; энергия уровня с $\tau=0$ равна 95 см^{-1} , и этот уровень

относится к промежуточной зоне. Для уровней из 1-го и 2-го класса энергии и волновые функции более-менее аппроксимируются энергиями и волновыми функциями симметричного ротатора. Поэтому, авторы статьи предлагают использовать для вычисления интенсивности формулы, как для симметричного волчка, проводя соответствующую перенумерацию τ следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{1 класс} \quad \tau = J, J-1 & \text{ соответствует } K = J \\ & \tau = J-2, J-3 \rightarrow K = J-1 \text{ и т.д.;} \\ \text{2 класс} \quad \tau = -J, -J+1 & \rightarrow K = J \\ & \tau = -J+2, -J+3 \rightarrow K = J-1 \text{ и т.д..} \end{aligned}$$

При этом, если переход происходит между уровнями, принадлежащими разным классам, или между уровнем определённого класса и уровнем из промежуточной зоны, то расчеты производятся как для переходов внутри каждого класса отдельно, а затем вычисляется средняя интенсивность. Получаемая при этом аппроксимация достаточна груба, но дает некоторую основу при интерпретации линий.

Формулы для вычисления интенсивностей в этом методе имеют вид (как для случая симметричного волчка):

$$I_{J,t}^{J-1,K-1} = \frac{CF_n}{c} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J-1,t-1}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \cdot n\right)\right] \cdot (J+K)(J+K-1)/J,$$

$$I_{J,t}^{J-1,K+1} = \frac{CF_n}{c} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J-1,t+1}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \cdot n\right)\right] \cdot (J-K)(J-K-1)/J,$$

$$I_{J,t}^{J,K-1} = \frac{CF_n}{c} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J,t-1}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT} \cdot n\right)\right] \cdot (2J+1)(J+K)(J-K+1)/J(J+1)$$

$F_{\square} = 3/4$ или $1/4$ для ассиметричных и симметричных уровней, C - константа, учитывающая число поглощающих частиц и статистическую сумму $Z(T)$, а также некоторые константы.

Результаты расчета – переход, его частота и интенсивности, рассчитанные по вышеописанному методу приведены в таблице 1. В результате, все линии в измеренном спектре удалось приписать определенным переходам. Интенсивности линий, рассчитанные по вышеописанному методу, слабо, но коррелируют с экспериментальными значениями. При этом, значения интенсивностей для переходов между уровнями, принадлежащими разным классам или с участием уровней из промежуточной зоны, оказываются сильно заниженными. Для остальных случаев отношение вычисленной интенсивности и измеренной лежит в диапазоне $0,3 \pm 0,1$, что для приближения, в рамках которого используется вышеописанный метод, вполне удовлетворительно.

Таблица 7.2. Энергия уровней от $J=0$ до $J=10$ с указанием четности уровня, нечетные уровни относятся к ортоизомерам и имеют статвес 3, четные уровни относятся к параизомерам и имеют статвес 1.

J	Энергия	чётность	J	Энергия	чётность	J	Энергия	чётность
J=0	0	++		446,69	++		920,41	- +
				447,2	+ -		920,41	--
	23,78	- +		542,8	--		1079,41	+ -
J=1	37,06	--		553	- +		1080,72	++
	42,3	+ -		602,78	++		1202,28	- +
				649,11	+ -		1216,62	--
	70,03	++	J=6	661,63	--		1283,29	+ -
	79,38	+ -		756,9	- +		1340,98	++
J=2	95,04	--		757,84	++		1360,85	- +
	134,81	- +		888,85	+ -	J=9	1475,46	--
	136,1	++		888,89	--		1477,78	+ -
				1045,34	- +		1631,81	++
	136,74	- +		1045,34	++		1631,95	- +
	142,17	--					1811,18	--
	173,33	+ -	7	586,32	- +		1811,18	+ -
J=3	206,25	++		586,53	--		2010,67	++
	212,07	- +	5	704,4	+ -		2010,67	- +
	285,26	--		709,54	++		2226,41	--
	285,45	+ -	3	782,54	- +		2226,41	+ -
				816,78	--			
	221,9	++		842,65	+ -		1114,91	++
	224,74	+ -	J=7	927,92	++		1114,91	+ -
	275,21	--		931,5	- +		1293,49	--
	300,33	- +		1059,88	--		1294,07	- +
J=4	315,66	++	3	1060,07	+ -		1438,50	++
	382,49	+ -		1216,63	++		1446,68	+ -
	383,9	--	5	1216,63	- +		1538,65	--
	488,24	- +		1395,26	--		1581,88	- +
	488,24	++		1395,26	+ -		1614,43	++
							1719,75	+ -
	325,23	- +		744,24	++	J=10	1726,23	--
	326,49	--		744,31	+ -		1875,68	- +
	399,45	+ -		883,12	--	2	1876,16	++
	416,02	++		885,84	- +		2055,04	+ -
	446,52	- +		983,22	++	4	2055,04	--
J=5	503,94	--		1006,38	+ -		2255,08	- +
	508,86	+ -		1052,92	--	6	2255,08	++
	610,21	++		1123,11	- +		2472,44	+ -
	610,42	- +	J=8	1132,10	++	8	2472,44	--
	742,3	--		1255,45	+ -		2703,28	- +
	742,3	+ -		1256,24	--	10	2703,28	++
				1411,89	- +			
				1411,89	++			
				1591,47	+ -			
				1591,47	--			
				1789,77	- +			
				1789,77	++			

7.2 Спектры поглощения растворителей.

Для определения растворителей, пригодных для спектроскопии в терагерцовом диапазоне, были измерены спектры поглощения следующих жидкостей: ацетон, ДМФА, хлороформ, четыреххлористый углерод. Спектры двух растворителей – хлороформа и четыреххлористого углерода, обладающих наименьшим поглощением представлены на рисунке 7.4; ацетон проявил очень сильное поглощение в рабочем диапазоне, что характерно для полярных жидкостей в этом диапазоне (44). Для сравнения на рисунке приведены данные из работы (45) по поглощению четыреххлористого углерода, полученные методом ТГС.

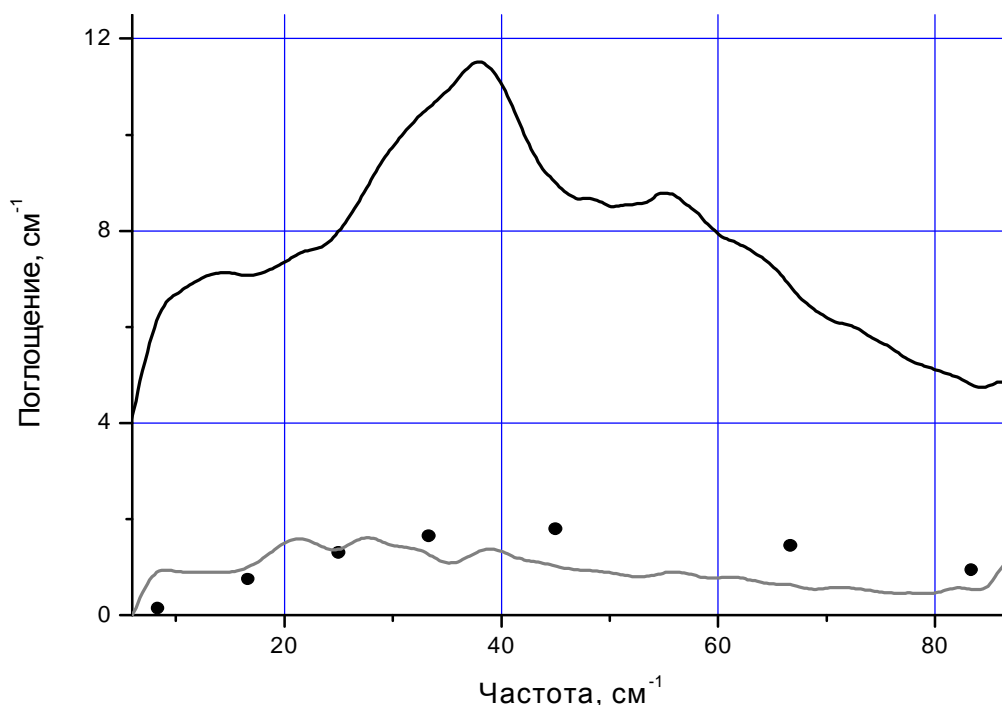


Рисунок 7.4 Спектр поглощения хлороформа и четыреххлористого углерода CCl_4 . Точками обозначены данные, полученные методом ТГС в работе (45).

Согласно графику, наименьшим поглощением и дисперсией в рабочем диапазоне частот обладает четыреххлористый углерод, даже по сравнению с хлороформом, который часто используется в качестве растворителя и буферной жидкости в спектроскопии в этом диапазоне.

7.3 Спектры поглощения аминокислоты цистеин и ее димера Л-цистин.

Аминокислота цистеин играет важную роль в формировании вторичной структуры белков за счет образования дисульфидных мостиков, например, при образовании инсулина и ферментов пищеварительной системы. Он содержит серу, а потому в организме может связывать тяжелые металлы, например, медь, кадмий и ртуть. Кроме того, цистин является важным антиоксидантом. В крови встречаются оба эти вещества, причем доля цистина составляет от 70 до 100 процентов.

В данной работе методом ТГС были исследованы образцы аминокислоты цистеин (А) с молекулярной формулой $C_3H_7NO_2S$ и ее димера Л-цистина (А и Б) с молекулярной формулой $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, где образцы (А) произведены фирмой Grand Island Biological Company, а образец (Б) - от фирмы Диа-М, произведен в Швеции. Образцы представляют собой порошок из монокристаллов. На рисунке 7.5 представлены схематичные изображения молекул цистеин и её димер Л-цистин. По рисунку видно, что в димере молекулы цистеина соединены через атомы серы с образованием дисульфидного мостика и с помощью водородных связей через CO_2 группу.

Для идентификации димеров (А) и (Б) были сняты их КР спектры (рисунок 7.6) в диапазоне от 50см^{-1} до 1000 см^{-1} , которые оказались идентичны и полностью соответствуют спектрам из каталога (46).

На рисунке рисунке 7.7 - измеренный спектр поглощения для образцов (А), точность определения коэффициента поглощения 10% в основном определяется погрешностью измерения толщины образца, на рисунке 7.8 представлены для сравнения спектры для димеров от разных производителей, полученные методом терагерцовой спектроскопии, в таблице 7.3 представлены данные по линиям поглощения в исследуемом диапазоне для указанных молекул для образцов (А) и (Б) согласно результатам данной работы и работ 47 и 48. Также представлены результаты измерения спектра поглощения методом фурье-спектроскопии на спектрометре Bruker- 113v для Л-цистина (Б) в диапазоне выше 40 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} .

В работе 47 линии поглощения получены *ab initio* с использованием баз 6-31G и 6-31G* программы Gaussian94. В работе 48 для расчета методом *ab initio* применялась программа Gaussian94 на базе HF/6-31G*.

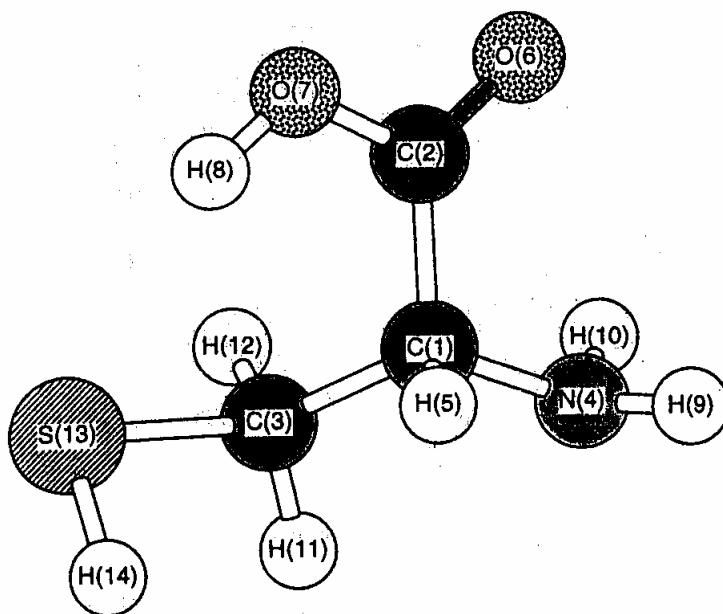
Рассмотрим спектры мономера и димера типа (А), измеренные в данной работе. Согласно полученным спектрам, в диапазоне цистеин имеет одну сильную линию поглощения на частоте $54,3\text{см}^{-1}$ с шириной $5,3\text{ см}^{-1}$, что в пределах ширины линии совпадает с данными из работ (47) и (48), в которой эта частота приписывается крутильным колебаниям группы CO_2 , а так же в спектре мономера наблюдается очень

слабая линия на частоте $(67 \pm 0,5) \text{ см}^{-1}$ с шириной $(5 \pm 0,5) \text{ см}^{-1}$; в рассчитанных спектрах линии в этом диапазоне нет. Спектр поглощения Л-цистина содержит слабую линию на частоте $23,8 \text{ см}^{-1}$ с шириной $2,4 \text{ см}^{-1}$, которая присутствует и димере типа (Б) на той же частоте, но которую нельзя сопоставить каким-либо данным из работы 47; линию на частоте 50 см^{-1} с шириной 3 см^{-1} , которая присутствует в спектре димера типа (Б) на частоте $50,3 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ и имеет очень низкую интенсивность, и которую можно сопоставить частоте $41,2$ из рассчитанного спектра в работе 47 и приписать вращению группы CO_2 на основе сравнения спектров мономера и димера и данных работы 48; а также очень слабую линию на частоте $61,2 \text{ см}^{-1}$ с шириной 3 см^{-1} , которая не имеет аналога в рассчитанном спектре. Три линии на частотах $68,7 \text{ см}^{-1}$, $74,1 \text{ см}^{-1}$ и $80,3 \text{ см}^{-1}$ в измеренном спектре Л-цистина (А) присутствуют в спектре димера типа (Б) на частотах $68,4$, $73,5$ и $80,3$ примерно с теми же ширинами линий, они хорошо соответствуют частотам, полученным методом Фурье спектроскопии и в работе 47. При этом линии, полученные методом ТГС и Фурье-спектроскопии для типа (Б) совпадают по положению линий и их ширине в пределах погрешности Фурье-спектра- 1 см^{-1} .

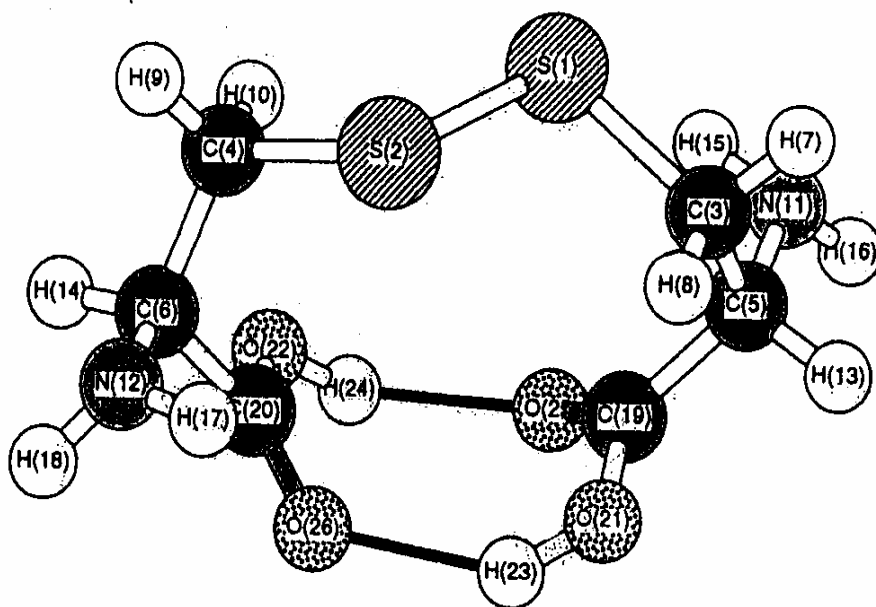
На рисунке 7.5 видно, что образование молекулы димера идет за счет образования жесткого сульфидного мостика и слабых водородных связей между атомами кислорода и водорода. По-видимому, сдвиг линии $54,2 \text{ см}^{-1}$, соответствующей крутильным колебаниям группы CO_2 , в низкочастотную область в димере обусловлен водородными связями между молекулами О и Н, которые замедляют вращение. Линия на $23,8 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена движением больших частей молекулы относительно сульфидного мостика. Линии в спектре Л-цистина на частотах $68-80 \text{ см}^{-1}$, вероятно, соответствуют вращению относительно С-С связей, которое в цистеине согласно работам (47) и (48) лежит на частотах $115-124 \text{ см}^{-1}$.

Как видно на рисунке 7.5, линии поглощения как в спектре цистеина, так и в спектре Л-цистина, находятся на растущем с частотой фоне, который, помимо причин, обсуждавшихся в главе 6, также обусловлен рассеянием излучения на частицах порядка длины волны.

На рисунке 7.8 представлены для сравнения спектры, полученные различными методами: терагерцовой спектроскопией, Фурье-спектроскопией и КР спектроскопией для одного и того же образца. Данные методом Фурье-спектроскопии получены на частотах выше 50 см^{-1} . В области выше 50 см^{-1} . По рисунку видно согласование результатов, полученных различными методами.



а) цистеин



б) Л-цистин

Рисунок 7.5 Структура молекул а) цистеина и б) Л-цистина.

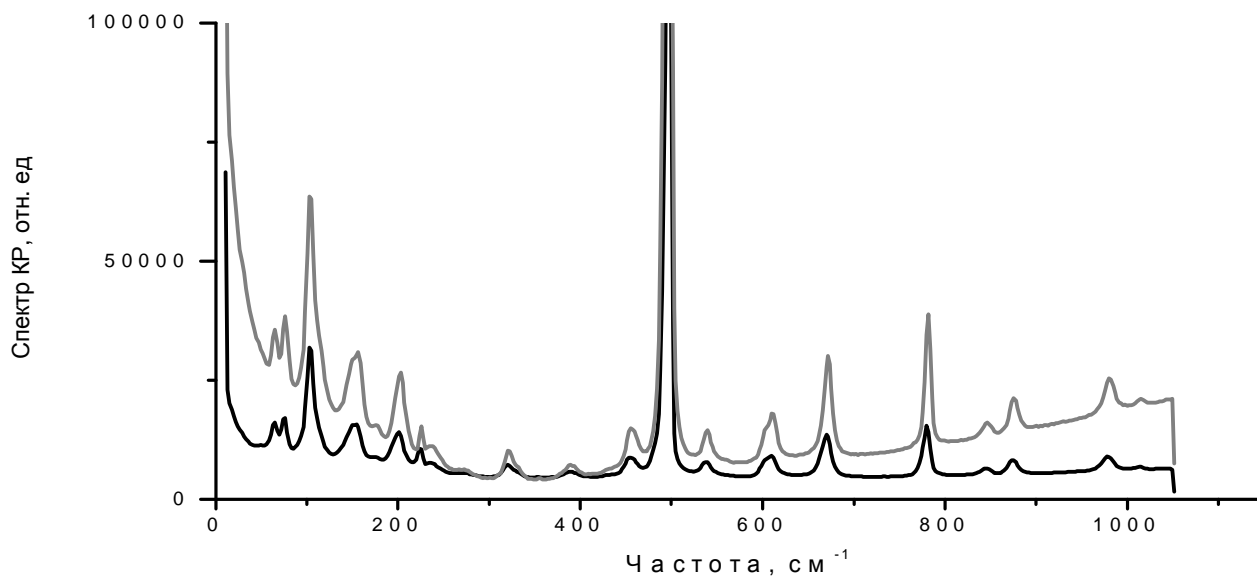


Рисунок 7.6 Спектры КР Л-цистина от разных производителей: серая линия- тип (А), черная линия- тип (Б).

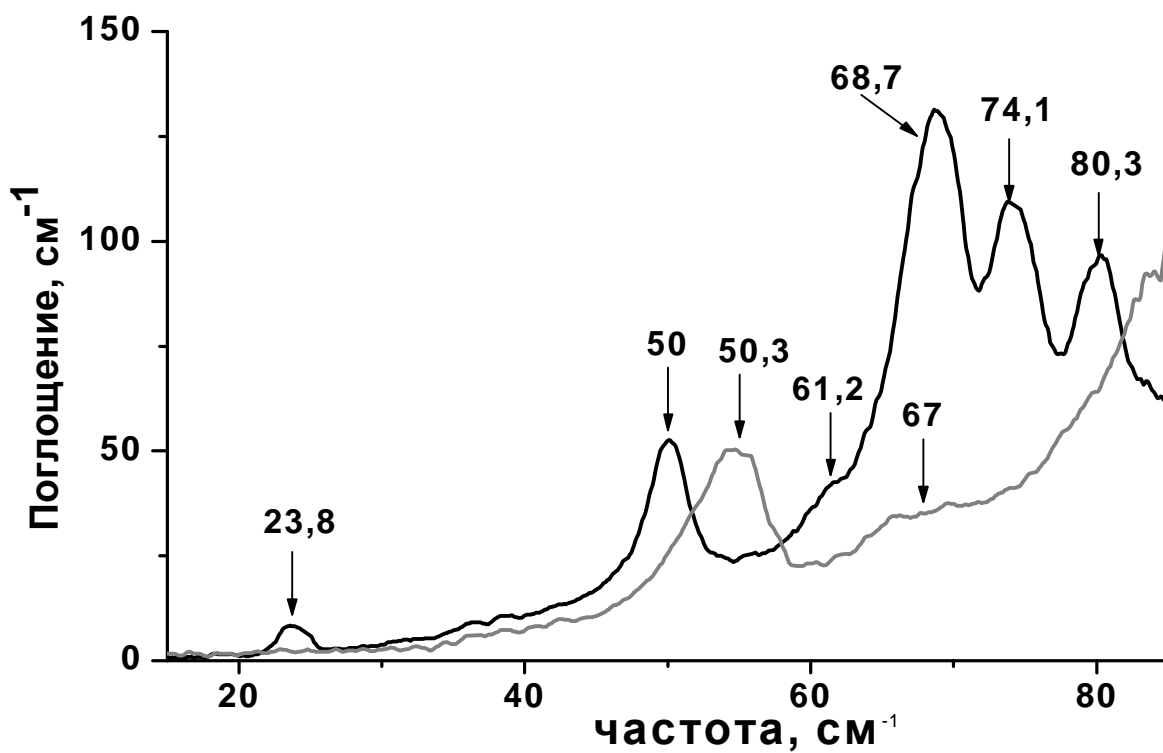


Рисунок 7.7 Спектр поглощения цистеина (А) (серая линия) и Л-цистина (А) (черная линия) в порошке.

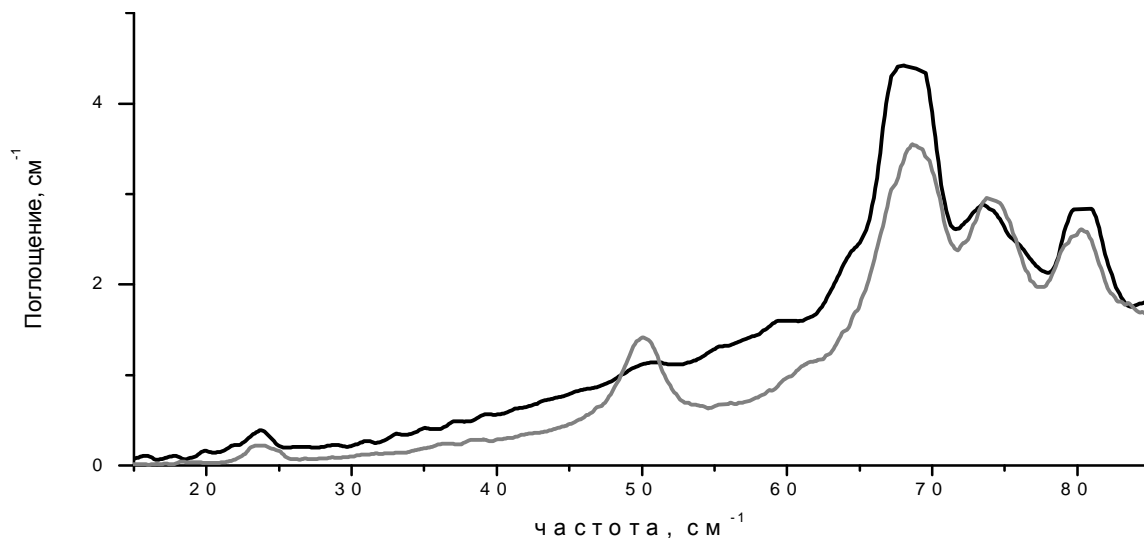


Рисунок 7.8 Терагерцовые спектры Л-цистина от разных производителей: серая линия- тип (А), черная линия- тип (Б).

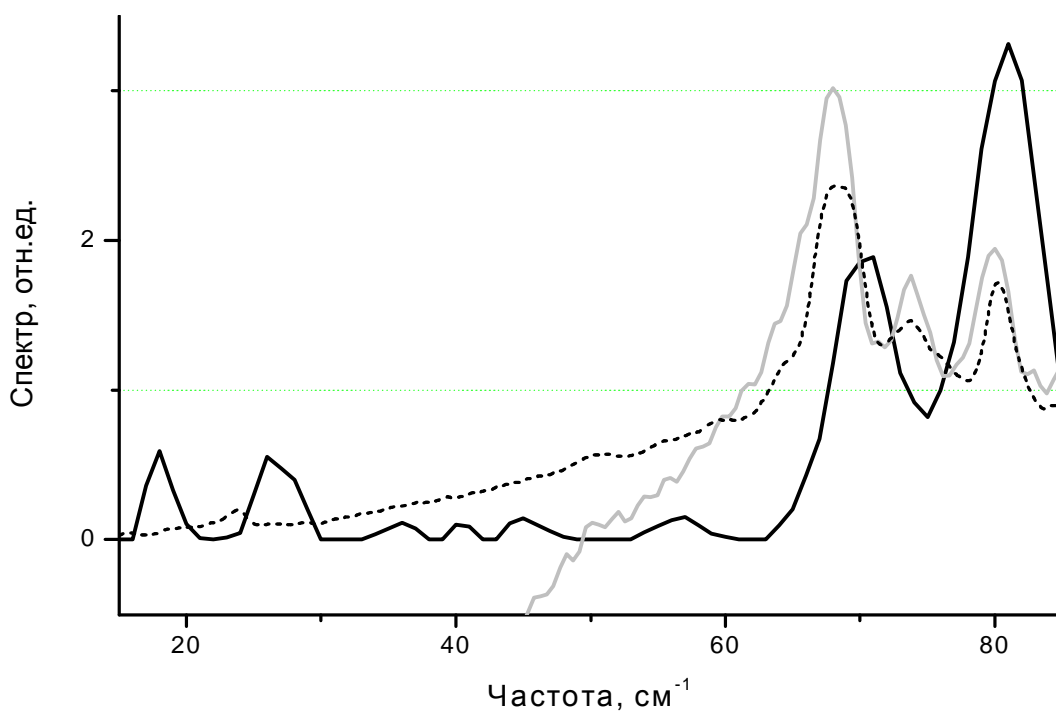


Рисунок 7.9 Спектры Л-цистина (Б), полученные различными методами: терагерцовой спектроскопией (черный пунктир), фурье-спектроскопией (серая линия) и КР спектроскопией (черная линия)

Таблица 7.3 Линии поглощения молекул цистеин и Л-цистин согласно результатам данной работы, работ (47) и (48)

Тип движения согласно работе 47	Л-цистин							Цистеин			
	Результаты данной работы (Б), $df=0,2\text{см}^{-1}$		Результаты данной работы (А), $df=0,2\text{см}^{-1}$		Результаты фурье-спектрологии (Б), выше $40\text{ df}=1\text{см}^{-1}$		ММД, Работа 47	Результаты данной работы, (А)		ММД, Работа 47	Работа 48
	Частота, см^{-1}	ширина, см^{-1}	Частота, см^{-1}	ширина, см^{-1}	Частота, см^{-1}	ширина, см^{-1}		Частота, см^{-1}	ширина, см^{-1}		
	23,8	2	23,8	2							
Вращение группы CO_2	50,3+/-0,5	2	50	3			41,2	54,3	5,3	57,1	55
	64,3+/-0,5	3	61,2 +/- 0,5	3				67	6		
	68,4	4	68,7	3,5	67.9	3	64,8				
	73,5	2,4	74,1	2,6	73.3	2	78,5				
	80,3	3	80,3	3	79.9	3	90,7				

8 Заключение.

В данной экспериментальной работе был разработан метод измерения и обработки временного сигнала с импульсного терагерцового спектрометра для получения спектров поглощения и преломления веществ. Разработанный метод позволяет получать достоверные результаты с точностью определения показателя поглощения порядка 10%, а преломления- порядка 5%. С помощью этого метода были исследованы спектры поглощения атмосферных паров воды, некоторых растворителей, прозрачных в данном диапазоне, и спектры аминокислоты цистеин и её димера Л-цистин.

Результаты работы:

- создана кюветная часть спектрометра, позволяющая работать с веществами в жидкой и твердой фазе в малых количествах,
- разработан алгоритм обработки временного сигнала со спектрометра для получения спектров поглощения и преломления исследуемых веществ (проанализированы шумы, погрешности и артефакты),
- разработанный алгоритм проверен на спектрах паров воды, проведена интерпретация измеренных спектров на основе рассчитанных значений ,
- подобраны и изучены растворители, пригодные для использования в терагерцовом диапазоне: хлороформ и четыреххлористый углерод,
- измерены и проанализированы спектры аминокислоты цистеин и её димера Л-цистин.

Благодарности

В заключение я хотела бы выразить благодарности своему научному руководителю Александру Павловичу Шкуринову за поставленные им интересные задачи, общие руководство моей работой и конструктивное обсуждение всех этапов работы ; Назарову Максиму Михайловичу за помощь в проведение экспериментов и плодотворное участие в обсуждении полученных результатов; а так же всем членам лаборатории за доброжелательную рабочую атмосферу и ценные советы.

-
- 1 D. H. Aston, K. P. Cheung “Coherent time-domain far-infrared spectroscopy”//J. Opt. Soc. Am. B 2, 606, 1985
 - 2 G. Mourou et all “Picosecond microwave pulses, generated with a subpicosecond laser-driven semiconductor switch ”//Appl. Phys. Lett. 39, 295, 1981
 - 3 G. Giraud, J.Karolin, K. Wynne "Low-Frequency Modes of Peptides and Globular Proteins in Solution Observed by Ultrafast OHD-RIKES Spectroscopy”// Biophysical Journal 85 (2003) 1903
 - 4 M. Walther, B. Fischer *et all*, “Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and retinal measured by THz time-domain spectroscopy”// Chem. Phys. Lett., 332 (2000) 389
 - 5 A. G. Markelz, A. Roitberg, E. J. Heilweil “Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz”// Chem. Phys. Lett. 320 (2000) 42
 - 6 Р.Дж.Белл “Введение в фурье-спектроскопию”//изд-во «Мир», Москва, 1975
 - 7 Е.М. Гершезон «Субмиллиметровая спектроскопия»// Соросовский образовательный журнал, №4 (1998), стр. 78
 - 8 Y. Ding, I. Zotova “Second-order nonlinear optical materials for efficient generation and amplification of temporally-coherent and narrow-linewidth terahertz waves” // Opt. And Quant. Electr. 32 (2000) 531
 - 9 A.Rice, Y. Jin, X.F. Ma, X.-C. Zhang “Terahertz optical rectification from <110> zinc-blend crystals”// Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1324
 - 10 Q. Wu, X.-C. Zang “Free-space electro-optic sampling of terahertz beams”// Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3523
 - 11 M.C. Beard, G.M. Turner, C.A. Schmuttenmaer “Terahertz spectroscopy”// J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7146
 - 12 D. M. Mittleman, M. Gupta, R. Neelmani *et. al.* “Recent advances in terahertz imaging” // Appl. Phys. B 10 (1999) 1007
 - 13 D. Grischowsky, S. Keiding, M. van Exter, Ch. Fattinger “Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors” // J. Opt. Soc. Am. B 7 (1990) 2006
 - 14 Q. Chen and X.-C. Zhang “Polarization modulation in optoelectronic generation and detection of terahertz beams”// Phys. Lett. 74 (1999) 3435
 - 15 P. Han, X.-C. Zang “Cogerent, broadband midinfrared terehertz beam sensor” // Appl. Phys. Lett. Vol. 73 (1998) 3049

-
- 16 C. Kuber et al "GaSe electro-optic sensor for ultra broadband detection of multi-THz field transients" // conference digest 2004 Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, p509
- 17 K. Liu, J. Xu, X.-C. Zang "Broadband THz detection using GaSe crystals" // conference digest 2004 Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, p333
- 18 L. Thrane, R.H. Jacobsen, P. Uhd Jepsen, S.R. Keiding "THz reflection spectroscopy of liquid water" // Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 330
- 19 H. Hirori et al "Accurate determination of complex dielectric constants by terahertz time domain attenuated total reflection spectroscopy" // conference digest 2004 Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, p251
- 20 J. Pedersen, S. Keiding "THz time-domain spectroscopy of nonpolar liquids" // J. Of Quantum Electronics vol. 28 (1992) 2518
- 21 J. Kind, C. Schmuttenmaer "Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy" // J. Phys. Chem. Vol 100 (1996) 10373
- 22 I. Morino, K. Yamada, A. Maki "Terahertz measurements of rotational transitions in vibrationally excited states of N₂O" // J. Of Molecular Spectroscopy, 196 (1999) 131
- 23 R. Averitt, G. Rodriguez *et. al* "Conductivity artifacts in optical-pump THz-pulse measurements of YBa₂Cu₃O₇" // J. Opt. Soc. Am. B vol. 17, 327, 2000
- 24 M. van Exter, C. Fattinger, D. Grischkowsky "Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor" // Opt. Lett., 14 (1989) 1126
- 25 T. Lofer, T. Bauer *et. al.* "Terahertz dark-field imaging of biomedical tissue" // Opt. Express 9 (2001) 616
- 26 H. Hard et al "THz time-domain spectroscopy of ammonia" // J. Chem. Phys. A 105, 6038, 2001
- 27 D.M. Mittelman et al "Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy" // Appl. Phys. B 67, 379, 1998
- 28 H. Harde et al "Collision-induced tunneling in methyl halides" // J. Opt. Soc. Am. B vol. 14, 3282, 1997
- 29 THz time-domain spectroscopy of nonpolar liquids
- 30 T.R.Globus, D.L.Woolard, A.C.Samuels "Submillimeter-wave Fourier transform spectroscopy" // J. of Appl. Phys., 91 (2002) 6105

-
- 31 H.Walther, P.Polochka, P.Fischer “Colective vibrational modes in biological molecules”//Published on-line www.intersciencewiley.com 26.04/2002
- 32 A. G. Markelza, A. Roitberg, E. J. Heilweil « Pulsed Terahertz Spectroscopy of DNA, Bovine Serum Albumin and Collagen between 0.1 and 2.0 THz»//Chem. Phys.Lett., 320, 42, 2000
- 33 K. Suto, J. Nishizawa “Widely frequency tunable terahertz wave generation and spectroscopic application”// conference digest 2004 Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, p63
- 34 A. Quema et all “Terahertz transmission spectroscopic detection of solid-state phase transition onset in endocrine-disrupting estrogen-like chemical”// conference digest 2004 Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, p253
- 35 Ж.Макс “Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях”//Москва, Мир, 1983
- 36 L.Duvillaret, F.Garet, J-L Coutaz “A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy”// J. of Selected Topics in Quantum Electronics, 2 (1996) 739
- 37 MV Exter, C. Fattering, and D. Grischkowsky ” Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor”// Opt. Lett. 14, 1128-1130 (1989).
- 38 R . T. Hall, D. Vrabec, J. M. Dowling “A high-resolution, far-infrared double-beam lamellar grating interferometer”//Appl. Optt. 5, №7 1147, 1966
- 39 R.A. Cheville, D. Grischkowsky « Far-infrared terahertzvtime-domain spectroscopy of flames »//Opt.Lett. 20, 1646, 1995
- 40 А.Д. Быков, Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников «Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара»// Новосибирск, «Наука», 1989
- 41 Г. Герцберг «Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул»// Москва, ИЛ, 1949
- 42 V :Tikhonov ; A.A.: Volkov “Separation of water into its ortho and para isomers”//Science 296 (2002) 2363
- 43 H.M. Randall, D.M. Dennison, N. Ginsburg, L.R. Weber “The far-infrared spectrum of water vapor”//Phys. Rev. 52 (1937) 160
- 44 J.T.Kindt, C.A.Schmuttenmaer “Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy”// J. Phys. Chem. 100 (1996) 10373
- 45 B.N.Flanders, R.A. Cheville, D.Grischkowsky, N.F.Scherer “Pulsed terahertz spectroscopy of liquid CHCl₃, CCl₄, and their mixtures”// J. Phys. Chem. 100 (1996) 11842

-
- 46 B. Schrader "Raman/infrared atlas of organic compounds"// VHC, FRG, 1989
- 47 H.F.Hamerka, J.O.Jensen *et all* "Fluorescence of cysteine and cystine"// J. Phys. Chem. A ,
102 (1998) 361
- 48 A.Pawlukojc, I.Padureanu, D.Aranghel "Inelastic neutron scattering, infrared, Raman
spectroscopy and *ab initio* study of L-cystine"// Report WP13 IDR