

К. И. З а й ц е в, И. Н. Ф о к и н а, А. К. Ф е д о р о в,
С. О. Ю р ч е н к о

АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ И ЛЬДА В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА В ПРОЦЕССЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Приведены результаты анализа спектральных характеристик воды в терагерцовой области спектра при комнатной температуре и в процессе фазового перехода плавления льда. Представлены спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента удельного поглощения терагерцового излучения по амплитуде для воды в жидком состоянии при комнатной температуре; зависимость амплитудного коэффициента пропускания слоя воды толщиной 100 мкм от времени в процессе фазового перехода из кристаллического в жидкое состояние. Показано, что коэффициент амплитудного пропускания воды снижается во всем рассматриваемом спектральном диапазоне от 0,1 ТГц до 2,6 ТГц в процессе плавления льда.

E-mail: kirzay@gmail.com

Ключевые слова: терагерцовая спектроскопия, фазовый переход, неупорядоченные структуры, конденсированное состояние, вода.

Диапазон частот терагерцового (ТГц) излучения лежит между инфракрасной и микроволновой областями электромагнитного спектра. Считается, что область ТГц волн начинается с 0,1 ТГц и заканчивается на 10 ТГц (в длинах волн – от 3 мм до 30 мкм). Терагерцовое излучение обладает рядом характерных особенностей [1]: низкая ионизирующая способность, сильное поглощение водой, высокая проникающая способность в диэлектрические материалы. В области ТГц частот поглощение излучения веществами обусловлено процессами переходов между вращательными и колебательными уровнями молекулярных систем.

В ТГц области спектра существует специфический вид спектроскопии – спектроскопия с временным разрешением, принцип действия которой предполагает зондирование исследуемого объекта импульсом ТГц излучения длительностью всего 1...2 пс и регистрацию отраженного или прошедшего через объект сигнала – временной зависимости напряженности электрического поля ТГц электромагнитной волны – с высоким временным разрешением (~100...200 фс). Тот факт, что короткий импульс ТГц излучения содержит в себе спектральные составляющие от 0,1 ТГц до 3 ТГц, позволяет анализировать спектральные характеристики исследуемого образца. Подробно принципы ТГц спектроскопии изложены в работе [1].

Особенности взаимодействия ТГц излучения с конденсированным веществом и возможности структурной идентификации фазового состояния при помощи ТГц изображающих систем сегодня изучены недостаточно. Такие системы могут найти применение в биомедицинских приложениях, при производственном и эксплуатационном контроле конструкций из полимерных композиционных материалов, в том числе, наномодифицированных полимеров.

Особенным веществом для биологических систем Земли является вода, которая привлекает внимание исследователей не только ввиду большого числа аномальных свойств (в отличие от других жидкостей), но и ввиду важности физического, химического и биологического понимания воды для всех наук о жизни. Одной из перспективных областей применения ТГц спектроскопии является создание нового биомедицинского диагностического оборудования для идентификации опухолевых заболеваний кожи. Вместе с тем, ТГц спектральные исследования воды при различных температурах, в том числе в окрестности точки фазового перехода, ранее не проводились.

В лаборатории «Терагерцовая оптотехника» НОЦ «Фотоника и ИК-техника» были проведены эксперименты по определению спектральных зависимостей показателя преломления и удельного коэффициента поглощения ТГц излучения по амплитуде тонким слоем воды (100 мкм) в области ТГц частот. Также измерено изменение коэффициента пропускания образца по амплитуде сигнала в процессе плавления льда.

Рассмотрим методику проведения эксперимента и вычисление оптических характеристик тонкого слоя воды путем анализа проходящего через образец ТГц излучения. На рис. 1 схематично представлена измерительный отсек ТГц спектрометра в процессе регистрации сигнала образца (а) и базового сигнала (б). Сигнал образца – сигнал, проходящий через кювету, состоящую из двух плоскопараллельных пластин, в которой закреплен образец с известной толщиной. Базовый сигнал – сигнал, проходящий через пустую кювету.

Предположим, что на кювету падает полихроматическая плоская волна:

$$\tilde{E}^{inc}(\omega) = E_0(\omega)\exp(i(\omega t - k_{air}(\omega)x)), \quad (1)$$

где $E_0(\omega)$ – амплитуда спектральных составляющих полихроматической волны; ω – частота излучения; $k_{air}(\omega)$ – спектральная зависимость волнового числа в воздухе; x – координата, вдоль которой распространяется волна; t – время.

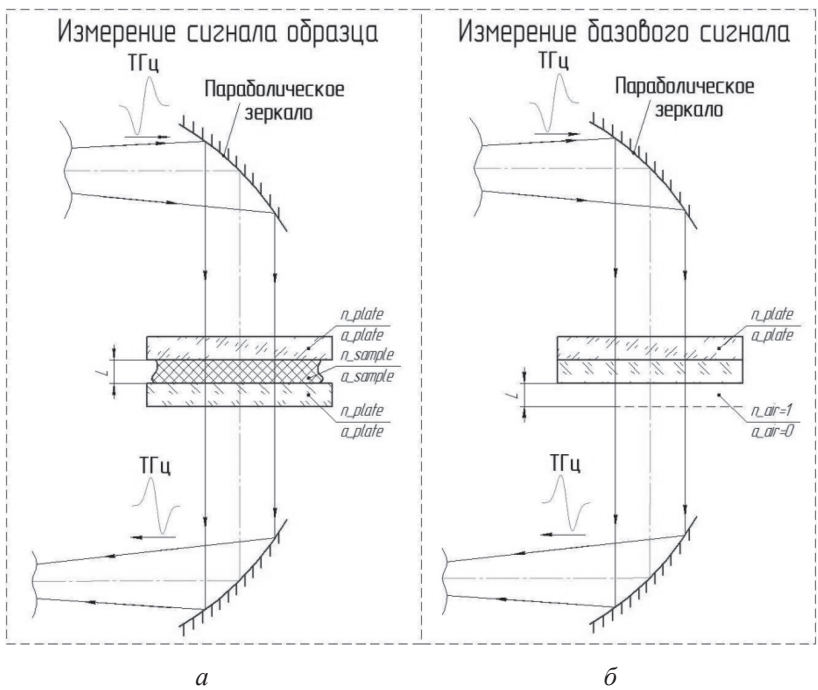


Рис. 1. Схема проведения эксперимента по определению оптических характеристик среды по проходящему через объект излучению:

а – измерение сигнала образца; *б* – измерение базового сигнала

В таком случае можно записать выражения для полихроматических волн, прошедших через пустую кювету (2) и кювету с образцом (3) соответственно:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{ref}^{transm}(\omega) = E_0(\omega) \frac{4k_{air}(\omega)k_{plate}(\omega)}{(k_{air}(\omega) + k_{plate}(\omega))^2} \exp(-\alpha_{plate}^{ampl}(\omega)L_{plate}) \times \\ \times \exp(i(\omega t - k_{air}(\omega)x + k_{plate}(\omega)L_{plate} + k_{air}(\omega)L)), \end{aligned} \quad (2)$$

где $k_{plate}(\omega)$ – спектральная зависимость волнового числа в материале кюветы, $\alpha_{plate}^{ampl}(\omega)$ – спектральная зависимость амплитудного коэффициента поглощения ТГц излучения в материале кюветы, L_{plate} – суммарная толщина пластинок кюветы, L – толщина образца (толщина эквивалентного слоя воздуха);

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{sample}^{transm}(\omega) = E_0(\omega) \frac{4k_{air}(\omega)k_{plate}(\omega)}{(k_{air}(\omega) + k_{plate}(\omega))^2} \frac{4k_{plate}(\omega)k_{sample}(\omega)}{(k_{plate}(\omega) + k_{sample}(\omega))^2} \times \\ \times \exp(-\alpha_{plate}^{ampl}(\omega)L_{plate}) \exp(-\alpha_{sample}^{ampl}(\omega)L) \times \\ \times \exp(i(\omega t - k_{air}(\omega)x + k_{plate}(\omega)L_{plate} + k_{sample}(\omega)L)), \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_{sample}(\omega)$ – спектральная зависимость волнового числа в образце, $\alpha_{sample}^{ampl}(\omega)$ – спектральная зависимость амплитудного коэффициента поглощения ТГц излучения в исследуемом образце.

Найдя отношение сигналов (2) и (3), получим:

$$\begin{aligned} \tilde{T}(\omega) &= \frac{\tilde{E}_{sample}^{transm}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}^{transm}(\omega)} = \left[\frac{4k_{plate}(\omega)k_{sample}(\omega)}{(k_{plate}(\omega) + k_{sample}(\omega))^2} \exp(-\alpha_{sample}^{ampl}(\omega)L) \right] \times \\ &\times \exp(i(k_{sample}(\omega) - k_{ref}(\omega))L) = \\ &= \left[\frac{4k_{plate}(\omega)k_{sample}(\omega)}{(k_{plate}(\omega) + k_{sample}(\omega))^2} \exp(-\alpha_{sample}^{ampl}(\omega)L) \right] \times \\ &\times \exp\left(i\frac{\omega}{c}(n_{sample}(\omega) - n_{air})L\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Вычислим модуль и фазу $\tilde{T}(\omega)$:

$$|\tilde{T}(\omega)| = \left| \frac{\tilde{E}_{sample}^{transm}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}^{transm}(\omega)} \right| = \left| \frac{4k_{plate}(\omega)k_{sample}(\omega)}{(k_{plate}(\omega) + k_{sample}(\omega))^2} \exp(-\alpha_{sample}^{ampl}(\omega)L) \right|, \quad (5)$$

$$\varphi\{\tilde{T}(\omega)\} = \varphi\left\{ \frac{\tilde{E}_{sample}^{transm}(\omega)}{\tilde{E}_{ref}^{transm}(\omega)} \right\} = \frac{\omega}{c}(n_{sample}(\omega) - n_{air})L. \quad (6)$$

В результате эксперимента регистрируются сигналы $\tilde{E}_{ref}^{transm}(\omega)$ и $\tilde{E}_{sample}^{transm}(\omega)$. Если известны оптические характеристики материала кюветы и толщина образца, то можно определить его оптические характеристики. Из уравнения (6) получается выражение для спектральной зависимости показателя преломления исследуемого образца:

$$n_{sample}(\omega) = n_{air} + \frac{c}{\omega} \frac{1}{L} \varphi\{\tilde{T}(\omega)\}. \quad (7)$$

Выражение для коэффициента удельного поглощения ТГц излучения по амплитуде материалом образца имеет вид

$$\begin{aligned} \alpha_{sample}^{ampl}(\omega) &= -\frac{1}{L} \left\{ \ln|\tilde{T}(\omega)| - \ln \left[\frac{4k_{plate}(\omega)k_{sample}(\omega)}{(k_{plate}(\omega) + k_{sample}(\omega))^2} \right] \right\} \approx \\ &\approx -\frac{1}{L} \left\{ \ln|\tilde{T}(\omega)| - \ln \left[\frac{4n_{plate}(\omega)n_{sample}(\omega)}{(n_{plate}(\omega) + n_{sample}(\omega))^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{4k_{plate}(\omega)k_{sample}(\omega)}{(k_{plate}(\omega)+k_{sample}(\omega))^2} \approx \frac{4n_{plate}(\omega)n_{sample}(\omega)}{(n_{plate}(\omega)+n_{sample}(\omega))^2}$$

справедливо в случае, если величина мнимых частей волновых векторов в материалах кюветы и образца много меньше, чем величина действительных частей волновых векторов.

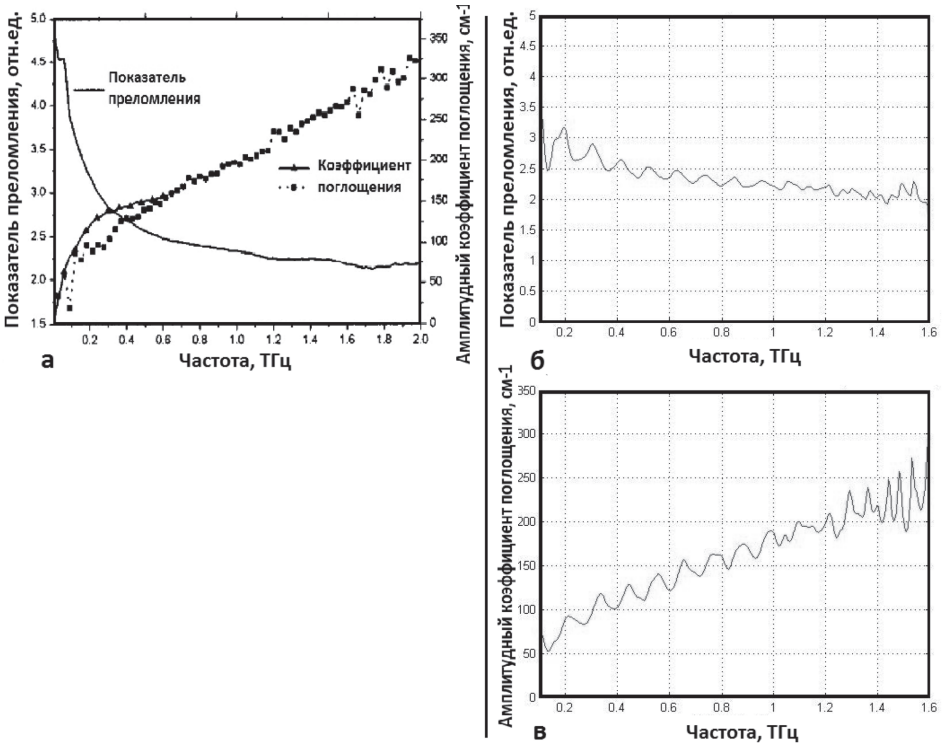


Рис. 2. Результат измерения оптических характеристик образца на терагерцовом спектрометре zOmega miniZ в области частот от 0,1 ТГц до 3 ТГц:

а – оптические характеристики воды в терагерцовой области спектра; б – показатель преломления воды; в – амплитудный коэффициент поглощения воды

На рис. 2 представлены спектральные зависимости показателя преломления воды (б), удельный коэффициент поглощения ТГц излучения водой (в), полученные в результате эксперимента, проведенного на ТГц спектрометре zOmegaminiZ. Спектральные зависимости оптических характеристик определяли в соответствии с выражениями (7) и (8). Для сравнения на этом же рисунке, поз. а представлены оптические характеристики воды, приведенные в работе [2].

Полученные в результате эксперимента спектральные характеристики искажены периодической модуляцией, что обусловлено интерференцией ТГц излучения в плоскопараллельных пластинках кюветы, толщина которых в ходе эксперимента составляла 0,75 мм. Для устранения искажений спектральных характеристик необходимо использовать более толстые пластинки для проведения эксперимента.

Сравнивая результаты проведенного эксперимента с результатами работы [2], можно говорить о корректности алгоритма вычисления оптических характеристик.

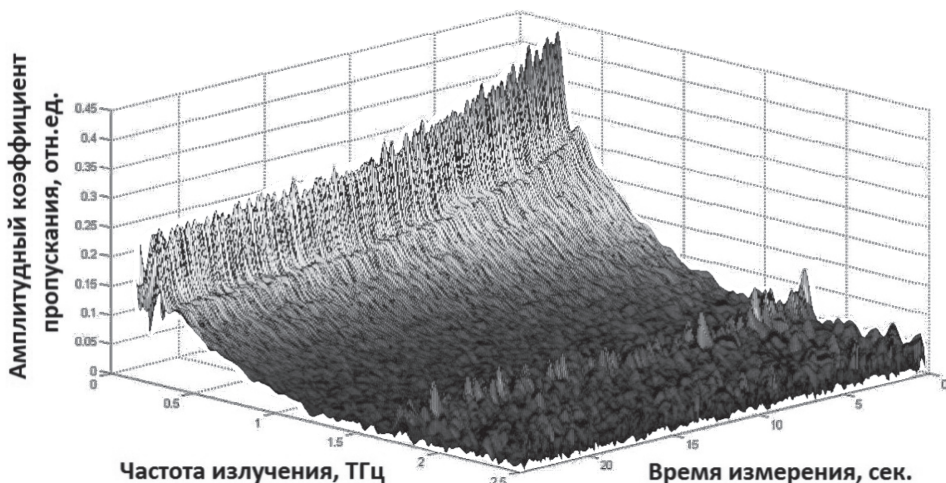


Рис. 3. Временная зависимость амплитудного коэффициента пропускания $|\tilde{T}(v_{\text{THz}}, t)|$ слоя воды толщиной 100 мкм

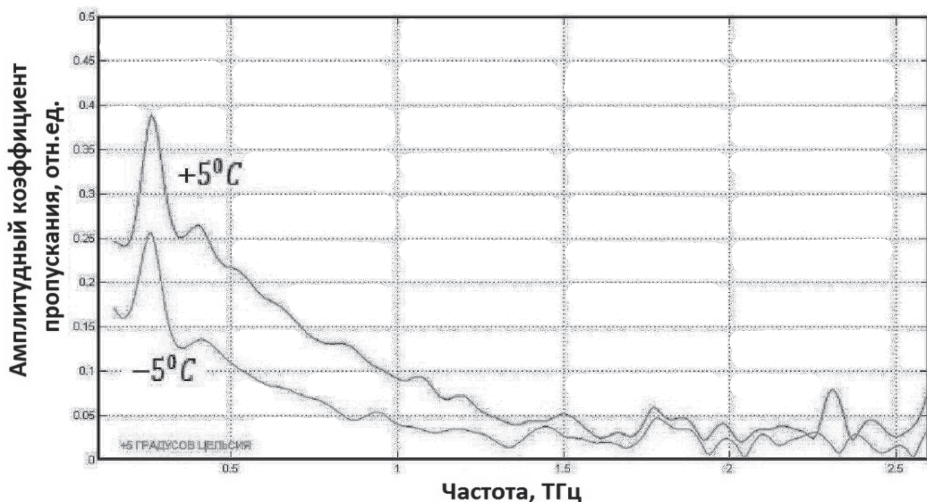


Рис. 4. График зависимости амплитудного коэффициента пропускания $|\tilde{T}(v_{\text{THz}}, t)|$ в начальный момент времени (-5°C) и в конце измерений (5°C)

Временную зависимость амплитудного коэффициента пропускания слоя воды толщиной 100 мкм измеряли в процессе фазового перехода. Капля воды была помещена между двумя плоско-параллельными пластинами и заморожена при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. После заморозки образец помещали в измерительный отсек ТГц спектрометра, где регистрировали временную зависимость амплитуды электрического поля ТГц электромагнитной волны, проходящей через образец, с шагом сканирования 0,1 с. В момент регистрации последнего сигнала температура образца составила $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость $|\tilde{T}(v_{THz}, t)|$, где t – временная координата, с; v_{THz} – частота излучения, Гц.

На рис. 4 приведен основной результат настоящей работы – экспериментально измеренные спектральные зависимости амплитудных коэффициентов пропускания при различных температурах.

Результаты проведенных спектроскопических исследований воды в ходе фазового перехода подтверждают перспективность использования ТГц спектроскопии во временной области в качестве инструмента для изучения фазовых превращений различных сред. Представленная в работе методика определения спектральных характеристик исследуемой среды может эффективно использоваться при изучении твердых тел и жидкостей, однако среда при этом должна обладать достаточно низким спектральным поглощением ТГц излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12-08-31104 мол_a, 12-08-33112 мол_a_вед).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y.-S. Principles of Terahertz Science and Technology. Springer, (2009). – P. 340.
2. Pike E. Simulation of Terahertz Pulse Propagation in Biological Systems // Applied Physics Letters. – Vol. 84. – № 12, (2004).

Статья поступила в редакцию 30.05.2012