

В. В. Герасимов¹, Б. А. Князев^{1,2}

¹ Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: einy@ngs.ru

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: knyazev@phys.nsu.ru

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ*

Проведены эксперименты по спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в терагерцовом диапазоне с применением двух модулей с кремниевыми призмами, разработанными для использования в Фурье-спектрометрах или на лазере на свободных электронах в качестве источника излучения. Сняты спектры воды, водных растворов, перфтордекалина, парафинового масла и порошкообразных аминокислот. Действительная и мнимая части показателя преломления были восстановлены с использованием преобразования Крамерса – Крони-га или прямым решением уравнений Френеля. Показано, что при использовании монохроматического источника оптимальным методом нахождения комплексного показателя преломления являются измерения коэффициента отражения при двух разных углах падения, а не для двух поляризаций.

Ключевые слова: спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения, терагерцовый диапазон, Фурье-спектрометр, лазер на свободных электронах.

Введение

В спектре электромагнитного излучения терагерцовое (субмиллиметровое) излучение находится между СВЧ и ИК-диапазонами. К нему условно относят диапазон длин волн от 30 до 300 мкм, или по шкале частот от 1 до 10 ТГц ($30\text{--}330\text{ см}^{-1}$). Субмиллиметровый диапазон интересен тем, что он содержит резонансные частоты колебаний как простых, так и сложных биологических молекул. Многие из них имеют индивидуальные пики поглощения, несущие информацию о структуре, конформации и динамике молекул во внешней среде. Поэтому спектроскопия в терагерцовом диапазоне вызывает все возрастающий интерес в биологии [1], молекулярном анализе [2], медицинской диагностике [3] и в системах обеспечения безопасности [4].

Освоение терагерцового диапазона началось лишь в последнем десятилетии прошлого столетия, и вплоть до настоящего

времени терагерцовая спектроскопия представляет собой, в основном, так называемую «спектроскопию высокого временного разрешения» («time-domain spectroscopy» – TDS), базирующуюся на маломощных субпикосекундных источниках широкополосного излучения и весьма специфических детекторах излучения. Разработанные к настоящему времени в рамках данного направления методы исследования и результаты, полученные этими методами, достаточно подробно описаны, например, в обзорах [5; 6].

Новосибирский лазер на свободных электронах (ЛСЭ), генерирующий квазинепрерывное (импульсно-периодическое) перестраиваемое по длине волны монохроматическое излучение, открывает новые возможности для терагерцовой спектроскопии и спектрально-селективной изображения интроскопии. Запущенная в эксплуатацию четыре года назад первая очередь генерирует излучение со средней

* Работа выполнена при частичной поддержке Интеграционных проектов СО РАН №174/6 и №22/6, а также Министерством образования и науки РФ (РНП.2.1.1.3846) и РФФИ (проект № 07.02.13547).

Авторы благодарны Г. Н. Кулипанову и Н. А. Винокурову за поддержку работы, В. В. Кубареву и Е. Н. Чеснокову за помощь и консультации при работе с вакуумным Фурье-спектрометром, М. А. Щеглову и всей команде Новосибирского ЛСЭ за обеспечение стабильной работы установки.

мощностью порядка сотен ватт в диапазоне 120–240 мкм [7], а вторая очередь, запуск которой ожидается в ближайшее время, перекроет диапазон длин волн от 30 до 120 мкм. Спектроскопия с использованием мощного ЛСЭ требует разработки специфических квазиоптических элементов и детекторов (см., например, [8; 9]). Это же относится и к методам спектроскопии.

Казалось бы, с источником перестраиваемого монохроматического излучения, задача предельно упрощается: для простейшей абсорбционной спектроскопии нужны только плоский образец и детектор. Однако величина коэффициента поглощения большинства биологических субстанций в терагерцовом диапазоне весьма велика. Очень сильно поглощает в терагерцовом диапазоне вода, которая в свободном или связанном виде имеется практически во всех тканях живых организмов. При исследовании водосодержащих растворов характерные толщины слоя жидкости в кювете не могут превышать значения 10–100 мкм. При столь малой толщине из-за наличия в жидкости пузырьков газов, а также эффектов на границе между жидкостью и стенками кюветы могут возникать искажения в спектре. Френелевское отражение от образца, рассеяние в неоднородных образцах, невозможность в ряде случаев сформировать образец необходимой формы – все это часто делает невозможным абсорбционную спектроскопию. Кроме того, если диапазон измерения узок, то определение действительной и мнимой частей показателя преломления среды путем использования преобразование Крамерса –

Кронига (см. далее) также становится невозможным.

Все эти трудности могут быть преодолены, если использовать спектроскопию нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [10]. Метод НПВО основан на эффекте полного внутреннего отражения от границы раздела между НПВО-элементом с высоким показателем преломления n_0 (например, призмой из кремния или германия) и исследуемой средой с меньшим показателем преломления n при угле падения больше критического:

$$\theta_c = \arcsin(n/n_0).$$

Если исследуемая среда поглощает излучение данной длины волны, то полное внутреннее отражение «нарушается». Коэффициент отражения уменьшается за счет поглощения неоднородной («эванесцентной») волны в образце (рис. 1). По величине коэффициента отражения можно определить коэффициенты преломления и поглощения среды. Даже при работе с сильно поглощающими объектами, коэффициент отражения уменьшается не слишком сильно, и отраженное излучение остается вполне измеримым простейшими средствами. Спектроскопия НПВО в терагерцовом диапазоне позволяет измерять спектры веществ с натуральными коэффициентами поглощения от 10 до 10 000 см⁻¹. Нужно особо отметить, что в случае НПВО эффект рассеяния в спектрах отражения отсутствует [10. С. 109], что позволяет исследовать порошкообразные и неоднородные образцы.

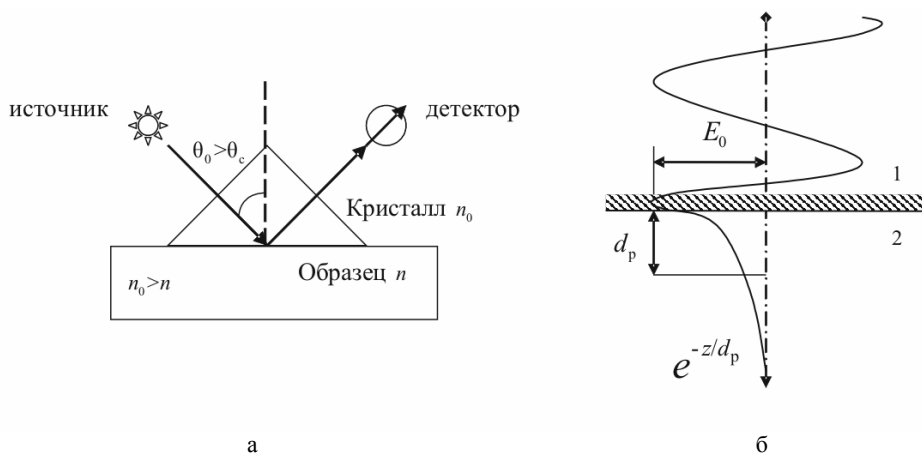


Рис. 1. Схема НПВО-спектроскопии: а – отражение от границы кристалл-образец при угле падения больше критического; б – неоднородная волна внутри образца, экспоненциально затухающая при увеличении расстояния от границы

Хотя метод НПВО-спектроскопии давно используется в видимой и ближней ИК-областях, можно насчитать лишь несколько работ, выполненных в терагерцовом диапазоне с использованием TDS. В данной статье описаны результаты исследований, конечной целью которых является создание изображающего НПВО-спектрометра с ЛСЭ в качестве источника излучения [11]. Мы использовали кремний низкой проводимости, изготовленный в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, в качестве НПВО-элемента. Измеренные нами характеристики кремния приведены ниже, описан также НПВО-модуль, созданный для отработки методики и техники НПВО-спектроскопии на Фурье-спектрометрах дальнего и среднего ИК-диапазонов. Кроме того, приведены измеренные спектры НПВО некоторых веществ, представляющих практический интерес. Для отработки метода НПВО-спектроскопии с ЛСЭ в качестве источника был создан второй модуль. Полученные с его помощью результаты показали хорошее совпадение с результатами, полученными на Фурье-спектрометрах. Особое внимание было уделено разработке оптимальной методики проведения эксперимента и обработке экспериментальных данных. Результаты исследований позволили спроектировать оптимальный изображающий спектрометр нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

Характерная глубина проникновения d_p экспоненциально затухающей неоднородной волны в расположенном на поверхности призмы образце

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_0 \sqrt{\sin^2 \theta_0 - (n/n_0)^2}}. \quad (1)$$

На рис. 2 приведены значения критического угла как функции показателя преломления образца, а также величина глубины проникновения эванесцентной волны для четырех углов падения как функция длины волны. Эти значения нужно учитывать при подготовке образцов, особенно порошкообразных, и выборе угла падения излучения. Видно, что в терагерцовом диапазоне можно получить значения d_p порядка 10–60 мкм,

следовательно, в этом диапазоне влияние поверхностных эффектов и пленок на поверхности раздела значительно меньше, чем в видимом и ближнем ИК-диапазонах.

Последнее обстоятельство позволяет также исследовать образцы, изолированные от внешней среды пленками толщиной 5–10 мкм. Отметим здесь, что из-за пропорциональности глубины проникновения длине волны (1) эванесцентная волна в длинноволновой области спектра проникает глубже, что приводит к увеличению поглощения. Поэтому при прочих равных условиях коэффициент отражения по мере приближения к правой границе измеряемого спектра будет уменьшаться за счет увеличения длины волны. Это явление при интерпретации измеренных спектров НПВО будем в дальнейшем называть эффектом глубины проникновения.

НПВО-модули с кремниевой призмой

На рис. 3 показаны оптическая схема и фотография НПВО-модуля на основе 90-градусной призмы из кристаллического кремния высокой чистоты, предназначенного для работы с Фурье-спектрометрами фирмы BRUKER: VECTOR 22 и вакуумным IFS 66v/S. Внутренняя часть кюветы изолирована от внешней среды уплотнениями, позволяющими использовать ее в вакуумном Фурье-спектрометре, а также исследовать образцы, не устойчивые в атмосфере. Кювету можно использовать для исследования, твердых, жидких и порошкообразных сред. Угол падения излучения $\theta_0 = 45^\circ$. При этом значении угла падения, в соответствии с уравнениями Френеля, коэффициенты отражения для s и p поляризаций связаны соотношением $R_p = R_s^2$, что позволяет получить аналитические решения системы уравнений для действительной n и мнимой k частей показателя преломления [12].

При работе с ЛСЭ в качестве источника излучения применялся другой модуль с кремниевой призмой, позволявшей вести измерения при угле падения $\theta_0 = 68^\circ$ [13]. Поляризация падающего излучения могла меняться с помощью двух поляризаторов. В этом модуле часть излучения, отраженная от передней грани призмы, использовалась для нормировки прошедшего излучения на величину входящего излучения, что обеспе-

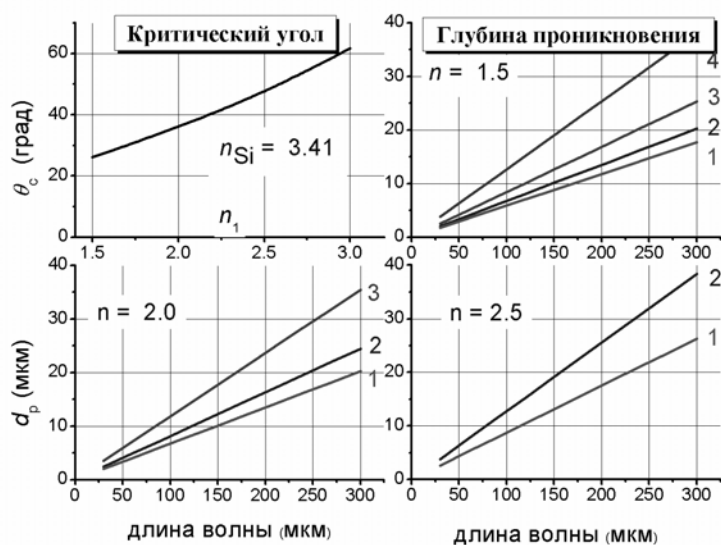


Рис. 2. Глубина проникновения эванесцентной волны в исследуемую среду с показателем преломления n , находящуюся на поверхности кремниевого кристалла: 1 – $\theta_0 = 35^\circ$; 2 – $\theta_0 = 45^\circ$; 3 – $\theta_0 = 55^\circ$; 4 – $\theta_0 = 65^\circ$ (слева сверху приведена зависимость критического угла падения от показателя преломления среды)

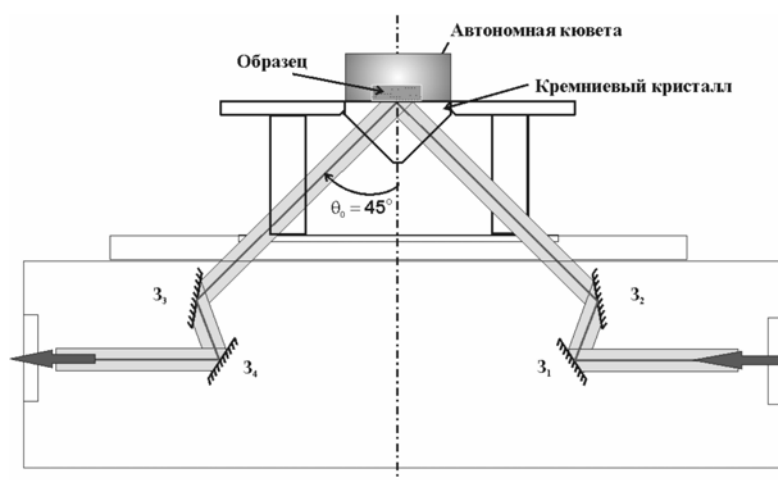
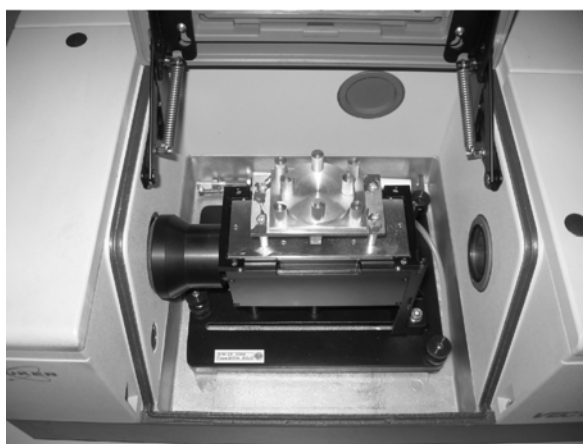


Рис. 3. Общий вид НПМО-модуля с изолированной кюветой в рабочей камере Фурье-спектрометра Bruker Vector 22 (вверху); оптическая схема спектрометра (внизу)

чивало высокую точность измерений. Оба луча регистрировались пироэлектрическими детекторами и записывались цифровыми регистраторами Handyscope 3 в ноутбук. Излучение ЛСЭ периодически прерывалось обтюратором. Поскольку постоянная времени регистрирующей системы, равная примерно 10 мс, была значительно больше длительности лазерных импульсов (100 пс) и периода их повторения (180 нс), то все процессы можно считать квазистационарными. Далее будем называть упомянутые выше модули «модуль № 1» и «модуль № 2».

Измерение спектра отражения вещества на обоих спектрометрах в НПВО режиме проводилось в два этапа: сначала измерялся спектр пропускания НПВО-модуля с чистым кристаллом (background spectrum), затем в присутствии исследуемого вещества на поверхности кристалла (sample spectrum), после чего находилось их отношение.

НПВО-модуль № 1 был откалиброван и протестирован в средней и дальней ИК-области с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vector 22 (средний ИК-диапазон) и Bruker IFS 66v/S (дальний ИК-диапазон). Спектры нормировались на коэффициент пропускания Фурье-спектрометров в отсутствие модуля. На рис. 4 (вверху) приведен измеренный спектр пропускания плоскопараллельной пластинки кремния толщиной

3 мм. Пятидесятипроцентное пропускание соответствует френелевскому отражению от границ раздела. Видно, что чистый кремний сильно поглощает в области $1\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, и измерения в этой области с кремниевой призмой невозможны. На нижней кривой (см. рис. 4) показан эффективный коэффициент пропускания модуля (включающий и отражение от граней призмы). Несмотря на то что эффективное пропускание в рабочих частях спектра не очень велико ($\sim 15\%$), отношение сигнал / шум в спектрах НПВО оказалось приемлемым для измерений.

НПВО-спектры жидкостей и порошков

Вода и растворы в воде. Для НПВО-спектроскопии наиболее удобным объектом исследования являются жидкости, обеспечивающие идеальный контакт с поверхностью кристалла. Поэтому первоначально для тестирования НПВО-модуля нами была выбрана вода, обладающая высоким коэффициентом поглощения в терагерцовом диапазоне, спектр поглощения которой неоднократно измерялся (см., например, [14]). На рис. 5 приведены спектры отражения воды и водосодержащих растворов в среднем ИК-диапазоне, измеренные на ФС Bruker Vector 22.

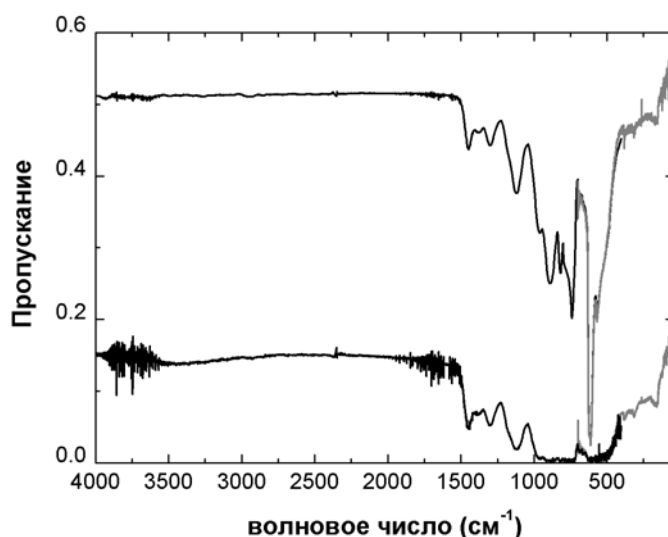


Рис. 4. Совмещенные спектры пропускания кремния в среднем и дальнем ИК-диапазонах, измеренные на Фурье-спектрометрах Bruker Vector 22 (средний ИК-диапазон) и Bruker IFS 66v/S (дальний ИК-диапазон): вверху – спектр пропускания плоскопараллельной пластинки из кремния толщиной 3 мм; внизу – спектр пропускания кремниевой НПВО-призмы в рабочем положении. Правая граница соответствует 40 см^{-1}

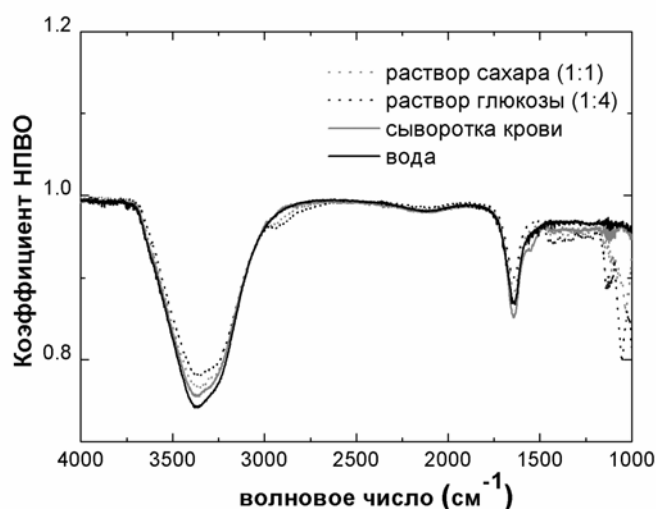


Рис. 5. Спектры отражения воды и водосодержащих растворов в среднем ИК-диапазоне, измеренные с помощью НПВО-модуля на ФС Bruker Vector 22: вода – черная линия; раствор глюкозы в воде с отношением по объему 1 : 4 – линия черных точек; раствор сахара в воде с отношением по объему 1 : 1 – линия серых точек; сыворотка крови – серая линия

Для всех трех жидкостей наблюдаются два больших пика поглощения при $3\,370$ и $1\,640\text{ см}^{-1}$, соответствующие растягивающим и изгибным колебаниям ОН-связи жидкой воды. Для растворов глюкозы и сахара на правой границе спектра наблюдаются дополнительные пики поглощения. Видно, что некоторые пики совпадают по частоте для обоих веществ, что подтверждает наличие глюкозы в сахаре. Спектр НПВО воды в дальнем ИК-диапазоне, измеренный на ФС Bruker IFS 66v/S, приведен на рис. 6. Видно, что из-за очень сильного поглощения воды во всем диапазоне коэффициент отражения значительно ниже, чем в средней ИК-области. Причем в правой части спектра наблюдается постепенное снижение коэффициента отражения, что связано с увеличением эффекта глубины проникновения в длинноволновой области.

Перфтордекалин (ПФД) – перфторуглерод, со структурной формулой $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$. Как и другие перфторуглероды, ПФД – практически полностью химически инертное соединение, способное растворять аномально высокое количество газов, особенно кислород и углекислый газ. Поэтому ПФД используют в качестве компонента искусственного кровезаменителя и в аппаратах искусственной вентиляции легких.

Спектр ПФД (рис. 7) в области $1\,500$ – $1\,000\text{ см}^{-1}$ имеет целый ряд пиков сильного поглощения, причем с течением времени, после начала измерений, глубина пиков возрастала. Последнее можно связать с осаждением ПФД на поверхность призмы, что подтверждает образование с течением времени пленки на ее поверхности. Для качественной оценки данного процесса, на рис. 8 построены зависимости коэффициентов поглощения ПФД от времени для двух пиков поглощения при $\nu = 1\,330\text{ см}^{-1}$ и при $\nu = 1\,270\text{ см}^{-1}$. В течение первых 15 мин после начала измерений зависимости ведут себя линейно, затем выходят на плато, что, видимо, соответствует полному осаждению ПФД на поверхности кристалла.

Аминокислоты. С помощью НПВО-модуля были измерены НПВО-спектры порошкообразных аминокислот. На рис. 9 приведены спектры отражения трех аминокислот: Л-изолейцина, Л-лейцина и Л-глутамина в среднем ИК-диапазоне, записанные на ФС Bruker Vector 22. Для каждой аминокислоты наблюдаются характерные пики поглощения, что свидетельствует о хорошем контакте порошка с кристаллом. Эффект рассеяния излучения в спектрах НПВО порошков, который проявлялся при абсорбционной спектроскопии, в данных измерениях отсутствовал.

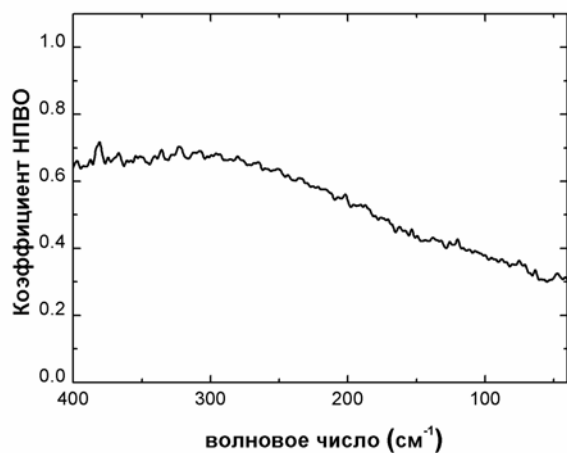


Рис. 6. Спектр НПВО воды в дальнем ИК-диапазоне, измеренный с помощью НПВО-модуля на ФС Bruker IFS 66v/S

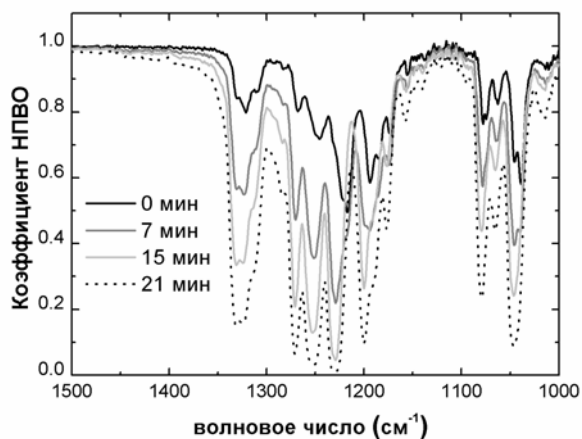


Рис. 7. Спектры отражения перфтордекалина в среднем ИК-диапазоне в зависимости от времени, измеренные с помощью НПВО-модуля на ФС Bruker Vector 22

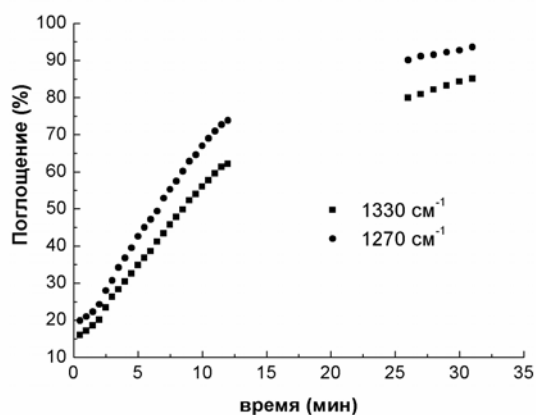


Рис. 8. Зависимость коэффициента поглощения ПФД от времени для двух пиков поглощения, найденных из спектра на рис. 7: при $\nu = 1330 \text{ см}^{-1}$ (квадратные точки) и при $\nu = 1270 \text{ см}^{-1}$ (круглые точки)

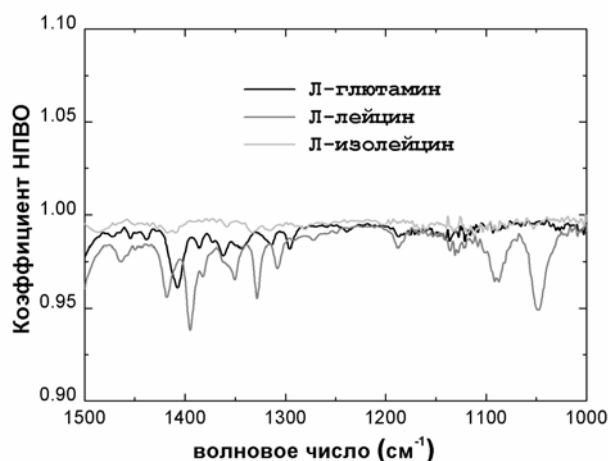


Рис. 9. Спектры отражения порошков аминокислот в среднем ИК-диапазоне, измеренные с помощью НПВО-модуля на ФС Bruker Vector 22

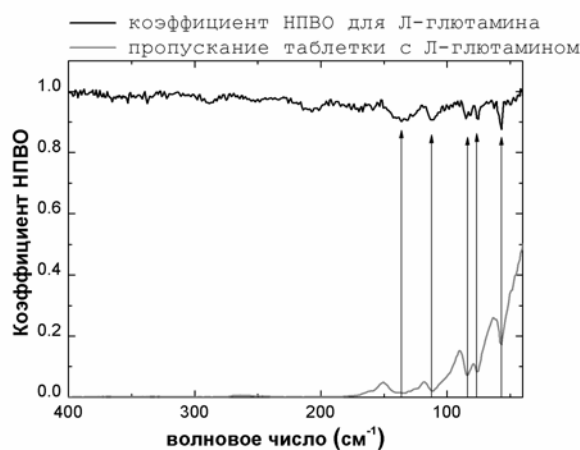


Рис. 10. Спектр отражения в режиме НПВО порошка аминокислоты L-глутамин в дальнем ИК-диапазоне, измеренный с помощью НПВО-модуля № 1 на ФС Bruker IFS 66v/S (вверху); внизу – измеренный на том же спектрометре спектр пропускания фторопластовой таблетки, содержащей L-глутамин, с эффективной толщиной 30 мкм

Спектр аминокислоты L-глутамин в дальнем ИК-диапазоне, измеренный на ФС Bruker IFS 66v/S, приведен на рис. 10. На этом же рисунке приведен спектр пропускания фторопластовой таблетки с L-глутамином с эффективной толщиной 30 мкм¹. Видно, что пики поглощения для обоих спектров (показаны стрелками) соответствуют друг другу. Сравнение этих двух спектров демонстрирует преимущество НПВО-

спектроскопии перед абсорбционной в случае сильно поглощающих порошков.

Определение комплексного показателя преломления веществ с помощью преобразования Крамерса – Кронига

Алгоритм расчета для НПВО-модуля с 45-градусным кристаллом. При использовании для вычисления действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости среды уравнений Крамерса – Кронига [15. С. 390] существенным фактором является выбор оптимальной геометрии призмы

¹ Отношение по массе L-глутамин и фторопласта в таблетке ~ 1 : 105, что при толщине таблетки 3,5 мм соответствует эффективной толщине ~ 30 мкм.

НПВО. Согласно уравнениям Френеля, при угле падения излучения на рабочую плоскость $\theta_0 = 45^\circ$ амплитудные коэффициенты отражения связаны простым соотношением

$$r_s = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n} \sqrt{2 - (\tilde{n}_0/\tilde{n})^2}}{\tilde{n}_0 + \tilde{n} \sqrt{2 - (\tilde{n}_0/\tilde{n})^2}}, \quad (2)$$

$$r_s^2 = r_p = \frac{\tilde{n} - \tilde{n}_0 \sqrt{2 - (\tilde{n}_0/\tilde{n})^2}}{\tilde{n} + \tilde{n}_0 \sqrt{2 - (\tilde{n}_0/\tilde{n})^2}}, \quad (3)$$

где \tilde{n}_0 и \tilde{n} – комплексные показатели коэффициента преломления призмы и образца, что существенно упрощает задачу и позволяет найти аналитические выражения для действительной n и мнимой k частей показателя преломления исследуемого вещества.

Если считать падающее излучение не поляризованным, то с учетом (2) для коэффициента отражения можно записать

$$R = \frac{R_s + R_p}{2} = \frac{R_s + R_s^2}{2}. \quad (4)$$

Решая уравнение (4), находим коэффициент отражения для s -поляризации:

$$R_s = \frac{\sqrt{1 + 8R} - 1}{2}.$$

Таким образом, по измеренному коэффициенту НПВО можно однозначно определить R_s .

Запишем выражение для комплексной амплитуды $r_s e^{i\theta_s}$ коэффициента отражения по формуле (2). Для кремния в используемом диапазоне $\kappa_0/n_0 \sim 10^{-4}$, поэтому можно принять $\tilde{n}_0 \approx n_0$. Тогда, используя (2), получим

$$\begin{aligned} r_s e^{i\theta_s} &= r_s e^{i\theta_s} e^{i\pi} = \\ &= \frac{X - n_0^2 + i n_0 \sqrt{2X(X + 2\varepsilon' - n_0^2)}}{X^2 + n_0^2 + n_0 \sqrt{2X(X - 2\varepsilon' + n_0^2)}}, \end{aligned}$$

где $X = \sqrt{(n_0^2 - 2\varepsilon')^2 + 4\varepsilon''^2}$, ε' и ε'' – реальная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости образца. Для удобства фаза коэффициента отражения сдвинута на π так, что при $-\pi < \phi_s < 0$ – $0 < \theta_s < \pi$. Выделяя реальную и мнимую части коэффициента отражения, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} r_s \cos(\theta_s) = \frac{X - n_0^2}{X^2 + n_0^2 + n_0 \sqrt{2X(X - 2\varepsilon' + n_0^2)}} \\ r_s \sin(\theta_s) = \frac{n_0 \sqrt{2X(X + 2\varepsilon' - n_0^2)}}{X^2 + n_0^2 + n_0 \sqrt{2X(X - 2\varepsilon' + n_0^2)}} \end{cases}, \quad (5)$$

причем для фазы коэффициента отражения выполняются условия

$$\begin{cases} \text{if } X < n_0^2, & 0 < \theta_s < \pi/2 \\ \text{if } X > n_0^2, & \pi/2 < \theta_s < \pi \end{cases}.$$

Далее вычисляется сдвиг фазы коэффициента R_s с помощью преобразования Крамера – Кронига (ПКК) [12]:

$$\phi'_s(\nu_a) = \frac{-2}{\pi} P \int_0^{\nu_u} \frac{\nu \frac{1}{2} \ln(R_s(\nu))}{\nu^2 - \nu_a^2} d\nu, \quad (6)$$

где $P = R_s(\nu_a)$, ν_u – верхняя граница спектра. Поскольку изначально верхний предел в интеграле (6) должен быть равен бесконечности, то учитывается поправка, связанная с конечностью спектрального диапазона:

$$\phi_s(\nu_a) = \phi'_s(\nu_a) + \Delta\phi_s(\nu_a). \quad (7)$$

В качестве верхней границы берется $\nu_u \approx 7\,800 - 8\,000 \text{ см}^{-1}$, достаточно далекая от области сильного поглощения жидких сред в инфракрасном и видимом диапазонах, так что при $\nu > \nu_u$ $\kappa(\nu) \approx 0$ и $\ln(R_s(\nu)) \approx \text{const}$. С учетом этого вычисляется поправка

$$\Delta\phi_s(\nu_a) = \phi_{0\nu}(\nu_a) - \phi'_s(\nu_u),$$

$$\phi_{0\nu}(\nu_a) = \pi - 2 \arctg \left(\sqrt{1 - 2 \frac{n^2(\nu_u)}{n_0^2(\nu_a)}} \right),$$

где $\phi_{0\nu}(\nu_a)$ – сдвиг фазы, когда $\kappa(\nu_a) \approx 0$, $n(\nu_u)$ – коэффициент преломления исследуемой жидкости на верхней границе спектра, $n_0(\nu_a)$ – коэффициент преломления кристалла. Используемые нами спектральные области – средний ИК-диапазон $4\,000 - 1\,000 \text{ см}^{-1}$ и дальний ИК-диапазон $400 - 40 \text{ см}^{-1}$ – не перекрывают область интегрирования. Для этого в программе используются следующие приближения: от нижней границы диапазона до 0 см^{-1} – величина $\ln(R_s(\nu))$ экстраполируется линейной функцией, спадающей от значения на границе до нуля (при 0 см^{-1}); от верхней границы до $8\,000 \text{ см}^{-1}$ принимается $\ln(R_s(\nu)) = 0$. Иначе говоря, фактиче-

ски в интеграле (6) в качестве v_u берется значение верхней границы спектральной области. В нашем случае второе приближение достаточно хорошо описывает поведение коэффициента отражения жидкостей в средней ИК-области. Исходя из измеренных нами спектров отражения, при $\nu > 4\,000\text{ см}^{-1}$ коэффициент отражения $R \approx 1$. В дальней ИК-области при $\nu > 400\text{ см}^{-1}$ для многих жидкостей величина R заведомо не равна единице, что может привести к увеличению ошибки вычислений. К тому же необходимо задать значение коэффициента преломления исследуемой жидкости при 400 см^{-1} .

Зная $r_s = \sqrt{R_s}$ и $\theta_s = \phi_s + \pi$ можно однозначно решить систему уравнений (5) и получить аналитические выражения для реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости:

$$\begin{cases} \varepsilon' = \frac{1}{2} n_0^2 \frac{[1 + (1 - R_s)^2 - 4R_s \sin^2 \phi_s]}{[1 + R_s - 2R_s^{1/2} \cos \phi_s]^2} \\ \varepsilon'' = n_0^2 \frac{2 \sin \phi_s (1 - R_s) R_s^{1/2}}{[1 + R_s - 2R_s^{1/2} \cos \phi_s]^2} \end{cases} \quad (8)$$

С учетом того, что $\varepsilon' = n^2 - k^2$ и $\varepsilon'' = 2nk$, получаем реальную и мнимую части показателя преломления вещества:

$$\begin{cases} n = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} + \varepsilon' \right\}} \\ k = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} - \varepsilon' \right\}} \end{cases} \quad (9)$$

При расчетах оптических констант использовалась программа PKREF.EXE, которая находится в свободном доступе на сайте Альбертского университета Канады (<http://www.ualberta.ca/~jbertie/JBDownload.HTM#start>). Программа написана для стандартной цилиндрической ячейки (SPECTRA-TECH CIRCLE cell) с углом падения $\theta_0 = 45^\circ$. Для расчетов n и k применялся тест, предложенный Huang и Urban в [16]. Суть его состоит в следующем:

а) по спектру R_s рассчитывается сдвиг фазы по формуле (7);

б) по формулам (8)–(9) рассчитывается спектр k_1 ;

в) по полученным значениям k_1 с помощью ПКК рассчитывается спектр n_1 ;

г) по известным k_1 и n_1 с помощью (3) рассчитывается коэффициент отражения R_{s1} и сравнивается с экспериментальным значением R_s : если среднеквадратичное отклонение превышает заданное значение, то для R_{s1} вышеприведенный алгоритм повторяется (пункты а–в);

д) вычисления продолжают до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение не окажется ниже заданной величины, а полученные при этом n_i и k_i будут искомыми величинами.

В используемом варианте программы тест был несколько модифицирован Bertie [12]. Полученный спектр k_1 (пункт б) экстраполируется линейной функцией, спадающей от значения на нижней границе используемого диапазона до нуля при 0 см^{-1} . Это позволяет немного увеличить точность расчета константы n_1 .

Результаты расчетов. На рис. 11 представлены результаты расчетов с использованием описанного выше алгоритма действительной и мнимой частей показателя преломления воды по спектру отражения (см. рис. 5), измеренному в среднем ИК-диапазоне. Видно, что полученные зависимости хорошо согласуются с литературными данными (см.: <http://www.ualberta.ca/~jbertie/JBDownload.HTM#start>.) Существенные расхождения возникают лишь для показателя преломления на правой границе спектра, что может быть связано с более узким доступным нам спектральным диапазоном. Рассчитанные спектры n и k водных растворов глюкозы и сахара (мы их не приводим) совпадают со спектром воды за исключением дополнительных пиков поглощения, наблюдающихся на правой границе спектрального диапазона. Некоторые из этих пиков совпадают по частоте для обоих растворов, что подтверждает наличие глюкозы в сахаре².

Аналогичные расчеты для воды в терагерцовом диапазоне показаны на рис. 12. В данном случае выполнение расчетов было возможным, поскольку величина коэффициента преломления воды на верхней границе

² Как показали эксперименты с разными концентрациями глюкозы и сахара в растворе, пики были глубже для растворов с большей концентрацией вещества.

спектра ($n = 1,545$), знание которой необходимо при использовании описанного выше алгоритма, была известна из литературы (см. <http://www.ualberta.ca/~jbertie/JBDownload.HTM#start>). Заметим, что на правой границе спектра значение показателя преломления $n = 2,3$, которое хотя и не превышает, но уже близко к критическому значению (2,42).

Это всегда следует проверять, чтобы не выйти за границы применимости условия полного внутреннего отражения. Несмотря на довольно узкий диапазон и то, что коэффициент отражения на верхней границе не близок к единице (см. рис. 6), результат довольно хорошо согласуется с литературными данными.

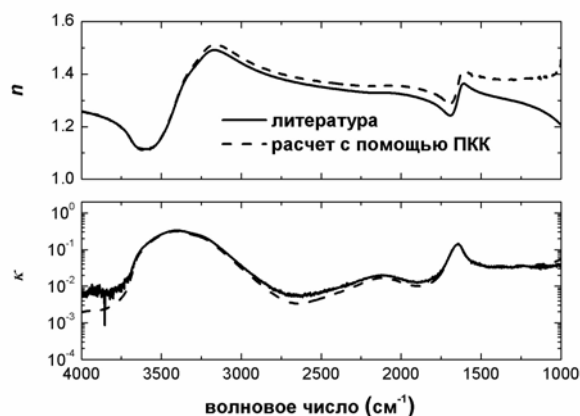


Рис. 11. Спектры действительной (вверху) и мнимой (внизу) частей показателя преломления воды в среднем ИК-диапазоне: рассчитанные программой PKREF.EXE по спектру отражения на рис. 5 (пунктирная линия); литературные данные (сплошная линия)

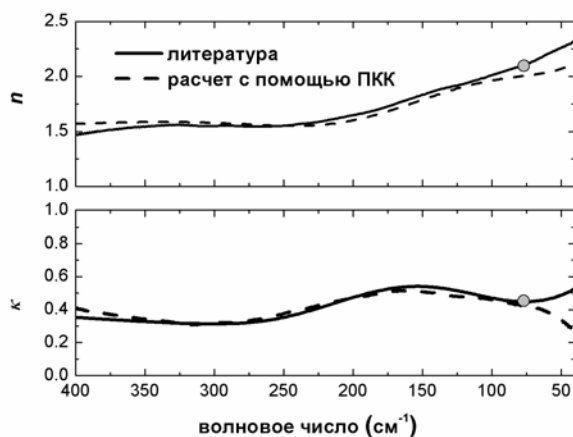


Рис. 12. Спектры действительной (вверху) и мнимой (внизу) частей показателя преломления воды в дальнем ИК-диапазоне: рассчитанные программой PKREF.EXE по спектру отражения на рис. 6 (пунктирная линия); литературные данные (сплошная линия). Серыми кружками показаны значения n и k воды при частоте 77 см^{-1} ($\lambda = 130 \text{ мкм}$), измеренные (см. ниже) с использованием НПВО-модуля № 2 и излучения ЛСЭ

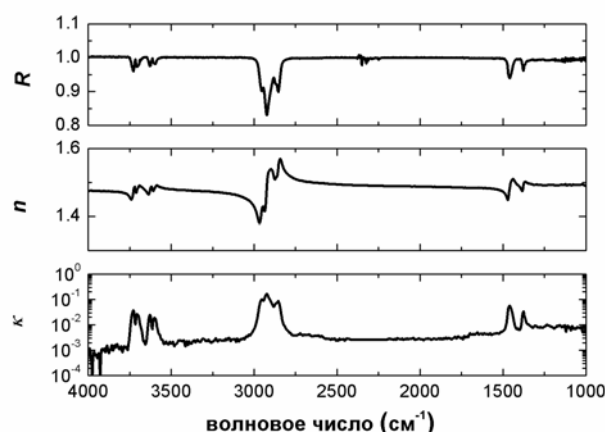


Рис. 13. Спектры действительной (средний график) и мнимой (нижний график) частей показателя преломления парафинового масла в среднем ИК-диапазоне. Расчет проводился с помощью программы PKREF.EXE по спектру НПВО (верхний график)

Еще одним примером использования данного алгоритма может служить спектр парафинового масла³, для которого также известно значение n на левой границе спектра. В НПВО-спектре масла (рис. 13, верхний график) наблюдается три набора из близко расположенных друг к другу пиков поглощения, которые полностью воспроизводятся в спектре мнимой части показателя преломления. Причем первый набор пиков (в левой части спектра), несмотря на небольшую глубину в спектре НПВО, имеет пики в спектре k , сравнимые с более выраженными пиками из двух других наборов. Это является свидетельством проявления эффекта глубины проникновения в спектрах НПВО, а также является еще одним аргументом для применения НПВО-спектроскопии в длинноволновой области спектра.

Определение реальной и мнимой частей показателя преломления веществ по спектрам НПВО при двух поляризациях или двух углах падения излучения

Алгоритм расчета. Описанные выше эксперименты и результаты их обработки показали, что использование Фурье-спектрометра для записи НПВО-спектра с последующим

применением преобразования Крамерса – Кронига для восстановления спектральной зависимости комплексного показателя преломления исследуемой среды дает, по крайней мере в ряде случаев, неплохие результаты. С другой стороны, этот способ имеет и серьезные недостатки. Во-первых, при обработке первичных данных, которые несет в себе интерферограмма Фурье-спектрометра, нужно последовательно выполнить численно два преобразования – Фурье и Крамерса – Кронига, в каждом из которых набираются ошибки (например, ошибки при численном Фурье-преобразовании интерферограммы в спектр могут достигать нескольких процентов), причем из-за сильного ослабления излучения в кремниевой призме (см. рис. 4) уровень шумов в интерферограмме относительно высок. Во-вторых, для корректного восстановления спектра необходимо знать величину действительной части показателя преломления исследуемого вещества на левой границе, которая часто неизвестна, а для некоторых сложных образцов не может быть определена даже с помощью дополнительных измерений. В-третьих, ошибка измерений возрастает, если диапазон измерений не слишком широк.

В связи с этим, а также в связи с появлением перестраиваемого монохроматического источника терагерцового излучения (ЛСЭ), особый интерес вызывает определение комплексного показателя преломления независимо для каждой длины волны.

³ Парафиновое масло из-за слабого поглощения в ИК-области используется в технике НПВО-спектроскопии для улучшения контакта между твердыми образцами и поверхностью кристалла.

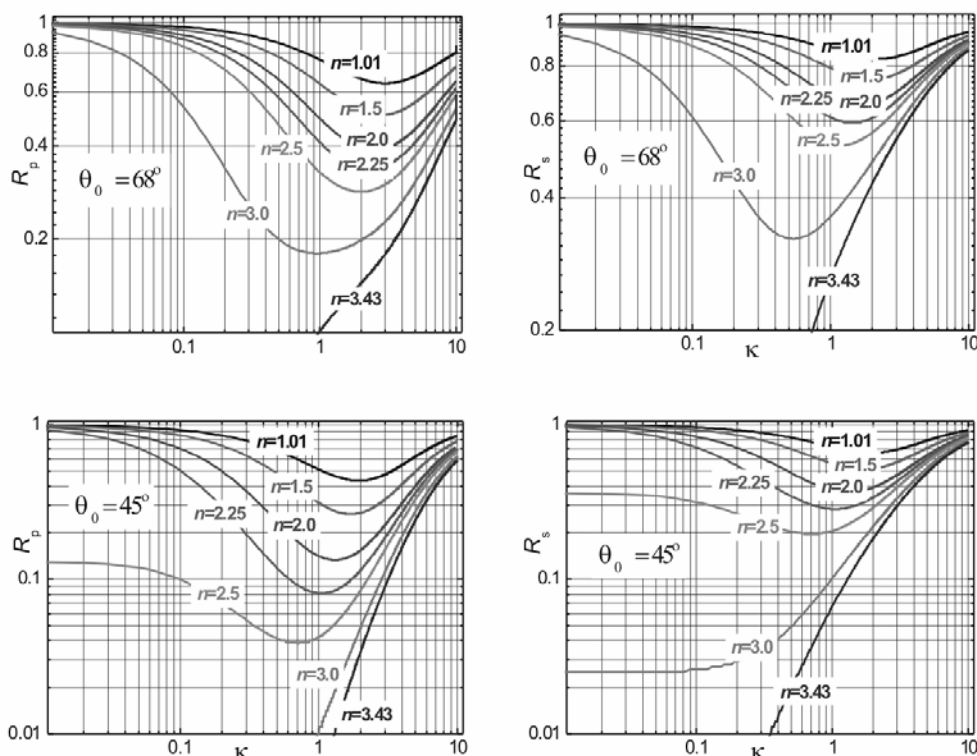


Рис. 14. Теоретические зависимости коэффициентов НПВО от мнимой части показателя преломления κ для разных n при p - и s -поляризациях: сверху – для угла падения $\theta_0 = 68^\circ$; снизу – для угла падения $\theta_0 = 45^\circ$. Расчеты проведены для кремниевго кристалла при длине волны излучения $\lambda = 130$ мкм

Очевидно, что уравнения Френеля для коэффициентов отражения по амплитуде

$$r_s = \frac{n_0 \cos \theta_0 - \tilde{n} \sqrt{1 - n_0^2 / \tilde{n}^2 \sin^2 \theta_0}}{n_0 \cos \theta_0 + \tilde{n} \sqrt{1 - n_0^2 / \tilde{n}^2 \sin^2 \theta_0}}, \quad (10)$$

$$r_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_0 - n_0 \sqrt{1 - n_0^2 / \tilde{n}^2 \sin^2 \theta_0}}{\tilde{n}_1 \cos \theta_0 + \tilde{n}_0 \sqrt{1 - n_0^2 / \tilde{n}^2 \sin^2 \theta_0}}, \quad (11)$$

позволяют найти n и κ из двух независимых измерений коэффициента отражения, отличающихся лишь поляризацией или углом падения излучения. На рис. 14 представлены теоретические зависимости коэффициентов отражения по интенсивности как функции мнимой части показателя преломления κ при разных значениях n для p - и s -поляризаций. Используя данные кривые и измеренные значения коэффициентов отражения R_p и R_s , можно решить систему из двух уравнений графически (или численно) и найти значения n и κ для данной длины волны.

Измерение комплексного показателя преломления с помощью ЛСЭ. Измерения про-

водились на НПВО-модуле № 2 при длине волны излучения лазера на свободных электронах $\lambda = 130$ мкм. В качестве объектов были выбраны сильно поглощающая вода и слабо поглощающий бензол. Измерения проводились при угле падения $\theta_0 = 68^\circ$ для двух взаимно-перпендикулярных направлений поляризации терагерцового излучения. Интенсивность излучения, отраженного от поверхности с образцом, нормировалась на интенсивность отражения в отсутствие образца. Результаты измерений коэффициента отражения приведены в табл. 1.

Из рис. 14 следует, что двум измеренным для данного образца величинам $R_p(68^\circ)$ и $R_s(68^\circ)$ соответствует единственная пара значений $\{n, \kappa\}$, удовлетворяющая экспериментальным данным. Эта пара может быть найдена графически, как это предлагалось еще в работе полувековой давности [17], однако в настоящее время удобнее это сделать численно. Для численного решения системы трансцендентных уравнений (10)–(11) путем варьирования оптических параметров n и κ была написана программа в среде Matlab 6.5.

Полученные таким способом значения оптических параметров приведены в табл. 2. Значение экспоненциального коэффициента поглощения $\alpha = 4\pi k / \lambda$ приведено в последнем столбце.

Значения n и k для воды, приведенные в табл. 1, показаны кружками на рис. 12. Они прекрасно согласуются с нашими измерениями

на Фурье-спектрометре и соответствуют другим литературным данным [18–20] с точностью порядка 5 %. Поскольку наши значения получены двумя независимыми способами, то это может косвенно свидетельствовать о том, что они ближе к истине, чем результаты, опубликованные на сайте Альбертского университета Канады.

Таблица 1

Измеренные коэффициенты отражения при $\lambda = 130$ мкм
и результаты обработки данных для воды

	R	n	k	$\alpha, \text{см}^{-1}$
Вода (p -волна)	$0,722 \pm 0,013$	2,0	0,39	375
Вода (s -волна)	$0,819 \pm 0,012$			

Таблица 2

Измеренные коэффициенты отражения при $\lambda = 130$ мкм
и результаты обработки данных для бензола

	R	n	k	$\alpha, \text{см}^{-1}$
Бензол (p -волна)	$0,98 \pm 0,03$	1,99	0,014	13 ± 50
Бензол (s -волна)	$1,00 \pm 0,02$			

Попытки вычисления оптических параметров для бензола дали вполне ожидаемые результаты. Вследствие малой величины поглощения измеренный коэффициент отражения оказался с хорошей точностью равным единице, а следовательно (см. рис. 14), корректно определить в такой ситуации пару значений $\{n, k\}$ практически невозможно. Это еще раз подтверждает сделанное во введении утверждение, что метод НПВО-спектроскопии следует использовать для сильно поглощающих веществ со значениями k не ниже 0,03.

Обсуждение результатов и выводы

Два модуля, спроектированные для работы с Фурье-спектрометрами (модуль № 1) и с лазером на свободных электронах (модуль № 2), продемонстрировали, что кремний низкой проводимости имеет достаточно высокое пропускание, чтобы обеспечить рабо-

ту спектрометра нарушенного полного внутреннего отражения с кремниевой призмой в терагерцовом спектральном диапазоне, начиная с 400 см^{-1} и по крайней мере до 40 см^{-1} . Эти модули могут также работать в среднем ИК-диапазоне ($4\,000\text{--}1\,200 \text{ см}^{-1}$).

Используя НПВО-модули, нами были измерены спектры ряда жидкостей и порошкообразных субстанций и исследованы два метода определения действительной и мнимой частей показателя преломления сред. Для их восстановления методом Крамера – Кронига требуется выполнить измерения в достаточно широком спектральном диапазоне, и величина действительной части показателя преломления на границе должна быть известна. Альтернативный метод с прямым измерением коэффициента отражения для данной длины волны, более подходящий при использовании монохроматического источника, позволяет найти значения оптических постоянных непосред-

ственно из уравнений Френеля, используя два независимых измерения. Из уравнений Френеля видно, что формально это можно сделать как по измерениям при двух взаимно-перпендикулярных поляризациях, так и при двух разных углах (см. рис. 12). Обсудим эти две возможности более детально.

Возьмем в качестве значений n и k вещества величины, полученные для воды (см. табл. 1), подставим их в уравнения Френеля (10) и (11) и вычислим ожидаемые значения коэффициентов отражения по интенсивности R_p и R_s для углов падения 45° и 68° . Проведем на всех четырех графиках рис. 12 соответствующие прямые, параллельные оси абсцисс. В результате мы получим четыре массива $n(k)$, удовлетворяющие четырем значениям R . Нанесем их все на один график (рис. 15).

Как и следовало ожидать, все кривые пересекаются в точке $\{n, k\} = \{2, 0; 0, 39\}$, соответствующей заданным нами значениям n и k . Однако две кривые, соответствующие углу 45° , оказываются вырожденными и полностью накладываются друг на друга, и, следовательно, определить по ним оптические параметры просто невозможно. Более того, и при других углах падения пересечение кривых, полученных при разных поляризациях, очень слабо выражено. Для восстановления n и k необходимы очень точные измерения, а величина погрешности результата может быть довольно высока. Из рис. 15 с очевидностью следует, что наиболее надежные результаты при восстановлении оптических постоянных можно получить, если измерять коэффициенты отражения при двух разных углах падения (направление поляризации излучения при этом не столь существенно).

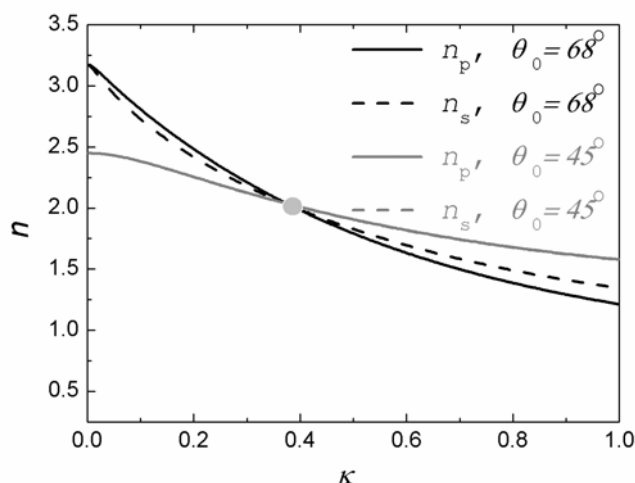


Рис. 15. Зависимости действительной части показателя преломления n от мнимой части k , найденные из решения уравнений Френеля для четырех коэффициентов отражения, вычисленных для двух поляризаций при двух углах падения; длина волны $\lambda = 130$ мкм

Таким образом, оптимальным вариантом для нахождения оптических параметров вещества методом НПВО являются измерения при двух разных углах падения излучения. Это обстоятельство было нами учтено при проектировании изображающего спектрометра нарушенного полного внутреннего отражения (ИзоНПВО) [11]. Создание ИзоНПВО-спектрометра возможно благодаря малой расходимости и высокой мощности лазера на свободных электронах, а также использованию чувствительного матрично-

го микроболометрического приемника [21], работающего в режиме реального времени.

Список литературы

1. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. Progress towards two-dimensional biomedical imaging with THz spectroscopy // Phys. Med. Biol. 2002. Vol. 7. P. 3841–3846.
2. Chen Y., Liu H., Liu K. et al. THz Spectroscopic Investigation of Selected Purines and Amino Acids // IRMMW-THz. 2005. P. 54–55.

3. *Fitzgerald A. J., Berry E., Zinovev N. N. et al.* An introduction to medical imaging with coherent terahertz frequency radiation // *Phys. Med. Biol.* 2002. Vol. 47. P. R67–R84.
4. *Ferguson B., Wang S., Gray D. et al.* Identification of biological tissue using chirped probe THz imaging // *Microelectronics Journal.* 2002. Vol. 33. P. 1043–1051.
5. *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications* / Ed. by S. L. Dexheimer. CRC Press, 2008. 360 p.
6. *Zeitler J. A., Taday P. F., Newnham D. A., Pepper M., Gordon K. C., Rades T.* Terahertz pulsed spectroscopy and imaging in the pharmaceutical setting – a review // *Journal of Pharmacy and Pharmacology.* 2007. Vol. 59. P. 209–223.
7. *Gavrilov N. G., Knyazev B. A., Kolobanov E. I., Kotenkov V. V., Kubarev V. V., Kulipanov G. N., Matveenko A. N., Medvedev L. E., Miginsky S. V., Mironenko L. A. et al.* Status of the Novosibirsk high-power terahertz FEL // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2007. Vol. A575. P. 54–57.
8. *Cherkassky V. S., Gerasimov V. V., Ivanov G. M., Knyazev B. A., Kulipanov G. N., Lukyanchikov L. A., Merzhievsky L. A., Vinokurov N. A.* Techniques for introscopy of condense matter in terahertz spectral region. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2007. Vol. A575. P. 63–67.
9. *Knyazev B. A., Kulipanov G. N., Vinokurov N. A.* Optical components, detectors and cameras for user-station optical systems at a high-power terahertz FEL // *Journal of Korean Physical Society.* 2007. Vol. 51, P. 409–415.
10. *Харрик Н.* Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 335 с.
11. *Knyazev B. A., Cherkassky V. S., Gavrilov N. G., Gerasimov V. V., Gonchar A. M.* Single-Channel-and Real-Time Imaging Attenuated Total Reflection Spectrometers for THz range // 33rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Sept. 15–19, 2008. Pasadena, California, USA, 2008.
12. *Bertie J. E., Zhida S. L.* An accurate modified Kramers – Kronig transformation from reflectance to phase shift on attenuated total reflection // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105. P. 8502–8514.
13. *Cherkassky V. S., Gavrilov N. G., Gerasimov V. V., Knyazev B. A., Rudych P. D., Vinokurov N. A.* Attenuated total reflection spectrometer with terahertz free electron laser as a source // IRMMW-THz 2006. Shanghai, China, 2006.
14. *Grdadolnik J.* ATR-FTIR spectroscopy: its advantages and limitations // *Acta Chim. Slov.* 2002. Vol. 49. P. 631–642.
15. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред // М.: Наука, 1982. 620 с.
16. *Huang J. B., Urban M.W.* Evaluation and Analysis of Attenuated Total Reflectance FT-IR Spectra Using Kramers – Kronig Transforms // *Appl. Spectrosc.* 1992. Vol. 46. P. 1666–1672.
17. *Šimon I.* Spectroscopy in infrared by reflection and its use for highly absorbing substances // *J. Opt. Soc. Am.* 1951. Vol. 41. P. 336–341.
18. *Chantry G. W.* Submillimeter spectroscopy // National Physical Laboratory. L.; N.: Academic Press, 1971.
19. *Querry M. R., Wieliczka D. M. et al.* Water // *Handbook of optical Constants of Solids.* 1991. Vol. 2. P. 1059–1077.
20. *Zhang C.* Myoglobin far infrared absorption and protein hydration effects studied by terahertz time-domain-spectroscopy // *Purdue University.* 2006. P. 70–71.
21. *Dem'yanenko M. A., Esaev D. G., Knyazev B. A., Kulipanov G. N., Vinokurov N. A.* Terahertz imaging using a tunable terahertz free electron laser and a 90 fps uncooled microbolometer matrix // *Appl. Phys.Lett.* 2008. Vol. 92.

Материал поступил в редколлегию 06.10.2008

V. V. Gerasimov, B. A. Knyazev Characteristic Properties Of Attenuated Total Reflection Spectroscopy In Terahertz Region

Experiments on the attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz region were carried out using two homemade modules with silicon prisms developed for Fourier spectrometers and a free electron laser as radiation source. Spectra of water, water solutions, perfluorodecaline, paraffine oil, and amino acid powders were recorded. Real and imaging parts of the refractive index were retrieved using Kronig-Kramers transform or by direct solution of Fresnel equations. For a monochromatic radiation source two measurements at two different incident angles, rather than for two polarizations, were found to be an optimal method for the complex refractive index determination.

Keywords: Attenuated total reflection spectroscopy, terahertz region, Fourier spectrometer, free electron laser.