

На правах рукописи



СОБАКИНСКАЯ Екатерина Александровна

**ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ГАЗОВ**

Специальность: 01.04.01 Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики микроструктур Российской академии наук, г. Нижний Новгород

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Вакс Владимир Лейбович

Официальные оппоненты: **Андреев Борис Александрович**,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики микроструктур Российской академии наук

Зинченко Игорь Иванович,
доктор физико-математических наук,
заведующий отделом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института прикладной физики Российской академии наук

Ведущая организация: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Защита состоится «26» декабря 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.098.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики микроструктур Российской академии наук по адресу: 607680, Нижегородская область, Кстовский район, д. Афонино, ул. Академическая, д.7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики микроструктур Российской академии наук.

Автореферат разослан «25» ноября 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Гайкович К. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

До недавнего времени из-за отсутствия эффективных источников и приемников терагерцовая (ТГц) область частот в англоязычной литературе получила название «Terahertz gap» (Терагерцовая дыра). Однако, за последние двадцать лет, благодаря усилиям ведущих исследовательских групп в различных странах (США, Россия, Германия, Франция, Италия, Англия и др.) был совершен значительный прорыв в освоении этого диапазона: появились источники и приемники ТГц излучения как с использованием оптических методов генерации [1,2] и детектирования излучения [3], так и с применением микроволнового подхода, а также же были созданы на их основе ТГц спектрометры [4]. Многочисленные исследования демонстрируют перспективность применения ТГц спектрометров для анализа газов и жидкостей в различных приложениях, таких как астрофизические и атмосферные исследования, медицина и биология, системы безопасности. Анализ этих и других результатов показывает, что для дальнейших исследований, а также решения конкретных практических задач газоанализа необходимо использовать спектрометры, обладающие высоким спектральным разрешением, широким рабочим диапазоном и высокой чувствительностью.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени наилучшее спектральное разрешение обеспечивают ТГц спектрометры на нестационарных эффектах [5,6]. Разрешение этих приборов не менее 10 кГц, что позволяет однозначно регистрировать линии поглощения газов даже в многокомпонентной смеси. Возможности таких приборов были продемонстрированы в различных приложениях: исследование спектров газов [7], обнаружение примесей в высокочистых веществах [8], неинвазивная медицинская диагностика [9], атмосферные исследования [10]. Однако практически реализованная чувствительность этого метода в ТГц диапазоне находится на уровне 10^{-7} см⁻¹, что на три порядка хуже теоретического предела чувствительности. (При мощности падающего лазерного излучения 1Вт предел составляет $\gamma_{\min} \approx 10^{-10}$ см⁻¹.) Улучшению чувствительности может способствовать применение детекторов на горячих электронах (НЭВ) [11] и приемников на основе сверхпроводящих смесителей (SIS) [12], являющихся наиболее чувствительными в ТГц диапазоне. Сложность использования таких приемников для ТГц спектроскопии связана с необходимостью криогенного охлаждения. Кроме того, динамический диапазон этих приборов позволяет регистрировать только излучение малой мощности, что требует использования слабых зондирующих сигналов.

К традиционным способам повышения чувствительности газоанализа относятся преконцентраторы [13], многопроходовые [14] и резонаторные кюветы [15]. Использование преконцентраторов, особенно в случае многокомпонентных смесей, может неконтролируемым

образом исказить состав образца. Многопроходовые кюветы широко применяются в ИК и оптическом диапазонах, что позволяет получать длину пробега луча от десятков до сотен метров [14]. Сложность разработки таких кювет в ТГц диапазоне связана с более сильной расходимостью излучения, чем в случае ИК диапазона. Поэтому для реализации большого числа проходов необходимы зеркала большого диаметра, что увеличивает объем кюветы. Применение объемного неперестраиваемого резонатора позволило увеличить чувствительность анализа на порядок [15].

Другой актуальной проблемой является оптимизация или поиск подходящих источников излучения, которые, с одной стороны, сохранили бы разрешающую способность и чувствительность метода, с другой – позволили бы упростить конструкцию прибора. Дело в том, что к настоящему моменту практически все типы ТГц спектрометров на нестационарных эффектах реализованы на лампах обратной волны (ЛОВ). Достоинствами ЛОВ являются возможность получить сигнал с частотой до 1,5 ТГц, мощностью на уровне 10-50 мВт для мм диапазона и 30-100 мкВт для ТГц частот, а также перестройкой частоты порядка десятков ГГц. Использование ЛОВ в качестве источника излучения в ТГц спектрометрах на нестационарных эффектах требует разработки сложной системы стабилизации и управления частотой и обеспечения системы манипуляции и сканирования частоты, что усложняет конструкцию прибора и увеличивает габариты. Кроме того, сейчас производство ЛОВ практически прекращено. Одним из вариантов замены является генератор Ганна. Такие генераторы работают в мм диапазоне длин волн (90-117 ГГц) и требуют применения каскада умножителей для перехода в ТГц диапазон. С учетом невысокой эффективности преобразования частоты сигнал после каскада имеет мощность на уровне десятков мкВт, что уменьшает чувствительность анализа. Применение генераторов Ганна в спектрометрах на нестационарных эффектах также требует создания системы стабилизации и управления частотой и разработки системы манипуляции и сканирования частоты. Поэтому в области ТГц спектроскопии высокого разрешения остро стоит задача поиска новых источников излучения.

Совместно с развитием технических возможностей ТГц спектроскопии высокого разрешения возникает необходимость разработки новых методик детального измерения спектров различных физических сред (газов, жидкостей). Важной частью анализа спектров газов является определение времен молекулярной релаксации. Процессы молекулярной релаксации важны при исследованиях кинетики газов и свойств переноса, химической кинетики в случаях, когда любое парное столкновение молекул является зародышем химической реакции. Многие физико-химические процессы происходят при давлениях, обуславливающих фойгтовский контур линии поглощения. В этом случае определяющую роль играют механизмы уширения линии за счет эффекта Доплера и столкновительной релаксации, причем неодно-

родное уширение совпадает по порядку с однородным. Существующие в литературе методы исследования [16-18] применяются только для однородно-уширенных линий поглощения и не могут быть использованы спектральной линии с фойгтовским профилем.

Особым направлением в ТГц спектроскопии является разработка методик изучения спектров биологических жидкостей. Среди биологических жидкостей, являющихся предметом исследования, можно выделить два класса: водные растворы биомолекул (ДНК, сахара, т.д.) [19-21] и жидкости, являющиеся непосредственным «продуктом» деятельности организма, такие, как кровь [22-24]. Основные результаты по этим направлениям получены с помощью ТГц спектрометра на основе фемтосекундного лазера или коммерческих фурье-спектрометров (Bruker), что не позволило добиться высокой чувствительности анализа и хорошего спектрального разрешения.

Поэтому целью данной работы является, с одной стороны, разработка новых методик изучения физических сред с помощью ТГц спектрометра на нестационарных эффектах, а с другой - поиск новых подходов к улучшению параметров и адаптации методов ТГц спектроскопии высокого разрешения для разных задач прецизионного анализа.

Цели и задачи диссертации:

Цель работы заключается в развитии методов спектроскопии высокого разрешения в ТГц диапазоне, что включает в себя, разработку новых методик изучения физических сред и создание методов улучшения чувствительности и поиску новых источников излучения, сохраняющих разрешающую способность и чувствительность метода, а также позволяющих упростить конструкцию прибора.

Для достижения поставленных целей были решены следующие **задачи**:

- 1) Разработан и обоснован экспериментальный метод определения параметров релаксации газов для фойгтовского профиля линии поглощения.
- 2) Проведено экспериментальное и теоретическое исследование коэффициента поглощения газов в сверхзвуковых молекулярных пучках.
- 3) Изучено поведение квантовой системы (молекулы), взаимодействующей с широкополосным фазодиффузионным шумом: определен оклик системы во временной области, описан профиль линии поглощения, найдены параметры релаксации.

Научная новизна работы:

- Разработан новый метод определения параметров релаксации молекул в газовой фазе. В отличие от традиционных подходов, применимых для лоренцевого контура линий и профилей с неоднородным уширением, данный метод используется для фойгтовского контура спектральной линии, появляющегося в большинстве задач фундаментальной и прикладной спектроскопии.
- Предложен новый метод повышения чувствительности спектроскопического анализа за счет использования сверхзвуковых молекулярных пучков. В основе данного метода лежит увеличение коэффициента поглощения исследуемого газа, что принципиально отличает его от других методов повышения чувствительности в ТГц и ИК спектроскопии, к которым относятся наращивание длины оптического пути с использованием многопроходовых и резонаторных кювет, применение криогенных болометров и концентраторов. Кроме того, до настоящего времени использование техники сверхзвуковых молекулярных пучков в спектроскопии ограничивалось только получением и исследованием слабо связанных молекулярных комплексов.
- Впервые показана возможность использования фазодиффузионного шума в качестве зондирующего сигнала для молекулярной спектроскопии высокого разрешения. К настоящему времени единственным типом спектрометра, применяющим шумовой источник излучения, является фурье-спектрометр на основе глобаров или ртутных ламп. Такие источники позволяют получить практически «белый» или «цветной» шум. Обязательным условием для регистрации спектров веществ с помощью фурье-спектрометров является наличие устройства (например, интерферометра Майкельсона), модулирующего световой поток в зависимости от длины волны излучения. Спектральное разрешение в этом методе определяется конечной разностью оптического хода подвижного зеркала интерферометра, что влечет за собой ограничение на практически реализуемое спектральное разрешение классических спектрометров на уровне $0,001 \text{ см}^{-1}$. В отличие от фурье-спектрометров, предложенный в диссертации метод не требует использования подобных устройств, так как наведение поляризации в системе происходит аналогично действию когерентных источников излучения, а регистрация спектров в широком диапазоне, обеспечивается шириной полосы фазодиффузионного сигнала и возможностью перестройки генераторов с помощью напряжения или других параметров. При этом спектральное разрешение определяется приемной системой.

Теоретическая и практическая значимость работы

Научная и практическая значимость работы связаны с тем, что предложенные методы и подходы ТГц спектроскопии высокого разрешения, с одной стороны, вносят вклад в развитие

физики и техники ТГц диапазона, а с другой – могут дать стимул для новых исследований в смежных областях физических наук:

- измерение в ТГц диапазоне релаксационных параметров молекул в газовой фазе дает важную информацию о столкновительных процессах, которая необходима для исследования динамики газов, а также для изучения и управления химическими реакциями;
- повышение чувствительности спектроскопического анализа с помощью сверхзвуковых молекулярных пучков позволяет использовать ТГц спектроскопию высокого разрешения в приложениях, где требуется регистрация следовых концентраций газов (на уровне единиц ppb), как например, обнаружение микропримесей в высокочистых веществах для задач *hi-tech* или вредных и токсичных веществ в атмосфере для задач экологического мониторинга;
- результаты исследования взаимодействия фазодиффузионного шума с квантовыми системами продемонстрировали, прежде всего, новые физические эффекты – наведение макроскопической поляризации в квантовой системе, находящейся под действием такого шумового сигнала. Использование этих эффектов в молекулярной спектроскопии ТГц диапазона может дать импульс развитию нового направления в создании спектрометров высокого разрешения.

Методология и методы исследования

Методологической основой решения поставленных в работе задач является метод выдвижения и проверки гипотез с использованием теоретического анализа и экспериментального подтверждения. В теоретических исследованиях применялись методы квантовой механики, статистической физики и газодинамики. Важным элементом теоретических исследований стало применение численных методов интегрирования и решения трансцендентных уравнений. Экспериментальные методы были основаны на базовых принципах и методах физики микроволн.

Положения, выносимые на защиту

1. Для определения времен вращательной релаксации молекулярного газа в случае фойгтовского контура поглощения при произвольном разбросе по скоростям молекул знание макроскопической поляризуемости, получаемой в спектроскопическом эксперименте, достаточно для выделения однородно уширенной части из неоднородно уширенного контура. Время релаксации поляризации (T_2) определяется отношением действительной части поляризуемости молекулы к ее мнимой части, а вычисление параметра T_1/T_2 (T_1 -время релаксации разности населенностей) производится с помощью аппроксимации однородно уширенной части линии.
2. Источники фазодиффузионного сигнала могут быть использованы в молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Взаимодействие такого сигнала с квантовой системой при-

водит к наведению макроскопической поляризации в квантовой системе на временах меньше времени корреляции шумового поля. Реализация многократного взаимодействия фазодиффузионного сигнала с квантовой системой дает периодическое наведение и распад макроскопической поляризации, что может быть использовано для создания ТГц спектрометров на новых шумовых источниках излучения.

3. Применение техники сверхзвуковых молекулярных пучков позволяет повысить чувствительность спектроскопического анализа на 3-4 порядка (по сравнению с коэффициентом поглощения газа в стандартной кювете длиной 1м при комнатной температуре) за счет увеличения коэффициента поглощения, в отличие от традиционных методов, связанных с увеличением длины оптического пути, применением криогенных болометров и концентраторов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов диссертации подтверждается согласием теоретических и экспериментальных данных, полученных с помощью применения современной экспериментальной техники и апробированных методов расчета. Основные результаты докладывались на следующих международных и российских конференциях:

- Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz Electronics, September 27 - October 1, 2004, Karlsruhe, Germany.
- 19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, 11-16 Sept. 2005, Salamanca, Spain.
- IRMMW-THz 2008, September 15-19, 2008, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA.
- Latsis Symposium "Intramolecular Dynamics, Symmetry and Spectroscopy". September 6-10, 2008, ETH Zurich, Switzerland.
- 20th International Conference on Noise and Fluctuations, June 14th-19th, Pisa, Italy, 2009.
- XXIV съезд по спектроскопии, посвященный 100-летию со дня рождения С.Л.Мандельштама 28 февраля – 5 марта 2010 г., Москва, Троицк.
- 35th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. IRMMW-THz 2010, September 5-10, 2010, Angelicum-Rome, Italy.
- 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, IRMMW-THz 2011, October 2-7, 2011, Houston, Texas, USA.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы исследования, научная новизна и практическая значимость работы, описываются основные результаты диссертации и положения, выносимые на защиту, а также приводится краткое содержание диссертации.

Первая глава «Обзор литературы: методы и средства ТГц спектроскопии» посвящена обзору современных методов ТГц спектроскопии и результатам их применения для различных задач. Глава состоит из трех разделов.

В первом разделе рассмотрены основные типы ТГц спектрометров, используемых в настоящее время: приборы, в основе которых лежит оптический метод генерации ТГц излучения, и спектрометры, созданные на принципах микроволновой физики. Приведены их основные характеристики (чувствительность, спектральное разрешение).

Второй раздел посвящен обзору важных результатов применения ТГц спектрометров для различных приложений. Среди наиболее значимых выделены применения таких приборов для задач астрофизики, атмосферных исследований, медицины и биологии.

В третьем разделе формулируются ключевые проблемы использования ТГц спектрометров высокого разрешения, связанные, в частности, с недостаточной отработкой методик измерения характеристик исследуемых объектов. Отмечается, что остро стоит проблема повышения чувствительности спектроскопического анализа и поиска новых источников излучения.

Во второй главе «Методики измерения характеристик физических сред с помощью ТГц спектроскопии высокого разрешения» представлены методики изучения характеристик газообразных и жидких веществ. Глава состоит из двух разделов. Основные результаты главы опубликованы в работах [A1, B1, B4, B9].

В первом разделе предложена методика измерения времен молекулярной (вращательной) релаксации для спектральной линии с фойгтовским профилем поглощения. Показано, что для определения времен молекулярной релаксации газа при произвольном разбросе по скоростям молекул газа знание макроскопической поляризуемости, получаемое в спектроскопическом эксперименте, достаточно для выделения однородно уширенной части из неоднородно уширенного контура. Время релаксации поляризации (T_2) определяется отношением действительной части поляризуемости молекулы к ее мнимой части, а вычисление параметра T_1/T_2 (T_1 - время релаксации разности населенностей) производится с помощью аппроксимации однородно уширенной части линии. Апробация методики проведена с использованием газа OCS и ТГц спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего излучения (Табл.1).

Табл. 1. Значения параметров релаксации для молекулы OCS: ν_{12} - частота перехода, P - давление газа, T_2^a - параметр релаксации, полученный с помощью коэффициента самоуширения 5.65МГц/Торр, T_2^b - параметр релаксации, вычисленный с помощью предложенной методики, qT_1/T_2 - отношение параметров релаксации, найденное путем аппроксимации однородно уширенного контура линии поглощения газа.

ν_{12} , ГГц	P , мТорр	T_2^a , мкс	T_2^b , мкс	qT_1/T_2
133	40	4.4 ± 0.9	4.8 ± 0.5	1.1 ± 0.1
133	60	2.9 ± 0.5	3.2 ± 0.3	1.0 ± 0.1
158	40	4.4 ± 0.9	4.4 ± 0.4	0.9 ± 0.08
158	60	2.9 ± 0.5	3.0 ± 0.4	0.9 ± 0.09

Во втором разделе описана методика анализа примесей в жидкости по изучению состава ее пара. Демонстрация данной методики проведена на задаче анализа состава кустодиола - жидкости, используемой для промывания трансплантатов (печени, почки) перед пересадкой. В спектре паров кустодиола, полученного после промывания почки, было обнаружено множество сильных линий поглощения, часть из которых была идентифицирована (Рис.1). (При этом в спектре паров чистого кустодиола сильные линии поглощения полностью отсутствовали.) Очевидно, что зарегистрированные вещества попадают в кустодиол в результате вымывания из тканей органа, и поэтому могут служить индикаторами его состояния. Таким образом, разработанный подход позволяет реализовать «нулевой метод» определения состояния трансплантата перед пересадкой.

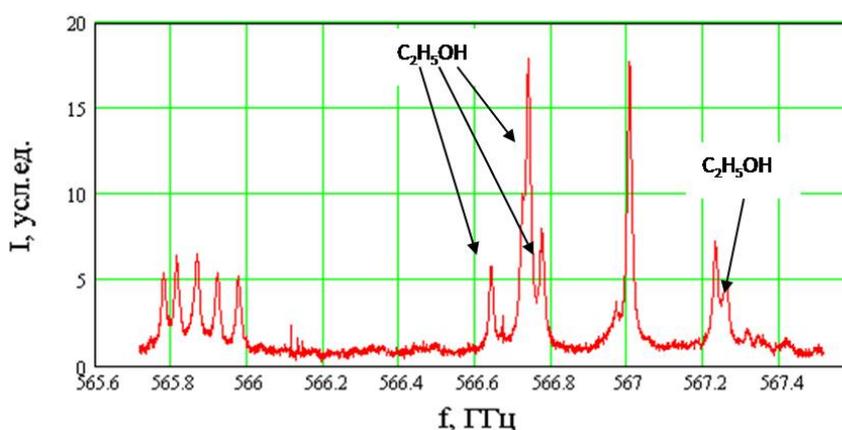


Рис.1 Линии поглощения спирта в парах кустодиола.

Третья глава диссертации «Анализ вращательного спектра молекул, адсорбированных на поверхности твердых тел» посвящена исследованию воздействия тепловых флуктуационных полей поверхности твердых тел [25] на вращательное движение адсорбата. Глава состоит из трех разделов. Результаты главы представлены в работах [B3, B5, B8].

В первом разделе обосновывается актуальность задачи, и приводятся литературные данные по регистрации вращательных движений адсорбатов.

Второй раздел посвящен исследованию профиля поглощения и параметров релаксации адсорбированной частицы, взаимодействующей с тепловыми полями поверхности. Продемонстрировано, что профиль поглощения изменился по сравнению с традиционным лоренцевским: появились асимметрия и сдвиг центральной частоты. При этом проведенные расчеты (для адсорбции молекулы с резонансной частотой 100 ГГц и дипольным моментом 1 дебай на поверхности золота $\sigma_0=4,37 \cdot 10^{17} \text{ c}^{-1}$, $\tau_c=3 \cdot 10^{-14} \text{ c}$ при $T=50 \text{ K}$) показывают, что величина асимметрии мала на масштабах порядка ширины линии ($\sim 1 \text{ МГц}$), а время релаксации составляет 10^{-6} - 10^{-7} c на расстояниях несколько ангстрем от поверхности.

В третьем разделе даны оценки необходимых параметров ТГц спектрометров для регистрации вращательного движения адсорбированных молекул. При ширине линии поглощения порядка нескольких МГц спектральное разрешение прибора должно быть на уровне сотен кГц. Оценки чувствительности показывают, что для регистрации сигнала поглощения монослоя двухатомных молекул на подложке 1 см^2 требуется чувствительность лучше 10^{-4} см^{-1} , что легко обеспечивается существующими ТГц спектрометрами высокого разрешения.

В четвертой главе «Новые подходы к развитию методов спектроскопии высокого разрешения в ТГц диапазоне частот» рассмотрены новые методы улучшения характеристик ТГц спектрометров высокого разрешения. Глава состоит из четырех разделов. Основные результаты опубликованы в работах [A2, A3, A4, B2, B3, B5, B6, B7, B10, B11, B12].

В первом разделе приводится краткий обзор методов повышения чувствительности спектроскопического анализа и рассматривается проблема, связанная с поиском подходящих источников излучения, которые, с одной стороны, сохранили бы разрешающую способность и чувствительность метода, с другой – позволили бы упростить конструкцию прибора.

Второй раздел посвящен исследованию возможности повышения чувствительности с помощью применения сверхзвуковых молекулярных пучков. Суть предлагаемой методики состоит в том, что сверхзвуковое расширение струи приводит к «вымораживанию» верхних энергетических уровней и росту населенности нижних, что дает увеличение разности населенностей (на основных вращательных переходах газов), и, как следствие, пропорциональному увеличению коэффициента поглощения. Продемонстрировано, что коэффициент поглощения возрастает на три порядка по сравнению с использованием традиционной газовой

кюветы (Табл.2). Для теоретического обоснования полученных экспериментальных результатов была проанализирована структура молекулярной струи, и вычислен ее коэффициент поглощения. Анализ экспериментальных условий и параметров струи показал, что в данном случае не происходит образования ударно-волновой структуры (бочки) на начальном участке, и для расчетов можно пользоваться следующей упрощенной моделью (в зависимости от расстояния от сопла, x): $x < x_s$ – расширение идеального газа в вакуум; $x > x_s$ – истечение струи в затопленное пространство. Расчет коэффициента поглощения газа на участке $x > x_s$ позволил получить выигрыш по коэффициенту поглощения $9 \cdot 10^2$ для NO и $1,5 \cdot 10^3$ для CO (таб.2). Для определения оптимальных условий эксперимента, позволяющих добиться максимального выигрыша, был выполнен расчет коэффициента поглощения для струи с ударно-волновой структурой, где взаимодействие с излучением идет в пределах первой бочки. Вычисление поглощения на длине первой бочки в рамках модели расширения идеального газа в вакуум показывает, что, несмотря на малую длину эффективного взаимодействия газа с излучением (0,6 см), выигрыш по поглощению в сравнении с традиционной кюветой (длиной 1м) составляет $2,7 \cdot 10^3$. Таким образом, можно говорить о возможности реализации компактного варианта спектрометра с малой газовой кюветой и насосом низкой производительности.

Табл.2 Выигрыш по коэффициенту поглощения, полученный в эксперименте и рассчитанный теоретически.

Смесь	Выигрыш по коэффициенту поглощения (эксперимент)	Выигрыш по коэффициенту поглощения (теория)
NO (смесь с аргоном 10%)	$1,3 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^2$
CO (смесь 0,1%)	$1,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$
CO (смесь 0,3%)	$1,5 \cdot 10^3$	
CO (смесь 3%)	$1,5 \cdot 10^3$	

В третьем разделе проведено изучение взаимодействия квантовой системы с фазодиффузионным полем. Фазодиффузионное поле (ФДП) представляет собой стохастический сигнал, амплитуда которого постоянна, а фаза является Винер-Леви процессом [26]. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что воздействие фазодиффузионного поля на квантовую систему приводит к наведению поляризации. При этом динамика макроскопической поляризации (рис.2) имеет сложный характер и характеризуется тремя временными масштабами. На малых временах, $t \ll \tau_c$ (τ_c - время корреляции ФДП), шумовое поле ведет себя как когерентный сигнал и наводит поляризацию в квантовой системе. Значение поляризации достигает максимума при $t \sim \tau_c$. Далее поляризация распадается с

характерным временем релаксации, зависящим от параметров поля. При этом отклик газов на воздействие фазодиффузионного поля может быть рассчитан в рамках модели регулярного сигнала с амплитудой деленной на $\sqrt{2}$.

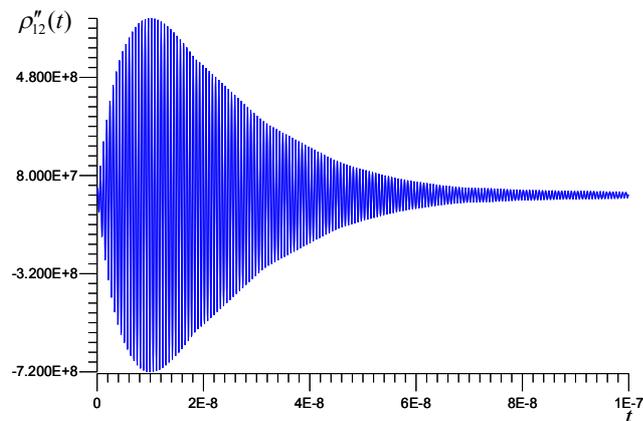


Рис.2. Динамика макроскопической поляризации квантовой системы, находящейся под воздействием фазодиффузионного поля.

Экспериментальная проверка этого эффекта выполнена с использованием генератора на основе меза-структуры из сверхпроводникового высокотемпературного кристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [27]. Измерения амплитудных и фазовых характеристик излучения показали, что сигнал BSCCO-генератора с хорошей точностью может быть описан моделью ФДП. На следующем работы этапе были проведены измерения линий поглощения аммиака (572,5 ГГц, $J=0 \rightarrow J=1$, $K=0$), находящегося под воздействием ФДП, при различных давлениях газа (рис.3).

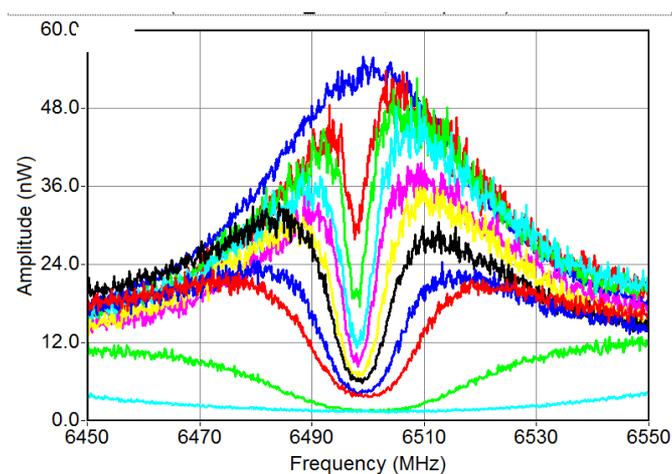


Рис.3. Линии поглощения аммиака на частоте 572,5 ГГц при различных давлениях.

Результаты измерений были использованы для вычисления α – отношения поглощенной мощности к падающей. Величина α рассчитывалась теоретически с помощью модели регулярного сигнала с амплитудой деленной на $\sqrt{2}$ (рис.4).

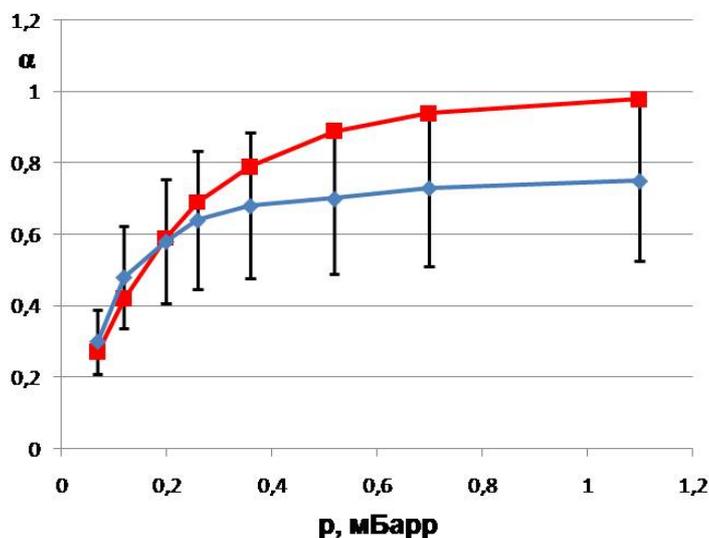


Рис.4. Значения α , полученные в эксперименте и рассчитанные теоретически в зависимости от величины давления. Указана величина погрешности 30%.

Таким образом, возможность наведения макроскопической поляризации в ансамбле квантовых систем позволяет использовать фазодиффузионное поле для создания новых методов спектроскопии поглощения на основе шумовых источников излучения в микроволновом и ТГц диапазонах частот. Применение таких источников позволяет избежать использования систем ФАПЧ, и, таким образом, упростить конструкцию прибора.

В «**Заключении**» сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

- 1) Разработан новый метод определения параметров релаксации молекул в газовой фазе для спектральной линии с фойгтовским контуром, который появляется в большинстве задач фундаментальной и прикладной спектроскопии. Апробация методики была проведена на вращательных переходах молекулы OCS (в газовой фазе) с помощью ТГц спектрометра с фазовой манипуляцией. Результаты эксперимента показали хорошее совпадение (не хуже 30%) полученных времен релаксации с теоретическим расчетом. Метод в равной степени применим, как для чистых газов, так и для газовых смесей.
- 2) Впервые продемонстрировано, что применение сверхзвуковых молекулярных пучков позволяет повысить чувствительность спектроскопического анализа на 3-4 порядка по сравнению с коэффициентом поглощения газа в стандартной кювете длиной 1м при комнатной температуре. Суть подхода состоит в сильном понижении температуры газа (без перехода в

жидкую фазу) до $\sim 3\text{К}$, что существенно увеличивает населенность на основных переходах, и, как следствие, повышает коэффициент поглощения. Данный эффект был подтвержден экспериментально с использованием ТГц спектрометра с фазовой манипуляцией и сверхзвуковых пучков CO и NO. Экспериментальные данные совпали с теоретическим анализом.

3) Впервые предложено использовать фазодиффузионный шум как зондирующий сигнал для молекулярной спектроскопии высокого разрешения. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований показано, что взаимодействие такого сигнала с квантовой системой приводит к наведению макроскопической поляризации в квантовой системе на временах меньше времени корреляции шумового поля. При этом профиль молекулярной линии сохраняет лоренцеву форму, но приобретает дополнительное уширение. Реализация многократного взаимодействия фазодиффузионного сигнала с квантовой системой дает периодическое наведение и распад макроскопической поляризации, что может быть использовано для создания ТГц спектрометров высокого разрешения на шумовых источниках излучения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Вакс В.Л. Измерение времен вращательной релаксации для Фойгтовского контура линии поглощения./ Вакс В.Л., Никифоров С.Д., **Собакинская Е.А.**, Жогов А.Г. // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т.100. – № 2. – С.206-211.

A2. В.Л.Вакс. Использование сверхзвуковых молекулярных пучков для повышения чувствительности нестационарной газовой спектроскопии в субтерагерцовом и терагерцовом диапазонах частот/ В.Л.Вакс, Е.Г.Домрачева, **Е.А.Собакинская**, М.Б.Черняева // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 440. – №. 4. – С. 466–468.

A3. **Е.А. Sobakinskaya**. Dynamics of a quantum two-level system under the action of phase-diffusion field. /**Е.А. Sobakinskaya**, A.L. Pankratov , V.L. Vaks// Physics Letters A. – 2012. – Vol. 376/. – P. 265–269.

A4. V.L.Vaks. Upgrading the sensitivity of spectroscopy gas analysis with application of supersonic molecular beams / V.L.Vaks, E.Domracheva, **Е.Sobakinskaya**, M.Chernyaeva // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. –P. 074903(1-6).

B1. Vaks V.L. The precise measurement of relaxation parameters for power-broadened microwave transitions./ Vaks V.L., Nikiforov S.D., **Sobakinskaya Е.А.**, Zhogov A.G. // Joint 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 12th International Conference on Terahertz

Electronics. – September 27 - October 1, 2004. – Karlsruhe, Germany, Conference Digest. – P.765-766.

B2. **E.A.Sobakinskaya**. Absorption spectrum of two-level molecule driven by coherent and stochastic fields./ **E.A.Sobakinskaya**, V.L.Vaks, A.G.Zhogov. // 19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, 11-16 Sept. 2005. – Salamanka, Spain. – Book of Abstracts. – P.108.

B3. **Ekaterina A. Sobakinskay**. Effect of stochastic fields on spectrum of two-level quantum systems./**Ekaterina A. Sobakinskaya**, Andrey L. Pankratov, Vladimir L. Vaks // IRMMW-THz 2008, September 15-19, 2008 – California Institute of Technology, Pasadena, California, USA. – Proceeding of conference. – M5D8.1554.

B4. V.Zagainov. Non-invasive on-line diagnostics of parenchymatous organ's viability at critical states by radiophysics methods./V.Zagainov, A.Kostrov, A.Strikovskiy, D.Yanin, S.Vasenin, I.Druzhkova, V.Vaks, **E.Sobakinskaya**, V.Markov. // Latsis Symposium "Intramolecular Dynamics, Symmetry and Spectroscopy". September 6-10, 2008 – ETH Zurich, Switzerland. – Book of abstracts. – P.P-94.

B5. **E.A.Sobakinskaya** "Dynamics of Interaction of Quantum System with Stochastic Fields" / **E.A.Sobakinskaya**, A.L.Pankratov, V.L.Vaks// AIP Conference Proceedings, CP1129, Noise and Fluctuations, 20th International Conference on Noise and Fluctuations, June 14th-19th, 2009. – Pisa, Italy, edited by M.Macucci, G.Basso. – 2009. – P.53.

B6. Черняева М.Б. Применение сверхзвуковых молекулярных пучков для повышения чувствительности спектрального газового анализа./ Черняева М.Б., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., **Собакинская Е.А.** // XXIV съезд по спектроскопии, посвященный 100-летию со дня рождения С.Л.Мандельштама 28 февраля – 5 марта 2010 г., Москва, Троицк. – Тезисы докладов. – Том 1. – С.98-99.

B7. **Е.А.Собакинская**. Изучение возможности использования шумовых источников в микроволновой спектроскопии./ **Е.А.Собакинская**, В.Л.Вакс, М.Ю.Левичев, А.Л.Панкратов. // XXIV съезд по спектроскопии, посвященный 100-летию со дня рождения С.Л.Мандельштама 28 февраля – 5 марта 2010 г., Москва, Троицк. – Тезисы докладов. – Том 1. – С.80-81.

B8. **Е.А.Собакинская**. Спектр поглощения и динамика поведения адсорбированной молекулы, находящейся под действием тепловых полей поверхности./ **Е.А.Собакинская**, А.Л.Панкратов, И.А.Дорофеев, В.Л.Вакс. // XIV Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника», 15-19 марта 2010 года. Нижний Новгород, 2010. – Труды XIV Международного Симпозиума. – Том 2. – С.577-578.

B9. **Е.А.Собакинская**. Неинвазивная медицинская диагностика с использованием методов спектроскопии терагерцового частотного диапазона./**Е.А.Собакинская**, В.Л.Вакс, С.Васенин, Е.Г.Домрачева, И.Дружкова, В.Е.Загайнов, А.В.Костров, А.В.Масленникова, В.Н.Марков, А.В.Стриковский, М.Б.Черняева, Д.Янин // XXIV съезд по спектроскопии, посвященный 100-летию со дня рождения С.Л.Мандельштама 28 февраля – 5 марта 2010 г., Москва, Троицк. – Тезисы докладов. – Том 1. – С.82-83.

B10. **Е.А.Sobakinskaya**. SubTHz Spectrometer Based on a Radiation Source with Stochastic Phase./**Е.А.Sobakinskaya**, A.L.Pankratov, V.L.Vaks. // Proceedings of 35th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. IRMMW-THz 2010, September 5-10, 2010. – Angelicum-Rome, Italy. – Fr-A1.2.

B11. E.Domracheva. Supersonic molecular beams for increase in spectroscopic analysis sensitivity in sub THz and THz ranges./E.Domracheva, M.Chernyaeva, **Е. Sobakinskaya**, V. Vaks. // Proceedings of 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves. IRMMW-THz 2011, October 2-7, 2011. – Hyatt Regency Houston, Houston, Texas, USA. – M5.27.1.

B.12. **Собакинская Е.А** Использование шумового источника излучения на основе джозефсоновского генератора для исследования взаимодействия квантовой системы с фазодиффузионным полем/ **Собакинская Е.А**, Вакс В.Л, Кинев Н.В, Кошелец В.П., Wang H. // Московская Микроволновая Неделя, 25-29 Ноября, 2013. – Москва. Тезисы докладов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] You D., Jones R.R., Bucksbaum P.H., Dykaar D.R. Generation of high-power sub-single-cycle 500-fs electromagnetic pulses // Opt. Lett. 1993. Vol.18. P.290-293.

[2] Stepanov A.G., Hebling J., Kuhl J. Efficient generation of subpicosecond terahertz radiation by phasematched optical rectification using ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol.83. P.3000-3002,

[3] J.Engholm Pedersen, et all. 5-THz bandwidth from a GaAs-on-silicon photoconductive receiver//J. Appl. Phys. 74, 1993, 702

[4] M.M. Nazarov, A.P. Shkurinov, V.V. Tuchin. Tooth study by terahertz time-domain spectroscopy// Saratov Fall Meeting 2007: Optical Technologies in Biophysics and Medicine IX, edited by Valery V. Tuchin, Proc. of SPIE.2008. Vol. 6791, 679109.

[5] В.Л.Вакс, Л.И.Герштейн. Особенности построения спектрометра миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов на основе эффектов сверхизлучения. // Тезисы XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии. Томск. 1983. Ч. VI. С. 74-76.

- [6] В.Л.Вакс, И.Герштейн, М.Л.Герштейн. О чувствительности спектрометров, использующих когерентное спонтанное излучение. // Изв. ВУЗов. Радиофизика. 1984. Вып. XXVII. С. 1344-1346
- [7] R. E. Peale, A. V. Muravjov, J. W. Cleary, T. Brusentsova, C. J. Fredricksen, G. D. Boreman, V. L. Vaks, A. V. Maslovsky, and S. D. Nikifirov. Terahertz Spectroscopy of Acetone Vapor// Optical Terahertz Science and Technology, OSA Technical Digest Series (CD) (Optical Society of America, 2007), paper MD13.
- [8] В.Л.Вакс, Е.Г.Домрачева, Н.В.Клюева, М.Б.Черняева, П.Г.Сенников, Л.А.Чупров. Применение методов инфракрасной и микроволновой спектроскопии высокого разрешения для исследования примесного состава тетрафторида кремния // Оптика и спектроскопия. 2006. Т.100. С. 626.
- [9] Вакс В. Л., Домрачева Е. Г., Никифоров С. Д., Собакинская Е. А., Черняева М. Б. Метод микроволновой нестационарной газовой спектроскопии для неинвазивной медицинской диагностики.// Биомедицинские технологии и радиоэлектроника.2008. №5. с.9-14.
- [10] Шкелев Е.И., Кисляков А.Г., Савельев Д.В., Вакс В.Л.“ Вариации оптической толщины атмосферы в линиях вращательных спектров O₃ и N₂O” // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 2 (1). С. 66-74.
- [11] Н.Н. Манова, Ю.П. Корнеева, А.А. Корнеев, В. Слыш, Б.М. Воронов, Г.Н. Гольцман. Сверхпроводниковый NbN однофотонный детектор, интегрированный с четвертьволновым резонатором// Письма в ЖТФ. 2011. том 37. стр. 49-55.
- [12] В.П. Кошелец, С.В. Шитов, Л.В. Филиппенко, П.Н. Дмитриев, А.Б. Ермаков, А.С. Соболев, М.Ю. Торгашин. «Сверхпроводниковые интегральные приемники субмм волн»// Известия ВУЗов «Радиофизика». 2003.том XLVI. № 8-9. стр. 687-701.
- [13] L.W Hrubesh, M.W Droege, Pure-rotational spectrometry: a vintage analytical method applied to modern breath analysis// J. Breath Res. 2013. V. 7 P.037105
- [14] Francis Hindle, Chun Yang, Gael Mouret et all. Recent Developments of an Opto-Electronic THz Spectrometer for High-Resolution Spectroscopy//Sensors.2009.Vol. 9.P. 9039.
- [15] Г.Г. Девярых, Б.А.Андреев, В.П.Казаков, А.Ф.Крупнов, В.А.Крылов. Определение воды и хлористого водорода в высокочистых хлоридах кремния и германия методом субмиллиметровой спектроскопии// Журнал аналитической химии. 1986. Том.XLI. стр.1812.
- [16] У.Флайгер. Строение и динамика молекул: Пер. с англ. М.: «Мир». 1982. 872 с. Т. 2
- [17] H. Mäder, J. Ekkers, W. Hoke, W. H. Flygare. A π , τ , $\pi/2$ type pulse sequence method for the determination of T_1 in rotational transitions// J. Chem. Phys. 1975. Vol.62. P.4380
- [18] W. E. Hoke, D. R. Bauer, J. Ekkers, and W. H. Flygare. The measurement and interpretation of T_1 and T_2 in the inversion doublets of $^{15}\text{NH}_3$ and the rotational transitions in OCS// J.Chem.Phys.1976.Vol.64.P.5276.

- [19] B. Born, H. Weingärtner, E. Bründermann, M. Havenith. Solvation dynamics of model peptides probed by terahertz spectroscopy. observation of the onset of collective network motions// J. Am. Chem. Soc.2009.Vol.131. Pp 3752-3755.
- [20] B. Born, M. Havenith. Terahertz dance of proteins and sugars with water// Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves.2009.Vol. 30. Pp 1245-1254.
- [21] Jing-Yin Chen, J. R. Knab, Shuji Ye. Terahertz dielectric assay of solution phase protein binding// Appl. Phys. Lett.2007.Vol. 90.P.243901.
- [22] A.J Fitzgerald, E.Berry, N.N.Zinov'ev, et all. Catalogue of Human Tissue Optical Properties at Terahertz Frequencies Journal of Biological Physics. 2003. Vol.29, Pp.123–128.
- [23] Kiyong Jeong, Yong-Min Huh; Sang-Hoon Kim, et.all. Characterization of blood cells by using terahertz waves// Conference Proceedings. Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz). 2011.
- [24] A.A.Shinde, R.K.Prasad. Non invasive blood glucose measurement using nir technique based on occlusion spectroscopy// International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST).2011. Vol. 3. P.8325
- [25] Е.А.Виноградов, И.А.Дорофеев. Термостимулированные электромагнитные поля твердых тел//УФН.2009.Том.179.стр 1.
- [26] A.T. Georges, P. Lambropoulos. Saturation and Stark splitting of an atomic transition in a stochastic field// Phys. Rev.A. 1979. 20.P. 991.
- [27] S.Guenon, M.Grunzweig, B.Gross et. al. Interaction of hot spots and terahertz waves in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ intrinsic Josephson junction stacks of various geometry// Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 214506.

Подписано к печати 14.11.2013 г.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте физики микроструктур Российской академии наук

607680, Нижегородская область, Кстовский район, д. Афоново, ул.

Академическая, д.7