

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Э. БАУМАНА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

ГАВДУШ АРСЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

Исследование комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред
на основе новых методов терагерцовой импульсной спектроскопии

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
Юрченко Станислав Олегович

Научный консультант:
кандидат технических наук,
Зайцев Кирилл Игоревич



Москва, 2021

Оглавление

| | Стр. |
|--|------|
| Введение | 4 |
| ГЛАВА 1. Проблемы исследований комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред с помощью терагерцовой импульсной спектроскопии | 13 |
| 1.1. ТГц диапазон электромагнитного спектра | 13 |
| 1.2. Взаимодействие ТГц излучения с конденсированными средами | 19 |
| 1.3. Модели диэлектрической дисперсии в ТГц диапазоне | 25 |
| 1.4. Методы диэлектрической спектроскопии в ТГц диапазоне электромагнитного спектра | 31 |
| 1.5. Методы решения обратных задач ТГц импульсной спектроскопии | 38 |
| 1.6. Цель и задачи диссертации | 43 |
| ГЛАВА 2. Восстановление комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред методами ТГц импульсной спектроскопии | 45 |
| 2.1. Основные метрологические характеристики сигналов ТГц импульсного спектрометра | 45 |
| 2.2. Аподизация сигналов ТГц импульсного спектрометра | 49 |
| 2.3. Физико-математическая модель распространения импульсов ТГц излучения в плоскостойких средах | 52 |
| 2.4. Метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образца на основе обработки сигналов ТГц импульсного спектрометра | 59 |
| 2.5. Оценка точности восстановления диэлектрических характеристик | 64 |
| 2.6. Выводы по второй главе | 79 |
| ГЛАВА 3. Исследование ТГц диэлектрических свойств конденсированных сред различной природы | 80 |
| 3.1. Экспериментальные установки, реализующие принципы ТГц импульсной спектроскопии | 80 |
| 3.2. Разработка оснастки для проведения спектроскопии | 83 |

| | Стр. |
|---|------|
| 3.3. Апробация разработанных методов | 89 |
| 3.3.1. ТГц импульсная спектроскопия нанопористого SiO ₂ на базе опаловых матриц..... | 89 |
| 3.3.2 ТГц импульсная спектроскопия гиперосмотических агентов для иммерсионного оптического просветления тканей..... | 96 |
| 3.3.3 ТГц импульсная спектроскопия лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов | 104 |
| 3.3.4 ТГц импульсная спектроскопия биологических тканей | 110 |
| 3.4 Выводы по третьей главе..... | 119 |
| Общие выводы и заключение | 122 |
| Список литературы..... | 125 |

Введение

Актуальность. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств материалов, а также экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы представляют собой актуальные проблемы физики конденсированного состояния.

Среди многих физических свойств, комплексная диэлектрическая проницаемость является одной из важных характеристик конденсированных сред, связанной с микроскопической динамикой и коллективными возбуждениями. Уникальность спектрального профиля диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот лежит в основе использования спектроскопии для исследования веществ и установления их физических свойств. В случае широкого спектра жидкостей, кристаллов и биотканей характерные частоты собственных возбуждений приходятся на терагерцовый (ТГц) диапазон, в связи с чем ТГц спектроскопия является одним из наиболее эффективных инструментов для исследования свойств мягкой материи (в т.ч. жидкостей, комплексных флюидов и биотканей), полимерных систем, кристаллов и стекол различной природы.

Инструменты и методы ТГц спектроскопии развиваются многими научными группами, о чем свидетельствует стремительный рост числа публикаций в этой области за последние 20 лет. При исследовании свойств конденсированных сред наиболее часто прибегают к использованию инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии, спектроскопии на лампах обратной волны (ЛОВ) и ТГц импульсной спектроскопии. Возможность регистрации профиля напряженности электрического поля в широком спектральном диапазоне является одним из наиболее значительных преимуществ ТГц импульсной спектроскопии. Такая особенность оказывается особенно полезна для исследования диэлектрического отклика разных конденсированных сред.

Ключевым этапом при исследовании диэлектрического отклика конденсированных сред различной природы с использованием ТГц импульсной спектроскопии является его восстановление на основе обработки сигналов спектрометра. В настоящее время существует множество методов решения этой

обратной задачи, однако большинство из них предполагает изучение образцов с простой геометрией (при регистрации спектров пропускания плоскопараллельных пластин с известной толщиной или регистрации спектра отражения от плоской поверхности образца). В то же время, во многих случаях спектроскопическая задача оказывается существенно сложнее. Например, часто невозможно определить априорную толщину пластинки; образец может быть многослойным, а толщина исследуемых слоев неизвестна; при регистрации спектра отражения возможна неопределенность в положении отражающей поверхности образца. При решении таких обратных задач ТГц импульсной спектроскопии требуется разработка новых подходов, позволяющих одновременно с восстановлением диэлектрического отклика оценивать и недостающие параметры образца. Настоящая диссертация направлена на разработку новых методов исследования физических свойств (комплексной диэлектрической проницаемости в ТГц диапазоне) конденсированных веществ различной природы, включая мягкую материю (жидкости, комплексные флюиды, биоткани) и аморфные кристаллы.

Цель диссертации – измерение комплексной диэлектрической проницаемости биотканей, гиперосмотических агентов для просветления биотканей и аморфных кристаллов с помощью новых экспериментальных методов ТГц импульсной спектроскопии, сопряженных с уточнением или оценкой априорно-неизвестных геометрических параметров изучаемых образцов и корректировкой сигналов спектрометра.

Для достижения сформулированной цели в работе поставлены и решены следующие **задачи**:

- 1) разработан универсальный подход к описанию процесса распространения ТГц импульсов в многослойных образцах, нормально ориентированных относительно волнового вектора электромагнитного излучения;
- 2) разработан метод решения обратной задачи, связанной с восстановлением комплексной диэлектрической проницаемости образца на основе обработки сигналов ТГц импульсного спектрометра для различных геометрий проведения эксперимента с учетом необходимости дополнительного уточнения априорно неизвестных геометрических параметров;

- 3) предложен полуаналитический подход к оценке точности восстановления комплексной диэлектрической проницаемости с помощью предложенного метода;
- 4) создана оснастка для исследования комплексной диэлектрической проницаемости образца при различной геометрии проведения эксперимента с помощью ТГц импульсного спектрометра, предложенные методы решения обратной задачи ТГц импульсной спектроскопии реализованы программно;
- 5) измерена комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов гиперосмотических агентов для просветления биотканей, аморфных кристаллов (лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов), а также биологических тканей *ex vivo* и *in vivo*.

Научная новизна диссертации:

1. Впервые предложен метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости многослойных образцов в ТГц диапазоне с одновременной оценкой толщины слоев в экспериментальной схеме на пропускание, использующий знание о положениях пиков интерференционных импульсов.
2. Впервые предложен метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образцов при обработке сигналов ТГц импульсного спектрометра в экспериментальной схеме на отражение, учитывающий неопределенность положения отражающей поверхности образца, которая устраняется в результате предварительной корректировки сигналов с применением методов корреляционного анализа.
3. Впервые предложен программный метод оценки спектрально неоднородной погрешности восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образцов путем проведения численного моделирования. Выявлен механизм оценки возможности восстановления диэлектрического отклика образцов в зависимости от ошибок детектирования сигналов ТГц импульсного спектрометра. Выявлен характер систематической ошибки восстановления диэлектрического отклика в зависимости от погрешностей определения толщин слоев образца и предложен метод их программного уточнения.

4. Впервые проведены систематические измерения комплексной диэлектрической проницаемости в ТГц диапазоне различных водных растворов гиперосмотических агентов для просветления биотканей, включая полиэтиленгликоль различной молекулярной массы, пропиленгликоль, диметилсульфоксид, глицерин, сахарозу, фруктозу, глюкозу, декстран различной молекулярной массы.
5. Впервые в ТГц области исследованы свойства биотканей – глиом мозга человека различной степени злокачественности, а также интактных тканей мозга человека. Результаты исследования впервые выявили характерные различия спектра ТГц диэлектрического отклика глиом, опухолевых и интактных тканей мозга человека. Впервые получена аппроксимация результатов моделями диэлектрической проницаемости Дебая и Лоренца, на основании которых сделаны выводы о содержании воды в больных и здоровых тканях мозга, согласующиеся с данными магнитной резонансной томографии и других исследований.
6. Впервые в ТГц диапазоне исследована комплексная диэлектрическая проницаемость аморфных кристаллов – аналогов межзвездных и околозвездных льдов. Впервые разработана методика получения образцов и восстановлена комплексная диэлектрическая проницаемость лабораторных аналогов межзвездного и околозвездного льда CO при температуре ~ 15 К в ТГц спектральном диапазоне.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости многослойных образцов с одновременной оценкой толщины слоев образца при обработке сигналов ТГц импульсного спектрометра в геометрии эксперимента на пропускание.
2. Метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости многослойных образцов с предварительной корректировкой сигналов ТГц импульсного спектрометра для измерений в геометрии на отражение.
3. Экспериментальные результаты систематического исследования комплексной диэлектрической проницаемости в ТГц диапазоне водных растворов

полиэтиленгликоля, пропиленгликоля, диметилсульфоксида, глицерина, сахарозы, фруктозы, глюкозы, декстрана 40 и 70.

4. Экспериментальная методика получения лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов на примере льда CO и результаты ТГц импульсной спектроскопии аморфных кристаллов CO.
5. Экспериментальные результаты измерения в ТГц диапазоне комплексной диэлектрической проницаемости биотканей, в том числе мозга человека, выявленные характерные различия диэлектрического отклика интактных тканей и глиом различной степени злокачественности, параметры соответствующих моделей комплексной диэлектрической проницаемости Дебая и Лоренца.

Достоверность результатов подтверждается корректностью использования методов экспериментальной физики конденсированного состояния, электродинамики, вычислительной физики, математической статистики, лабораторной астрофизики; полученные результаты находятся в согласии с известными ранее и обладают воспроизводимостью. Достоверность основных результатов диссертации подтверждается согласием результатов, полученных на основе экспериментальных, численных и теоретических подходов.

Личный вклад автора состоит в разработке и создании экспериментальных стендов и установок, подготовке и проведении экспериментальных работ, разработке теоретических моделей и проведении численного моделирования, обработке, анализе и интерпретации экспериментальных результатов. Все результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Теоретической значимостью обладает установление линейности роста лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов CO при постоянной температуре ~ 15 К в большом диапазоне толщин, что свидетельствует о постоянстве их морфологии.

Практической значимостью обладают методика создания образцов лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов постоянной морфологии и восстановленной комплексной диэлектрической проницаемости аналога межзвездного и околозвездного льда CO при температуре ~ 15 К; измеренные зависимости

комплексной диэлектрической проницаемости гиперосмотических агентов и их водных растворов, здоровых тканей мозга человека и глиом различной степени злокачественности. Результаты измерений свойств конденсированных сред, представленных в настоящей диссертации, подтверждают возможность использования ТГц импульсной спектроскопии в качестве инструмента медицинской диагностики, в том числе интраоперационной, в основе которой лежит информация о содержании межтканевой и внутритканевой воды.

Результат диссертационной работы представляет собой решение актуальной задачи исследования комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред различной природы на основе новых методов ТГц импульсной спектроскопии.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались в ходе 11 выступлений, среди которых такие конференции и семинары:

1. Международная конференция «The 4-th International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications 2020 (TERA 2020)» (Томск, 2020);
2. Международная конференция «Saratov Fall Meeting 2020 (SFM'20)» (Саратов, 2020);
3. Международный симпозиум и молодежная школа «5th International Symposium and School for Young Scientists on Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine» (Москва, 2020);
4. Международная конференция «The 41st Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2019)» (Италия, Рим, 2019);
5. Семинар «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» в рамках 12 ежегодного заседания научного совета РАН по физике конденсированных сред (Черноголовка, 2019);
6. Международная конференция «8th Russia-Japan-USA-Europe Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies (RJUSE TeraTech 2019)» (Нижний Новгород, 2019);
7. Международная конференция «Saratov Fall Meeting 2019 (SFM'19)» (Саратов, 2019);

8. Международная конференция «The 3-rd International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications 2018 (TERA 2018)» (Нижний Новгород, 2018);
9. Международная конференция «SPIE Photonics Europe» (Франция, Страсбург, 2018).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 28 научных работах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, в том числе 14 в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов научных работ. Среди них Biomedical Optics Express [1], Optical Materials Express [2], Optics Express [3], Оптика и спектроскопия [4–6], Optical Engineering [7], Journal of Biophotonics [8], Journal of Optics [9], Journal of Applied Physics [10,11], Journal of Biomedical Optics [12], Astronomy and Astrophysics [13], IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology [14], Proceedings of SPIE [15–22], Journal of Physics: Conference Series [23–26].

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, содержит 159 страниц, 44 рисунка, 4 таблицы. Список литературы включает 450 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, проанализирована научная новизна и представлены положения, выносимые на защиту. Отмечена достоверность, практическая и теоретическая значимость результатов, личный вклад автора, апробация работы и публикация материалов диссертации. Данные о структуре и объеме диссертации с обзором ее содержания по главам завершают введение.

В первой главе рассмотрено современное состояние исследований в области ТГц спектроскопии. В разделе 1.1 приведены ключевые исторические работы, показано развитие инструментальной базы и перечислены наиболее актуальные области применения ТГц техники. Фундаментальным особенностям взаимодействия ТГц излучения с веществом посвящен раздел 1.2. В разделе 1.3 описаны модели комплексной диэлектрической проницаемости, отвечающие отклику конденсированных сред в ТГц диапазоне. Современная инструментальная база ТГц

техники рассмотрена в разделе 1.4. Обзору методов решения обратных задач ТГц импульсной спектроскопии посвящен раздел 1.5. На основании материалов первой главы в разделе 1.6 сформулированы цель и задачи диссертации.

Во второй главе разработан метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред при обработке сигналов ТГц импульсного спектрометра. В разделе 2.1 проанализированы основные метрологические характеристики сигналов в ТГц импульсной спектроскопии. Обзор методов предварительной обработки сигналов и выбор оптимальных решений дан в разделе 2.2. В разделе 2.3 предложен универсальный подход к формированию физико-математической модели распространения импульсов ТГц излучения в многослойных средах, рассмотрены примеры его употребления для решения разных спектроскопических задач. Методы решения обратной задачи восстановления комплексной диэлектрической проницаемости приведены в разделе 2.4. В разделе 2.5 представлен подход к оценке точности и устойчивости восстановления диэлектрического отклика численными и аналитическими методами, алгоритм численного уточнения толщин слоев образца. В заключительном разделе 2.6 сформулированы основные выводы по главе.

Третья глава диссертации посвящена применению разработанных методов ТГц импульсной спектроскопии для решения ряда экспериментальных задач. В разделе 3.1 приведены технические характеристики использованных в работе ТГц импульсных спектрометров. Разработка дополнительной оснастки для проведения спектроскопии описана в разделе 3.2. В разделе 3.3 показано применение разработанных методов ТГц импульсной спектроскопии для решения ряда спектроскопических задач. В разделе 3.3.1 исследован диэлектрический отклик нанопористого SiO_2 на основе искусственных опалов в рамках модели Бруггемана для эффективной диэлектрической проницаемости среды и выявлены возможности создания новых материалов ТГц оптики с управляемыми диэлектрическими характеристиками. В разделе 3.3.2 исследованы спектральные характеристики ряда гиперосмотических агентов для иммерсионного оптического просветления биотканей в ТГц диапазоне. В разделе 3.3.3 впервые получены и проанализированы ТГц оптические и диэлектрические характеристики

лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов CO при температуре ~15 К. В разделе 3.3.4 приведены результаты ТГц импульсной спектроскопии глиом мозга человека различной степени злокачественности и интактных тканей, обсуждается возможность дифференциации тканей для проведения медицинской диагностики. Получены аппроксимации восстановленного диэлектрического отклика моделями Дебая и Лоренца, сделаны выводы о содержании межтканевой и внутритканевой воды, согласующиеся с данными магнитной резонансной томографии и других исследований. В разделе 3.4 обобщаются результаты третьей главы.

В общих выводах и заключении изложены основные результаты диссертации.

Благодарности. Автор выражает благодарности своим коллегам: коллективам отдела субмиллиметровой спектроскопии ИОФ РАН и лаборатории терагерцовых технологий НОЦ «Фотоника и ИК-Техника» МГТУ им. Н. Э. Баумана, соавторам, которые сделали возможной эту работу: Н. В. Черномырдину, Г. М. Катыве, И. Н. Долгановой, Е. В. Яковлеву, Г. А. Командину, Г. Р. Мусиной, В. Э. Улитко, М. Скоробогатому, В. М. Giuliano, А. В. Ивлеву, В. В. Тучину, и, особенно, научному консультанту К. И. Зайцеву и научному руководителю С. О. Юрченко за помощь и многочисленные консультации на всех этапах выполнения и написания диссертационной работы. Также автор выражает благодарность семье и близким за помощь и поддержку во время работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. Проблемы исследований комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред с помощью терагерцовой импульсной спектроскопии

ТГц диапазон спектра привлекает значительное внимание исследователей в самых разных областях науки и техники. Активное развитие ТГц техники и ее доступность используются при изучении диэлектрического отклика новых материалов, для выполнения неразрушающего контроля качества, обеспечения безопасности и при построении систем беспроводной связи, в медицинской диагностике и терапии, а также при решении фундаментальных и прикладных задач астрофизики. Столь широкая область применения ТГц техники обусловлена особенностями взаимодействия излучения с веществом в этом диапазоне спектра, которые рассмотрены во втором разделе. Третий раздел связан с описанием моделей диэлектрической проницаемости, к которым обращаются при анализе диэлектрического отклика веществ в ТГц диапазоне. Особенности используемых методов и инструментов диэлектрической спектроскопии, рассмотренные в четвертом разделе главы, связаны с возможностью изучения диэлектрического отклика. Среди доступных стендов для решения экспериментальных задач, поставленных в диссертации, выбрана ТГц импульсная спектроскопия. Существующие методы решения обратных задач ТГц импульсной спектроскопии рассмотрены в пятом разделе главы. С учетом выявленных преимуществ и недостатков ранее разработанных методов ТГц импульсной спектроскопии в заключительном разделе сформулированы цели и задачи диссертации.

1.1. ТГц диапазон электромагнитного спектра

При рассмотрении ТГц диапазона электромагнитного спектра обычно указывают область частот от 0,1 до 10 ТГц (или длины волн от 30 до 0,3 мм) [27–29]. Она расположена между микроволновым и инфракрасным (ИК) диапазонами на шкале электромагнитных волн (Рис. 1.1). В силу различных причин, в первую очередь из-за

технических сложностей, активное исследование ТГц диапазона и использование его возможностей начато лишь в последней четверти XX века.

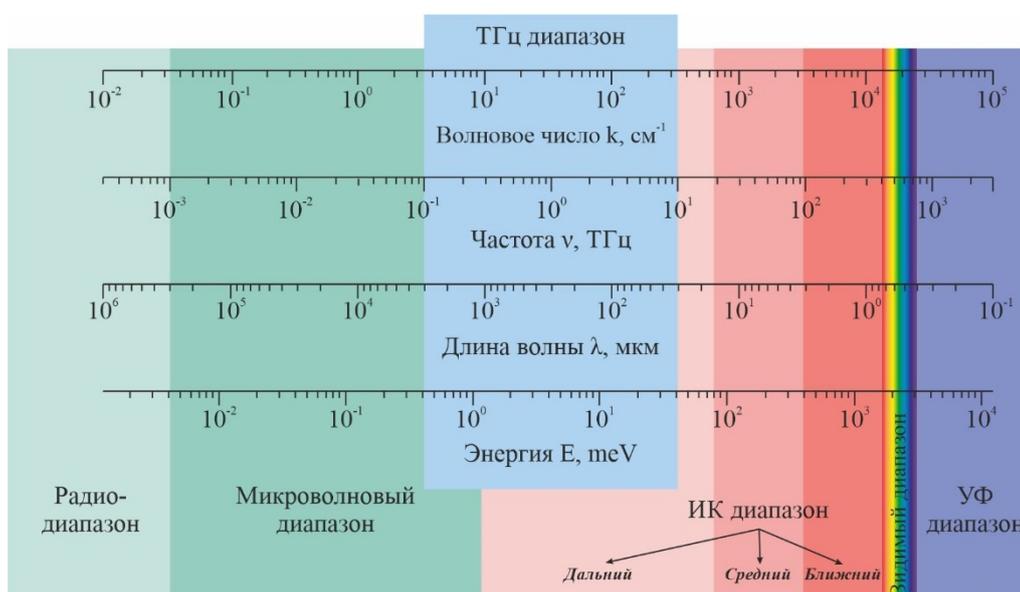


Рис. 1.1. ТГц диапазон на шкале электромагнитных волн

ИК излучение впервые было зарегистрировано Уильямом Хершелем в 1800 году [30]. В области низких частот обнаружение и экспериментальное исследование электромагнитного излучения связано с работами Герца [31]. Во второй половине XIX века происходит постепенное развитие электромагнитной теории на основе роста объема экспериментальных результатов в области низких частот. Первые работы, результаты которых могут быть отнесены к ТГц диапазону, появляются лишь в самом конце XIX века. Они связаны с исследованием теплового излучения нагретых тел в дальнем ИК диапазоне Рубенсом и его коллегами (среди которых Николс, Курлбаум, Хаген, Пашен и дю Буа) [32–35], а именно, детектированием особенностей теплового спектра излучения различных минералов (NaCl , KCl , CaF_2). Также среди первых результатов – прозрачность паров воды и угарного газа в рассмотренном диапазоне спектра относительно более высоких частот. Построение экспериментального стенда для этой серии исследований было бы невозможным без открытия узких полос поглощения кристаллического кварца и других ионных кристаллов в дальнем ИК диапазоне. Данные Рубенса легли в основу экспериментальной проверки формулы

Планка для спектрального распределения энергии абсолютно черного тела, с которой можно начать отсчет разработки квантовой теории [35,36].

При рассмотрении работ конца XIX и начала XX веков становится очевиден исключительный вклад Рубенса в исследование дальнего ИК диапазона: из опубликованных с 1892 по 1922 годы 150 статей лишь в 18 из них он не являлся соавтором [36]. Среди работ начала XX века необходимо отметить изучение ртутной дуговой лампы [37] как источника ИК излучения с эквивалентной температурой черного тела 4000 К. Ртутная лампа до сих пор является предпочтительным источником излучения ТГц и дальнего ИК диапазонов в современных фурье-спектрометрах. На исходе первого десятилетия XX века изготовлены и исследованы отражательные дифракционные решетки с зарубками (эшелетты) [38]. Рубенсом и Хагеном исследовано отражение металлов на частотах ниже 30 ТГц [39].

Методы генерации электромагнитного излучения активно развиваются в конце XIX века, и в 1890 году Оливье Лодж впервые реализует принцип массового излучателя для получения электромагнитных волн [40]. Этот подход оказывается очень удачным, что позволяет Лебедеву [41] вскоре получить излучение миллиметрового диапазона на длинах волн 4 и 6 мм, а также изучить его свойства. Наконец, спустя 30 лет этот принцип использован для получения микроволнового излучения с длинами волн вплоть до 82 мкм, то есть до частот около 3,7 ТГц [42]. Источником электромагнитного излучения стали поляризованные латунные и алюминиевые опилки, взвешенные в сосуде с маслом и нанесенные в виде однородной пасты на проводник. Несмотря на более раннюю работу Николса и Тира [43], которые использовали схожий метод генерации, но получили излучение с частотами лишь до 1,4 ТГц, Глагольева-Аркадьева считается первой, кто смог реализовать полное перекрытие «терагерцового провала» при генерации излучения между микроволновым диапазоном осцилляторов Герца и тепловым ИК диапазоном, рассмотренным в работах Рубенса.

Долгое время для детектирования ТГц излучения использовался болометр Лэнгли [44], а наиболее предпочтительным источником являлась ртутная дуговая лампа. В 20-х и 30-х годах появляются первые экспериментальные спектроскопические работы в ТГц диапазоне, например, получены данные о линиях поглощения паров воды [45,46].

К середине столетия относится изобретение ИК детектора Марселем Голеем [47], который используется и в настоящее время, а также усовершенствование болометрической схемы детектирования за счет охлаждения [48].

Отдельно стоит рассмотреть естественные источники излучения ТГц диапазона, в первую очередь, в рамках развития астрофизики микроволнового и дальнего ИК диапазонов. Несмотря на значительные сложности детектирования ТГц излучения космических объектов, которые были в значительной степени преодолены лишь к концу XX века, интерес к этому диапазону возник гораздо раньше. Уже во второй половине XIX века появляется ряд работ четвертого эрла Росссе [49–51], связанных с астрономическими наблюдениями в ИК области спектра с использованием слабоселективных детекторов. Полученные при этом значения тепловой температуры полной Луны при корректировке в согласии с законом Стефана-Больцмана совпадают с актуальными результатами [52]. Лэнгли провел исследования солнечного и лунного спектра излучения вплоть до частоты около 20 ТГц, а также открыл окна прозрачности земной атмосферы на длинах волн 8 и 14 мкм [53–55]. С развитием инструментальной базы и разработкой достаточно чувствительных термопар для детектирования излучения появляется большое число работ, связанных с наблюдением самых разных космических объектов в области дальнего ИК, включая планеты Солнечной системы и большое число (более 347) известных звезд [56–60].

Тем не менее, вплоть до конца 1960-х годов астрономические наблюдения в ТГц области спектра практически не могли быть осуществлены из-за подавления полезного сигнала в атмосфере Земли [61]. Для решения этой проблемы начинают проводить исследования в условиях высокогорья, с аэропланов, аэростатов, ракет и спутников. Оценка прозрачности атмосферы при наблюдениях с аэростата выполнена в 1968 году [62], и уже к 1970 начаты полноценные исследования различных космических объектов [61,63,64].

Научная группа из филиала Парижской обсерватории в Мёдоне использовала аэростат в стратосфере для изучения фотосферы Солнца и уточнения ее температуры с регистрацией распределения излучения в области длин волн от 50 до 200 мкм (или в диапазоне частот от 1,5 до 6,0 ТГц) [63]. Проведены исследования галактического

центра на длине волны 100 мкм (3,0 ТГц) [64]. Результаты впоследствии были связаны с тепловым излучением межзвездных пылевых частиц [65]. Открытие теплового излучения межпланетной пыли в диапазоне от 5 до 23 мкм (в диапазоне частот от 11,0 до 60,0 ТГц) также относится к этому этапу развития ТГц астрофизики [61]. Радиоастрономические наблюдения этого времени сдвигаются в область более коротких длин волн, вплоть до 350 мкм (0,85 ТГц) [66]: тщательно выбирается расположение телескопов, используются окна прозрачности атмосферы.

Сложно переоценить значимость астрофизических исследований в ТГц диапазоне спектра [67,68]: они необходимы для изучения объектов Солнечной Системы (транс-Нептуновых тел, пыли, комет, атмосфер газовых гигантов и их спутников), молекулярных и пылевых облаков, молодых звездных систем, сверхмассивных черных дыр и во многих других случаях. Поглощение и тепловое излучение пылевых частиц при температурах от 15 до 100 К, множество линий молекулярных газов и их изотопов, аморфное поглощение и тепловое излучение льдов и силикатов связаны с ТГц особенностями отклика.

Несмотря на то, что реликтовое излучение преимущественно принадлежит микроволновому диапазону [69–72] и зарегистрировано с применением радиоастрономических инструментов, наблюдения в субмиллиметровой области позволяют изолировать и вычистить шум [73], возникающий из-за поляризованных пыльных ближних планов, а значит, исследовать состояние Вселенной вплоть до эпохи 10^{-30} с после Большого Взрыва. Минимальный космический радиационный фон регистрируется на частоте 1 ТГц, что одновременно связано с реликтовым микроволновым излучением и тепловым излучением межзвездной пыли на более высоких частотах: при астрономических наблюдениях на этой частоте исследуются наиболее слабые полезные сигналы космических объектов.

Современная элементная база ТГц техники достаточно развита: существует множество методов генерации и детектирования излучения, а также управления полученным пучком. Наибольшее распространение получила ТГц импульсная спектроскопия, для которой характерна длительность импульса порядка 1,0 пс и широкий спектр, детектируемый с высоким временным разрешением. Для генерации и

детектирования обычно используется эффект фотопереключения в полупроводниках при воздействии ультракоротких лазерных импульсов, открытый Аустоном в 1975 году [74]. Также для получения ТГц импульсов могут быть использованы электрооптические эффекты в нелинейных средах, газовые разряды в плазме.

Остаются актуальными ИК-фурье спектрометры, оснащенные ртутной лампой, светоделителями из однослойного и многослойного майлара и спектрально-неселективными приёмниками (охлаждаемые до гелиевых температур болометры [48], пироэлектрические детекторы [75,76], ячейки Голя [47]). Разрабатывается параметрическая генерация ТГц излучения в кристаллах [77–89], используется эффект фотосмещения в фотопроводящих антеннах [90,91]. Для генерации на низких частотах (вплоть до 2,1 ТГц) используются квазимонохроматические источники излучения – лампы обратной волны (ЛОВ) [92]. Среди прочих методов – использование лазеров на свободных электронах [93,94], гиротронов [95], линейных ускорителей и синхротронов [96,97], квантово-каскадных лазеров [98]. Недорогими и компактными источниками ТГц излучения являются IMPATT-диоды [99,100].

ТГц техника и технологии активно развиваются и находят свое применение в самых разных областях [27,101]: при характеристике материалов и исследовании их диэлектрического отклика, в биомедицинских приложениях, при проведении неразрушающего контроля, для обеспечения безопасности, при развитии стандартов беспроводной связи. ТГц диэлектрическая спектроскопия полупроводников и полупроводниковых наноструктур позволяет исследовать зависимость фотопроводимости от времени с субпикосекундным разрешением [102–105]. Например, кулоновское экранирование и плазмонное рассеяние при фотогенерации в GaAs с помощью ТГц спектроскопии исследовано во временном масштабе 10-100 фс [106]. ТГц спектроскопия используется при исследовании газов [107,108], жидкостей, органических соединений и биомолекул [27], искусственно созданных материалов (например, синтетических опалов).

Неметаллические сухие материалы (в том числе керамика, стекло, композитные материалы [109]) достаточно прозрачны для ТГц излучения, что позволяет реализовать неразрушающий контроль качества [18,110–112]. Основное преимущество такой

диагностики в эффективном поиске внутренних дефектов неметаллических материалов, в том числе расслоений, пустот, включений, трещин, неправильно сформированных волокон в композитных материалах.

Использование ТГц технологий в биомедицинских приложениях обусловлено особенностями взаимодействия излучения с водой, биомолекулами, а также ожидаемой безопасностью для живых организмов [9,101]. Поскольку даже незначительные изменения в биохимическом составе тканей отражаются на диэлектрическом отклике в ТГц диапазоне, этот инструмент используется для диагностики различных заболеваний, в том числе злокачественных новообразований различной локализации, травм и других дегенеративных изменений тканей. Более того, исследуются возможности терапевтического воздействия ТГц излучения на биоткани, связанные с уровнем экспрессии генов [113,114].

Ранее была описана перспективность применения ТГц технологий при исследованиях космических объектов, однако наблюдения в верхних слоях атмосферы имеют и более прикладное применение, поскольку позволяют метеорологам изучать климатические процессы [27,115]. В области обеспечения безопасности ТГц технологии используются в сканирующих системах пунктов пропуска и таможенном контроле, при сборе разведанных [101]. Среди преимуществ – возможность скрытого сканирования благодаря оптимальному соотношению между достижимым разрешением и размером установок, которое нельзя получить для устройств миллиметрового диапазона. Частоты вплоть до 0,8 ТГц применяются в радарх и для обеспечения навигации и связи. Радары с частотой около 0,2 ТГц используются для обеспечения безопасной посадки вертолетов при сниженном энергопотреблении в плохих атмосферных условиях и при ведении самолетов в низкой облачности. Использование ТГц технологий в системах передачи данных [116,117] связано с высокой пропускной способностью на этих частотах, а также более широкой полосой пропускания (от нескольких ГГц до более чем 1,0 ТГц).

1.2. Взаимодействие ТГц излучения с конденсированными средами

Особенности взаимодействия электромагнитного излучения с веществом (Рис. 1.2) существенно зависят от спектрального диапазона [118–120]. В области

ультрафиолетового (УФ), рентгеновского и гамма излучения взаимодействие света с веществом приводит к ионизации атомов, комптоновскому рассеянию электронов, рождению электронно-позитронных пар. Полная ионизация любых атомов и молекул возникает при облучении фотонами с энергией более 25 эВ (соответствующие длины волн менее 50 нм). В зависимости от химического состава вещества, ионизация может проявляться при облучении светом с длиной волны короче 250 нм. Взаимодействие фотонов высоких энергий с любыми заряженными частицами может сопровождаться комптоновским рассеянием [121]. Если же энергия фотонов превышает суммарную энергию покоя электрона и позитрона (более 1 МэВ), взаимодействие света с веществом также приводит к образованию электронно-позитронных пар.

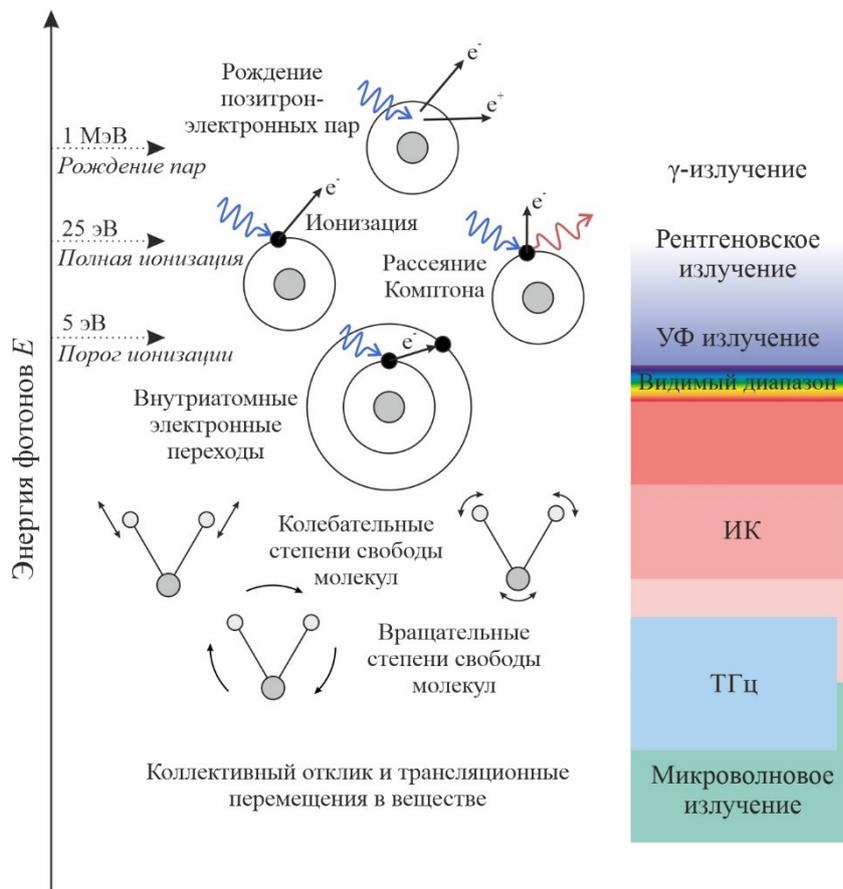


Рис. 1.2. Особенности взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

В спектральном диапазоне от ближнего ИК до ближнего УФ излучения взаимодействие света с веществом проявляется через поглощение в системе

электронных уровней атомов и молекул. Излучение ИК диапазона [122–124] возбуждает колебательные степени свободы молекул. Колебания могут быть классифицированы с обозначением большого числа подтипов (валентные, среди которых симметричные и антисимметричные, и деформационные: ножничковые, маятниковые, веерные, крутильные). Многие характерные частоты колебаний в многоатомных молекулах, в особенности органических, лежат в дальнем ИК и ТГц диапазонах спектра [27]. Особенности колебательного спектра кристаллической решетки в твердых телах лежат в области ТГц полосы частот, равно как и внутризонные переходы в полупроводниках, запрещенные зоны сверхпроводников [27]. Отдельно отметим изгибные колебательные моды больших молекул, часто обладающие более низкими собственными частотами и принадлежащие к ТГц диапазону спектра. При исследовании таких взаимодействий света и вещества используют поглощательную ИК спектроскопию [122–124] и другие методы, в том числе рамановскую спектроскопию (спектроскопию комбинационного рассеяния света) [122,123,125]. Взаимодействие излучения с большинством металлов на частотах видимого диапазона и ниже сопровождается возбуждением плазменных колебаний электронных подсистем той же частоты, что объясняет высокую способность к отражению света. Взаимодействие ТГц и микроволнового излучения связано с вращательными степенями свободы молекул в веществе, а также линейными перемещениями. Рассмотрим характерные особенности взаимодействия излучения с веществом в ТГц диапазоне.

Существует целый ряд вращательных степеней свободы различных молекул, собственные частоты которых принадлежат ТГц области спектра. Большая часть молекулярных газов (в том числе пары воды, угарный и углекислый газы) характеризуется наличием серий узких линий поглощения в ТГц области спектра, для исследования которых применяется ТГц спектроскопия высокого разрешения. Знание спектров различных газов часто используется для их детектирования и распознавания, в том числе в полевых условиях (при анализе химического состава облаков различных газов). Более того, с этими особенностями связана непрозрачность атмосферы в ТГц диапазоне. Информация о положении частот вращательных степеней свободы используется для уточнения структурных особенностей исследуемых молекул и

механики их взаимодействия, в том числе в зависимости от плотности и давления в системе [126].

Колебательный спектр макромолекул связан с большим числом особенностей в ТГц диапазоне [27]. В качестве примера приведем характерные линии поглощения взрывчатых веществ, таких как гексоген (RDX, 0,8, 1,4, 2,0, 3,0 ТГц), октоген (HMX, 1,8, 2,8 ТГц), пентрит (ТЭН, PETN, 2,1, 2,8 ТГц) и тринитротолуол (тротил, TNT, 1,7, 2,2 ТГц) [127]. В ТГц области частот лежат спектральные особенности диэлектрического отклика лекарственных препаратов и наркотиков, отвечающие решеточным колебаниям молекулярных кристаллов [128–130]. Межмолекулярные взаимодействия, в том числе Ван дер Ваальсовой природы, и водородные связи в конденсированном состоянии вещества приводят к появлению дополнительных спектральных особенностей, связанных с коллективной динамикой движения молекул. Эти слабые межмолекулярные взаимодействия проявляются в ТГц области спектра и могут зависеть от температуры. ТГц диэлектрический отклик биотканей в большинстве случаев определяется количеством и состоянием воды (свободной, связанной и тканевой) [9,27] и не имеет узких спектральных линий в естественных условиях. Молекулярная динамика воды является преимущественно пикосекундной, с чем связано исследование сольватации органических соединений и биомолекул в ТГц диапазоне [131]. Для исследования структуры белков и ее изменений, в том числе в воде и водных растворах, используют данные ТГц диапазона.

Одним из наиболее необычных примеров является способность ТГц излучения взаимодействовать с электронами в ридберговских атомах [27,132–134], энергия связи в которых сопоставима с энергиями фотонов ТГц диапазона (порядка 1 мэВ, что соответствует частоте 0,25 ТГц). Ридберговские состояния атомов могут быть использованы для исследования взаимодействия света и вещества в области перехода от квантового к классическому представлению. Размер атомов в этих состояниях составляет порядка 1 мкм, а дипольный момент в несколько раз превышает момент малых полярных молекул (СО, Н₂О). В таких системах частота Раби лежит в ТГц диапазоне для электрического поля с амплитудой напряженности 1–10 кВ/см, и полный переход между ридберговскими состояниями имеет пикосекундную динамику.

Локализованный волновой пакет из нескольких ридберговских состояний используется для демонстрации классической модели атома Резерфорда, а для малых орбитальных чисел его движение соответствует сильно вытянутой эллиптической орбите и является моделью вращения планет вокруг Солнца. Ридберговские атомы – потенциальные элементы квантовых компьютеров. В рамках создания квантовых элементов вычислительной техники на частоте около 0,05 ТГц показана возможность неразрушающего детектирования отдельных фотонов [135]. В ТГц и микроволновом диапазонах ридберговские атомы используют для точной электрометрии [136,137] за счет их высокого дипольного электрического момента. С использованием ридберговских атомов осуществляется конверсия ТГц излучения в оптическое [134], что используется в рамках преодоления дифракционного предела в изображающих системах. Возможности разработанного подхода в сочетании с возбужденной ТГц излучением оптической флуоресценцией показаны при отображении в реальном времени ТГц стоячих волн.

Взаимодействие ТГц излучения с конденсированным веществом крайне разнообразно. Широкий спектр явлений простирается от колебаний решетки и внутризонных переходов в полупроводниках до динамики сложных жидкостей, электронных спинов, сильно коррелированных электронов. Методы ТГц спектроскопии являются мощным инструментом для исследования свойств материалов, которые были недоступны до недавнего времени. Многие из этих материалов имеют потенциал для технологий следующего поколения, таких как сверхвысокая скорость передачи и производительность обработки информации.

Коллективная динамика решетки ионных кристаллов связана с появлением оптических и акустических фононов, которые являются квантами колебаний решетки. Это нормальные моды, обладающие хорошо известными собственными частотами. Акустические фононы связаны с распространением звука в среде и обладают линейным законом дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна. Они отвечают за перемещение центра масс элементарной ячейки и не взаимодействуют с электромагнитным излучением, в отличие от оптических фононов. Собственные частоты оптических фононов часто относятся к ТГц области частот (например, поперечные (ТО) оптические

фононы LiF на 9,9 ТГц, NaCl на 5,1 ТГц, KBr на 3,45 ТГц, CsBr на 2,37 ТГц и другие [138]). Можно заметить, что кристаллы с решеткой из более тяжелых ионов, обычно имеют более низкие собственные резонансные частоты фононов.

Энергия запрещенной зоны в большинстве полупроводников лежит в диапазоне от 1 до 10 эВ, что намного больше, чем энергия фотонов ТГц излучения. Тем не менее, ТГц излучение при взаимодействии с полупроводниками приводит к изменениям энергетического состояния электронов внутри зон. Такая динамика носителей и связанные с ней нелинейные оптические эффекты представляют большой интерес, потому что они не только помогают явно изучать фундаментальные физические процессы, в том числе многочастичные взаимодействия и кулоновские корреляции, но также имеют широкое применение в сверхвысокоскоростных оптоэлектронных устройствах за пределами скоростей в 100 Гбит/с.

Электронная структура собственных полупроводников изменяется при легировании примесями, приложении внешних электрических и магнитных полей и уменьшении размерности (при получении двумерных и одномерных материалов, например, графена [139,140], или при рассмотрении полупроводниковых наноструктур с квантовыми ямами, проводами и точками [141–143]). Эти манипуляции приводят к локализации носителей в нанометровом масштабе, и соответствующие уровни квантованных связанных состояний совпадают с энергиями фотонов в ТГц диапазоне. Элементарные возбуждения полупроводников включают примесные состояния, уровни Ландау, экситоны и подзоны полупроводниковых наноструктур.

ТГц спектроскопия позволяет выявить мягкую моду сегнетоэлектриков (ферроэлектриков) [144,145]. Эти исследования интересны для фундаментальной науки и позволяют определить причины структурных фазовых переходов, которые могут быть связаны как с упорядоченностью атомов (переход типа порядок-беспорядок), так и с изменением симметрии решетки за счет других механизмов (переход типа смещения). Известно, что тип перехода связан с поведением спектрального отклика в окрестности температуры фазового перехода T_c : уменьшение частоты фононной моды до нуля является признаком перехода типа смещения, а сама мода называется мягкой. При переходах типа порядок-беспорядок частота фонона независима от температуры;

одновременно возникает дополнительное возбуждение релаксационного типа, сильно зависящее от температуры, или центральная мода. Структурные фазовые переходы могут и не обладать явно выраженным типом, что будет проявляться через одновременное присутствие центральной и мягкой моды [144]. Примечательно, что наибольшее внимание к исследованиям мягкой моды привлекают структуры типа перовскита, в том числе высокотемпературные сверхпроводники.

Таким образом, существует большое число объектов спектроскопии в ТГц диапазоне. Исследование их диэлектрического отклика является важной частью решения практических и фундаментальных проблем физики конденсированного состояния и смежных с ней областей знания.

1.3. Модели диэлектрической дисперсии в ТГц диапазоне

ТГц спектроскопия предполагает восстановление и анализ диэлектрических и оптических характеристик образца:

$$\tilde{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu), \quad \tilde{n}(\nu) = \sqrt{\tilde{\varepsilon}(\nu)} = n'(\nu) - in''(\nu), \quad (1.1)$$

где $\tilde{\varepsilon}(\nu)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, представленная действительной $\varepsilon'(\nu)$ и мнимой $\varepsilon''(\nu)$ частями, $\tilde{n}(\nu)$ – комплексный показатель преломления и его действительная $n'(\nu)$ и мнимая $n''(\nu)$ части. При описании оптических характеристик также используют коэффициент поглощения по амплитуде электрического поля волны, который связан с мнимой частью показателя преломления соотношением $n''(\nu) = c/(2\pi\nu) \alpha(\nu)$, где c – скорость света в свободном пространстве.

Несмотря на преимущественно экспериментальный характер знаний о диэлектрической проницаемости, особенно при рассмотрении сложных гетерогенных сред, существует целый ряд моделей. Для их получения могут быть использованы первые принципы с рассмотрением микроструктуры вещества или результаты функционального анализа в ходе аппроксимации серий экспериментальных данных. Рассмотрим характерные примеры моделей диэлектрической проницаемости различных сред, актуальные в ТГц спектральном диапазоне.

В случае резонансного взаимодействия излучения со средой диэлектрический отклик вещества может быть описан с помощью модели Лоренца:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (1.2)$$

где ε_{∞} – действительная часть диэлектрической проницаемости в области высоких частот, $\omega_p^2 = Nq^2/m\varepsilon_0$ – квадрат плазменной частоты рассматриваемой системы, ω_0 – собственная частота рассматриваемого колебания в веществе, γ – параметр затухания в системе. Для получения этого соотношения обычно рассматривают взаимодействие внешнего электрического поля с диполем (ядро атома и электронное облако вокруг него) в одномерном приближении, считая связь в диполе упругой.

Результаты спектроскопии разреженных полярных газов в ТГц диапазоне (в том числе паров воды) выявляют серии невзаимодействующих узких резонансных линий, каждая из которых может быть описана при помощи модели Лоренца [27,146]. При рассмотрении газов высокой плотности часто расположенные, перекрывающиеся резонансные особенности требуют внесения корректив в модель Лоренца, учитывающих взаимодействие колебаний и уширение линий. В области дальнего ИК диапазона, ТГц и микроволнового диапазона ширина линий становится сопоставима с частотой перехода, как показано на примере спектроскопии паров аммония [147] и других газов [148]. В этом случае целесообразно прибегать к подходу ван Флека-Вайскопфа [149]. В свою очередь, предельным случаем для такого уширения линий является модель Дебая, которая будет рассмотрена далее. Модель Лоренца применима и при рассмотрении пиков поглощения различных органических молекул [27], в том числе белков [150] и биологических тканей в дегидратированном состоянии.

Достаточно часто модель Лоренца и ее модификации используются при описания особенностей диэлектрического отклика кристаллических сред [151], таких как оптические и акустические фононы. Оптические фононы могут быть охарактеризованы относительно волнового вектора взаимодействующего с веществом излучения \vec{k} как продольные (LO) или поперечные (TO). Связь между частотами оптических фононов

отвечает соотношению Лиддана-Сакса-Теллера [152], что часто используется для оптимизации эксперимента,

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2. \quad (1.3)$$

Каждый из фононов проявляется в спектральном диэлектрическом отклике как полоса поглощения, а наблюдаемые спектры в первом приближении хорошо описываются с использованием простой суммы Лоренцовых вкладов с различными параметрами. Тем не менее, было показано, что различные колебания являются взаимодействующими, что привело к разработке модели связанных осцилляторов Баркера и Хопфилда [153]:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + & \frac{\Delta\varepsilon_1 \omega_1^2 (\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) + \Delta\varepsilon_2 \omega_2^2 (\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) - \alpha^2} \\ & - \frac{2\sqrt{\Delta\varepsilon_1 \omega \Delta\varepsilon_2 \omega_1 \omega_2} \alpha}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) - \alpha^2}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Обобщение этой модели на произвольное число взаимодействующих осцилляторов [151,154,155] приводит к соотношению

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LOj}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TOj}}. \quad (1.5)$$

Такая модель диэлектрической проницаемости хорошо описывает экспериментально наблюдаемые диэлектрические кривые для самых разных конденсированных сред, в том числе для структур типа перовскита и других сегнетоэлектриков, ионных кристаллов, стекол.

Вращательные и колебательные возбуждения, низкоэнергетические электронные переходы, коллективные моды, такие как фононы, магноны, межэкситонные переходы также описываются при помощи модели Лоренца [141]. Обнаружение экситонов в полупроводниках происходит в ТГц области спектра [156]. В ионных кристаллах электромагнитные волны могут быть сильно связаны с полярными колебаниями решетки вблизи собственных частот фононов. В результате сильной связи взаимодействующих фотона и фонона возникает новая квазичастица, фонон-поляритон. В нецентросимметричных кристаллах фонон-поляритоны могут возбуждаться

фемтосекундными оптическими импульсами при оптическом выпрямлении (импульсном вынужденном комбинационном рассеянии света). Когда поляритон падает на границу раздела кристалла и воздуха, электромагнитная составляющая в виде ТГц излучения распространяется в свободном пространстве. Этот эффект используется для параметрической генерации ТГц излучения в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 [77,78,87–89,79–86].

В случаях, когда сопротивление в колебательных процессах является слишком сильным, модель Лоренца может быть упрощена до модели Дебая [151]. В этой модели после воздействия внешнего электрического поля на систему происходит ее релаксация, а диэлектрическая проницаемость имеет вид

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.6)$$

где ϵ_{∞} – действительная часть диэлектрической проницаемости в области высоких частот, $\Delta\epsilon$ – изменение проницаемости в области релаксации, τ – время релаксации. Модель Дебая, включающая несколько слагаемых, может быть дополнена и резонансными вкладками. При помощи модели Дебая описывают диэлектрическую проницаемость воды [157–159], водных растворов электролитов [160], полимеров [18,112], биотканей [1,9,161]. Существует целый ряд моделей диэлектрической проницаемости, основанных на модели Дебая, которые позволяют получить более точную аппроксимацию экспериментальных данных. Таковы, например, модель Коула-Коула [162,163], Дэвидсона-Коула [164] и Гаврильяка-Негами [165]. Они часто применяются на практике, но не имеют строгого физического обоснования.

При рассмотрении взаимодействия электромагнитного поля со свободными носителями зарядов используется модель проводимости Друде:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (1.7)$$

Можно также встретить упрощенную форму записи при допущении, что затухание столкновений зарядов не зависит от их энергии,

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}. \quad (1.8)$$

На частотах выше плазменной мнимая часть диэлектрической проницаемости в модели Друде стремится к нулю. Плазменная частота большинства проводящих сред находится в ультрафиолетовой части спектра, они непрозрачны для ТГц излучения. Модель Друде используется при описании ТГц диэлектрических откликов полупроводников [102,166] и металлов, в особенности при исследовании тонких пленок [167,168]. Динамика фермионов Дирака в графене, который имеет большой потенциал для использования в ТГц технике, также подчиняется модели Друде [139].

Существует выраженная особенность диэлектрического спектра неупорядоченных и слабо упорядоченных сред, таких как стекла разного молекулярного состава – бозонный пик [169] (Рис. 1.3). Такая особенность спектра проявляется на ТГц частотах и была обнаружена при сопоставлении результатов измерения проводимости стекловидного кремнезема и разных кристаллических сред в области низких температур (около 10 К). Само название – бозонный или бозе-пик – обусловлено поведением температурной зависимости для интенсивности обнаруженной полосы поглощения: она соответствует интенсивности гармонического осциллятора, характеризуемого бозе-фактором. Для описания диэлектрических характеристик сред в таком случае применяется как модель гармонического осциллятора Лоренца (при низких температурах и на частотах ниже собственной частоты бозонного пика), так и модель Дебая [170].

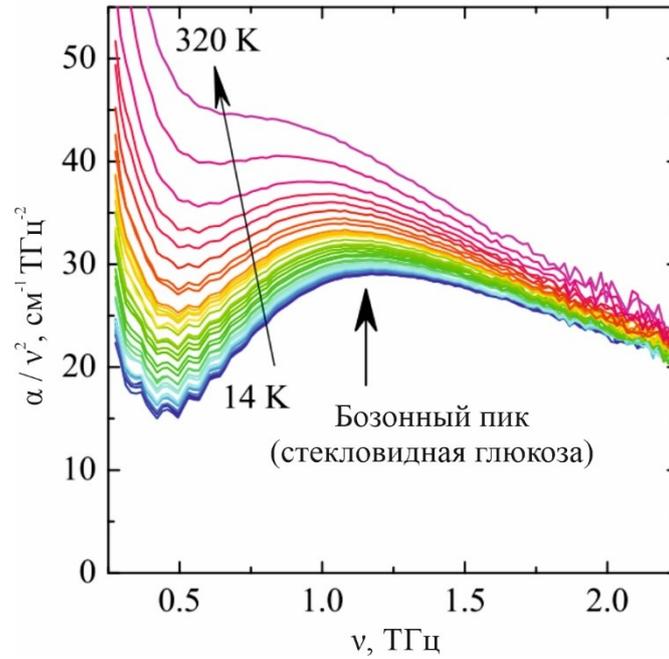


Рис. 1.3. Бозонный пик стекловидной глюкозы при различных температурах [170]

Рассмотрение отклика сложных многокомпонентных сред сопряжено с использованием моделей эффективной диэлектрической проницаемости, среди которых наиболее часто встречаются модели Максвелла-Гарнетта [171], Бруггемана [172,173], Лихтенеккера [174–177]. Логарифмическая формула Лихтенеккера для смеси диэлектриков является наиболее точной из них, и применяется для определения эффективной диэлектрической проницаемости гомогенизированных смесей, в том числе биологических, таких как кровь [178], различные горные породы и минералы [179], композитные материалы. Это соотношение имеет вид

$$\frac{d\tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_{eff}} = \sum_{j=1}^N \frac{d\tilde{\epsilon}_j}{\tilde{\epsilon}_j} \alpha_j, \quad (1.9)$$

где $\tilde{\epsilon}_{eff}$ – комплексная эффективная диэлектрическая проницаемость среды, $\tilde{\epsilon}_j$ – комплексная диэлектрическая проницаемость составляющих смеси, а α_j – объемная доля каждого из компонентов. В предельных случаях формула Лихтенеккера упрощается до более удобных моделей Максвелла-Гарнетта или Бруггемана, для которой

$$\sum_{j=1}^N \frac{\tilde{\epsilon}_j - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_j + 2\tilde{\epsilon}_{eff}} \alpha_j = 0. \quad (1.10)$$

Для анизотропных сред и при учете особенностей ориентации диполей внутри среды модели эффективной диэлектрической проницаемости необходимо корректировать [180]. Соответствующие модели редко применяются при обработке экспериментальных данных из-за своей сложности и необходимости определения дополнительных параметров. В большинстве задач моделей Максвелла-Гарнетта и Бруггемана достаточно для получения хороших результатов. Модели эффективной диэлектрической проницаемости используют при описании результатов ТГц спектроскопии пористых образцов [2,10,19], для анализа динамики экситонов с высокой плотностью состояний в полупроводниках [156], при рассмотрении отклика тонких металлических пленок на подложках [168] и в других приложениях.

Проведенный обзор моделей диэлектрической проницаемости свидетельствует о высоком разнообразии возможных процессов в конденсированном состоянии, проявляющихся в пикосекундном масштабе. В этом контексте разработка и совершенствование инструментов и методов проведения ТГц спектроскопии, а также алгоритмов обработки, последующая интерпретация экспериментальных данных являются актуальной задачей физики конденсированного состояния. Рассмотрим существующие возможности проведения исследований и отметим их достоинства и недостатки.

1.4. Методы диэлектрической спектроскопии в ТГц диапазоне электромагнитного спектра

К настоящему времени разработано множество методов проведения спектроскопии в ТГц диапазоне. Выбор экспериментального стенда существенно зависит от объекта исследования: каждая из существующих установок обладает уникальными особенностями получения и обработки экспериментальных данных. Различные методы генерации и детектирования ТГц излучения [27,101,142,143] используются для реализации ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии на лампах обратной волны (ЛОВ-спектроскопия), ТГц импульсной спектроскопии и в менее известных схемах, например, использующих параметрическую генерацию ТГц излучения или квантово-каскадные лазеры ТГц диапазона.

Фурье-спектроскопия использовалась еще Рубенсом при изучении ТГц спектральных характеристик теплового излучения на рубеже XIX и XX веков [32–35,37]. В основе любого фурье-спектрометра – интерферометрическая схема с широкополосным низкокогерентным источником излучения и спектрально-неселективным приемником (Рис. 1.4).

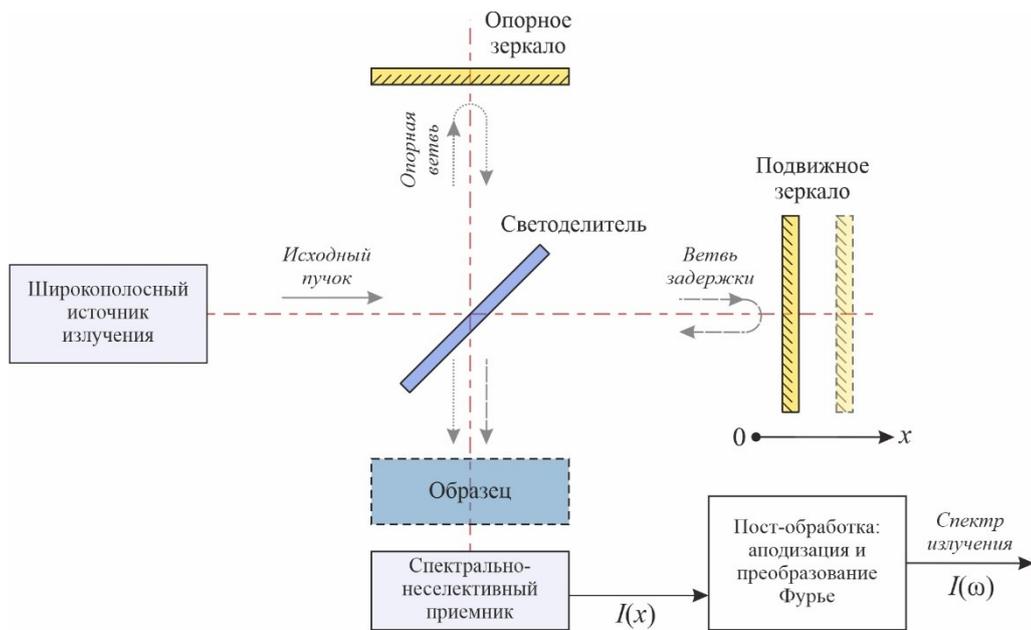


Рис. 1.4. Принципиальная схема ИК-фурье спектрометра

Интерференционная картина формируется за счет использования двух пучков излучения, один из которых является опорным, а другой проходит через подвижную ветвь задержки. Такой метод позволяет получить квадратичные характеристики исследуемых образцов – спектр интенсивности падающего на детектор излучения. Для этого необходимо выполнить преобразование Фурье регистрируемой детектором интерферограммы $I(t)$:

$$I(\omega) \propto \int_{t_1}^{t_2} I(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (1.11)$$

которая зависит от смещения зеркала и может быть представлена одновременно как функция координаты $I(x)$ или времени $I(t)$, где $t = 2x/c$. Интегрирование ограничено возможностями перемещения линии задержки, что приводит к необходимости аподизации интерферограммы – оконной фильтрации. Влияние вида различных

оконных фильтров на получение спектра проанализировано во второй главе на примере сигналов ТГц импульсного спектрометра. Несмотря на различия методов, процедура фильтрации сигналов для фурье-спектрометров и ТГц импульсных спектрометров практически одинакова. В современных ИК-Фурье спектрометрах аподизация обычно выполняется на уровне аппаратной обработки данных; используются фильтры Блэкмана-Харриса, Хэмминга и другие.

Для работы в ТГц области спектра в качестве источников излучения используют ртутные лампы низкого давления. В оптической части спектрометра преимущественно располагают отражательную оптику (золотые или серебряные зеркала разной формы). В качестве светоделителей используются полимерные пленки майлара (однослойные и многослойные), а детектирование осуществляется при помощи охлаждаемых болометров, пироэлектрических приемников и ячеек Голея. Результатом спектроскопии является коэффициент пропускания или отражения образца по интенсивности. В случае ИК-фурье спектроскопии экспериментальных данных, полученных в результате одного измерения, недостаточно для однозначного восстановления комплексного диэлектрического отклика исследуемых сред. Тем не менее, широкий и непрерывный спектральный диапазон относится к достоинствам ИК-фурье спектроскопии.

Спектроскопия на ЛОВ [26,92] (Рис. 1.5) является более сложным техническим решением и позволяет подойти к излучению ТГц диапазона из области низких частот. Предпосылки для возникновения ЛОВ возникают в первой половине XX века с развитием электровакуумной техники. В качестве одного из предшественников ЛОВ необходимо упомянуть клистрон [181,182], в котором за счет модуляции потока электронов в резонаторах (как минимум, в двух) его кинетическая энергия преобразуется в выходное сверхвысокочастотное (СВЧ) излучение. Похожий принцип действия у магнетронов, гиротронов и ЛОВ [183], существенный вклад в разработку и производство которых внесен Отделом Субмиллиметровой Спектроскопии ИОФ РАН [92].

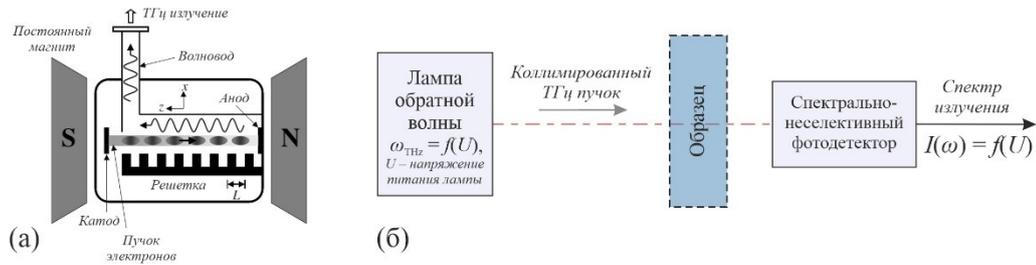


Рис. 1.5. Спектроскопия на ЛОВ: (а) – схема ЛОВ, (б) – принципиальная схема спектрометра на основе ЛОВ

ЛОВ – генератор излучения, в котором область взаимодействия пучка электронов и электромагнитной волны совпадает с размером замедляющей системы. В поле волны, распространяющейся в замедляющей системе, одновременно происходит формирование сгустков пучка электронов и преобразование их кинетической энергии в электромагнитное излучение. Для обеспечения эффективности этого процесса необходимо, чтобы скорость перемещения электронов и фазовая скорость волны в системе совпадали, что приводит к длительному времени движения сгустков электронов в замедляющем поле. Использование замедляющей системы позволяет уменьшить фазовую скорость волны, а значит, использовать нерелятивистские электроны при генерации. В простейшем случае в качестве замедляющей системы используется изогнутый металлический волновод (в форме меандра), а также другие металлические периодические структуры. Генерируемое ЛОВ излучение является квазимонохроматическим, его частоты принадлежат ГГц и ТГц диапазонам спектра (от 40 ГГц до 1,5 ТГц). Источником пучка электронов служит нагретый катод, а сохранение постоянного сечения пучка обеспечивается за счет коллимации сильным магнитным полем. Частота выходного излучения – перестраиваемая, что обеспечивается изменением ускоряющего напряжения между катодом и анодом в лампе. Создание ЛОВ связано со сложными технологическими процессами и необходимостью проведения калибровочных измерений готовых генераторов вследствие величин используемых магнитных полей и ускоряющих напряжений (~ 1 Тл, 5 – 6 кВ), температуры катода ($\sim 1200^\circ\text{C}$) и необходимости поддержания достаточно высокого вакуума в лампе ($\sim 10^{-8}$ Торр).

Использование ЛОВ в качестве генераторов ТГц излучения позволяет проводить измерения с высокой чувствительностью, при этом сохраняется возможность последовательной регистрации амплитудных и фазовых характеристик образцов, для чего используется интерферометрическая схема Маха-Цандера. В качестве детектора в ЛОВ-спектрометрах могут быть использованы пироэлектрические приемники, оптоакустические ячейки и охлаждаемые болометры. Основным недостатком спектроскопии на ЛОВ – ее лабораторный характер, что связано с большими габаритами установок и высокими требованиями к условиям их эксплуатации. Более того, выполнение широкополосных измерений с использованием ЛОВ возможно только теоретически, так как использование одной лампы позволяет перекрыть узкую полосу частот около 0,1-0,2 ТГц. Для широкополосных измерений потребуются набор ламп с разной основной частотой, что будет связано с большими временными и финансовыми затратами, а также невозможностью обеспечить единые условия их проведения во всем спектральном диапазоне.

В последнее время методы параметрической генерации ТГц излучения [27,77,86–89,78–85] в кристаллах используются для построения спектроскопических установок. Такие источники позволяют получить широкополосное ТГц излучение в диапазоне от 0,3 до 3,0 ТГц. Оно не является импульсным, и такие источники могут быть использованы лишь в фурье-спектроскопии. Впрочем, существует возможность получить квазимонохроматическое излучение в таких кристаллах с плавной перестройкой частоты [83,86]. Очевидно, что использование методов параметрической генерации ТГц излучения в спектроскопии обладает принципиальными преимуществами и недостатками либо ИК-фурье спектроскопии, либо спектроскопии на ЛОВ.

ТГц импульсная спектроскопия основана на генерации и детектировании коротких импульсов ТГц излучения длительностью $\sim 1,0$ пс. Фемтосекундные импульсные лазеры позволяют детектировать прошедший через оптическую часть спектрометра сигнал с высоким временным разрешением $\sim 10,0 \dots 50,0$ фс как профиль амплитуды электрического поля $E(t)$. Источниками и детекторами в ТГц импульсных

спектрометрах преимущественно являются полупроводниковые фотопроводящие антенны, спектр излучения которых обычно охватывает диапазон от 0,1 до 4,0 ТГц и сильно зависит от их геометрии и материала. Существуют широкополосные антенны с максимальной рабочей частотой 30 ТГц и даже 180 ТГц [184,185]. Для достижения таких значений используется оптическое выпрямление в кристаллах органической соли (DAST) [186]. Также для генерации и детектирования импульсного ТГц излучения используется газоразрядная плазма.

Опишем принципы работы ТГц импульсного спектрометра на примере одной из возможных схем его построения (Рис. 1.6).

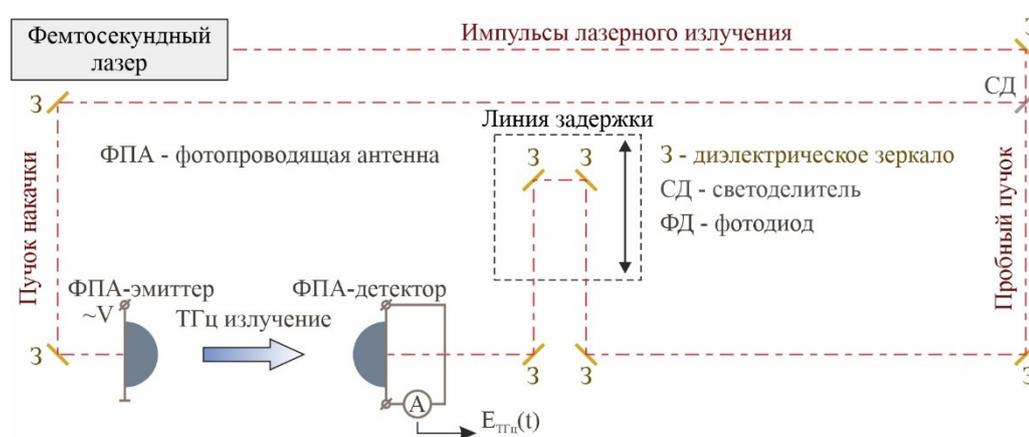


Рис. 1.6. Принципиальная схема ТГц импульсного спектрометра

В приведенной схеме для генерации и детектирования излучения использованы фотопроводящие антенны. Импульсы фемтосекундного лазера при падении на светоделитель разделяются на пучок накачки и пробный пучок. Лазерные ультракороткие импульсы оптического диапазона при попадании на антенну-эмиттер приводят к рождению электрон-дырочных пар в полупроводнике, к которому подведено напряжение. Структура этого полупроводника такова, что время жизни возбуждаемых в нем носителей фототока имеет пикосекундный порядок и при ускоренном движении они излучают короткий импульс ТГц диапазона. Для детектирования излучения в фотопроводящей антенне используется тот же принцип, однако в качестве источника электрического поля в антенне выступает падающее ТГц излучение и регистрируется возбужденный фототок носителей заряда. С учетом несопоставимых длительностей

лазерных и ТГц импульсов стробирование регистрируемых сигналов позволяет с высоким временным разрешением зафиксировать профиль электрического поля детектируемого ТГц излучения. Для реализации стробирования используется механическая линия задержки, в которой распространяется пробный пучок лазерного излучения.

Возможность зафиксировать на временной оси профиль прошедшего через спектрометр импульса ТГц излучения позволяет одновременно получить информацию об амплитудном и фазовом спектрах сигнала в широком диапазоне частот. Благодаря возможностям модификации ТГц части спектрометра регистрируют амплитудные коэффициенты пропускания и отражения самых разных образцов. Ограниченность линии задержки приводит к необходимости аподизации при переходе в частотное пространство, аналогично используемой в фурье-спектроскопии. Принципиальные ограничения спектрального разрешения связаны с диапазоном перемещения линии задержки.

В отличие от всех рассмотренных методов, использование ТГц импульсной спектроскопии позволяет получить информацию о профиле напряженности ТГц электрического поля в широком спектральном диапазоне. Это преимущество используется при разработке методов восстановления диэлектрических откликов образцов, в том числе, имеющих слоистую и неоднородную структуру. Результаты ТГц импульсной спектроскопии позволяют надежно идентифицировать отклик разных слоев образца и сопоставить ожидаемые интерференционные паттерны конкретным особенностям регистрируемых сигналов. Несмотря на такие недостатки ТГц импульсной спектроскопии, как сравнительно низкое спектральное разрешение (относительно спектроскопии на ЛОВ) или недостаточно широкий спектральный диапазон (относительно ИК-Фурье спектроскопии), ее использование позволяет восстановить комплексную диэлектрическую проницаемость разнообразных образцов. Более того, современные ТГц импульсные спектрометры могут быть компактными, а значит использоваться для проведения исследований в полевых условиях, в том числе в интраоперационной медицинской диагностике.

1.5. Методы решения обратных задач ТГц импульсной спектроскопии

Исследование диэлектрического отклика конденсированных сред различной природы с использованием ТГц импульсной спектроскопии требует разработки методов решения обратной задачи восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образца на основе обработки сигналов спектрометра. Специфика регистрируемых экспериментальных данных и сравнительно большой объем заложенной в них информации составляют важное преимущество ТГц импульсной спектроскопии относительно других экспериментальных установок. Особенности детектирования учитываются при создании моделей распространения ТГц электромагнитного излучения – при трассировке импульсов спектрометра в образцах отслеживаются фазовые задержки и изменение амплитуды поля. В большинстве случаев обратная задача ТГц импульсной спектроскопии является нелинейной.

Классические алгоритмы восстановления комплексной диэлектрической проницаемости среды по результатам ТГц импульсной спектроскопии были предложены в середине 90-х годов XX века [187,188]. В них был рассмотрен самый простой случай: спектроскопия твердого образца, изготовленного в виде плоскопараллельной пластинки. В качестве основной модели, описывающей прошедшее через образец излучение, был выбран резонатор Фабри-Перо, что позволило учесть интерференцию. Для получения исходных экспериментальных данных выполнялось измерение в пустой кювете (опорный сигнал) и в кювете с образцом (сигнал образца). Деление спектров этих сигналов дает амплитудный коэффициент пропускания – передаточную функцию:

$$T(\omega) = \frac{4\tilde{n}_s\tilde{n}_{air}}{(\tilde{n}_s + \tilde{n}_{air})^2} \exp\left(-\frac{i(\tilde{n}_s - \tilde{n}_{air})\omega L}{c}\right) FP(\omega),$$

$$FP(\omega) = \left(1 - \left(\frac{\tilde{n}_s - \tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_s + \tilde{n}_{air}}\right)^2 \exp\left(-\frac{2i\tilde{n}_s\omega L}{c}\right)\right)^{-1}. \quad (1.12)$$

При сопоставлении экспериментальных данных с разработанной моделью восстанавливается диэлектрический отклик исследованной среды, для чего был

адаптирован двумерный метод градиентного спуска. Такой подход хорошо работает для большого класса образцов различной толщины (от 10 мкр до 10 см). Тем не менее, при его использовании предъявляются достаточно высокие требования к качеству поверхности, плоскопараллельности таких образцов, равно как и к погрешности знания их толщины.

Если исследуемые образцы оптически слишком толстые, необходимо пренебрегать интерференционными вкладками. В остальных случаях регистрируемое в образце число переотражений основного сигнала связано с числом дополнительных импульсов-спутников в профиле амплитуды напряженности электрического поля. Восстановление диэлектрических характеристик в частотном пространстве итеративно, а в качестве начальной частоты выбирается отсчет с наилучшим отношением сигнала к шуму для фазы и модуля экспериментальной передаточной функции. Восстановление диэлектрической проницаемости тонких образцов предлагается выполнять с введением специальной итерационной процедуры. Появляется необходимость программного уточнения толщины исследуемых образцов одновременно с восстановлением диэлектрического отклика [188]. Для оптически тонких образцов при поиске достоверного значения толщины анализируются модуляции восстанавливаемых диэлектрических характеристик. Относительная погрешность при определении толщины с помощью этого метода составляет менее 1%.

С развитием возможностей и привлечением дополнительного внимания к обработке данных ТГц импульсной спектроскопии появляются новые методы восстановления диэлектрического отклика и улучшаются ранее предложенные. Например, одновременное восстановление оптических характеристик и априорно неизвестной толщины образца предложено в работе [189]. Также сделана попытка учесть возможность падения излучения на образец под произвольным углом и описаны необходимые процессы предобработки сигналов. Однако в случае поглощающих сред трассировка излучения, угол падения которого отличается от нормального, затруднительна [190,191]. Вероятно, это является одной из причин, по которой до сих пор в подавляющем большинстве случаев образец располагают нормально относительно зондирующего пучка излучения. Основными направлениями для

последующих работ стали улучшение алгоритма обработки экспериментальных данных, математический анализ некорректной обратной задачи восстановления, а также обработка в случае модификаций экспериментального стенда и условий проведения спектроскопии.

При восстановлении диэлектрического отклика предложено использовать метод итераций с фиксированной точкой [192], позднее для минимизации функционала ошибок был адаптирован симплексный метод Нелдера-Мида [193]. Возросшие вычислительные возможности и корректировка алгоритма позволили реализовать восстановление отклика образцов в реальном времени в ТГц изображающих системах [194]: удалось оптимизировать поиск начальных приближений и сконструировать параметры одного порядка, искомые при минимизации функционала ошибок. В рамках математических исследований алгоритма [195] предложен механизм выбора физически обусловленных из множества всех решений, которые возникают при минимизации функционала ошибки. Важно отметить сочетание численных и аналитических методов, реализованное в этой работе: для поиска истинного решения используется принцип Коши (разбиение области решений на подобласти с разными корнями), тогда как сама минимизация выполняется с помощью численных методов. При этом обеспечивается независимость решения задачи от выбранных начальных приближений. В некоторых работах предлагается восстановление диэлектрического отклика образца при регистрации одного сигнала [196], что используется, когда получение опорного сигнала невозможно или затруднительно. В основе метода – конструктивное использование импульсов-спутников основного сигнала.

Модификация спектрометрической схемы – дифференциальная ТГц импульсная спектроскопия – позволяет повысить точность измерений на инструментальном уровне [197,198]. Такой тип установки впервые реализован в 2000 году и предполагает практически одновременные измерения сигнала образца и опорного сигнала для каждого положения линии задержки. Это позволяет избежать ошибок, связанных с нестабильностью во времени лазера накачки и атмосферы в измерительном отсеке. Такие экспериментальные стенды используются для изучения свойств тонких пленок (вплоть до 100 нм), что актуально для материалов микроэлектроники –

полупроводников, используемых в составе транзисторов на высоких ГГц и ТГц частотах. Реализация этого принципа проведения спектроскопии (совместного измерения опорного сигнала и сигнала образца) может быть реализована за счет вращения держателя с образцом [199–202] с заданной частотой (Рис. 1.7). Впоследствии такой тип установки был задействован при создании ТГц изображающих системой с быстрой фазовой модуляцией [203]. Несмотря на отличия описанных установок от стандартной ТГц импульсной спектроскопии, методы восстановления диэлектрического отклика не претерпевают принципиальных изменений.

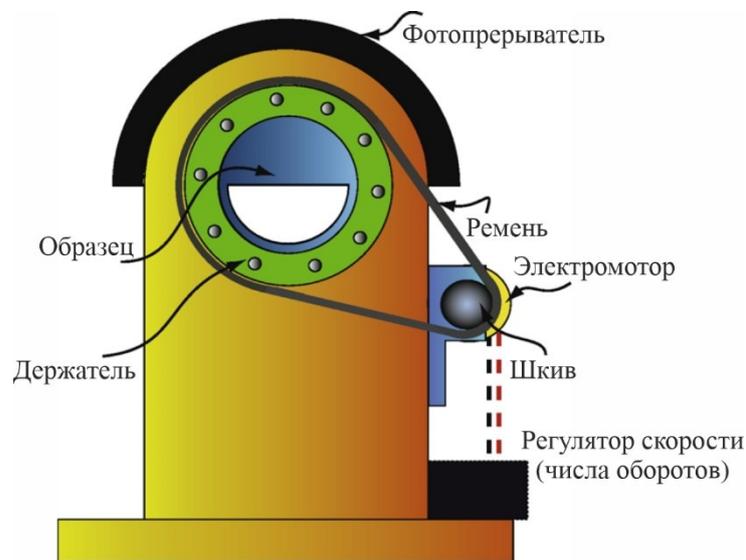


Рис. 1.7. Приставка к ТГц импульсному спектрометру, реализующая принцип двойной модуляции за счет вращения образца [200]

В ряде исследований [204–209] для восстановления диэлектрического отклика используют особые свойства излучения при отражении под углом Брюстера и полном внутреннем отражении. Спектроскопия с отражением излучения под углом Брюстера приводит к возможности восстановления лишь действительной части комплексного показателя преломления. Схемы с реализацией полного внутреннего отражения [207–209], несмотря на определенные сложности юстировки стенда, позволяют получать более полную информацию о диэлектрическом отклике образцов, а также крайне перспективны для использования в ТГц изображающих системах.

Отдельно стоит отметить ряд работ, в которых для восстановления диэлектрического отклика используются предположения о возможных особенностях среды [210–217]. В этом случае заранее выбирается дисперсионная модель диэлектрической проницаемости, которая может в себя включать релаксационные и резонансные особенности, а решение некорректной обратной задачи минимизации функционала ошибок связано с нахождением ее параметров, а также толщины образца во всем спектральном рабочем диапазоне. Более того, в рамках такого подхода могут быть использованы и модели эффективной диэлектрической проницаемости, что характерно для спектроскопии композитных материалов [218]. Модельные подходы к оценке диэлектрического отклика наиболее полезны, когда исследуемый образец обладает яркими спектральными особенностями, которые были теоретически предсказаны или наблюдались ранее, а также при спектроскопии гетерогенных сред, диэлектрические свойства компонент которых хорошо известны.

В последнее время существует тенденция к разработке методов восстановления диэлектрического отклика с применением машинного обучения, нейронных сетей, генетических алгоритмов, принципиального компонентного анализа (РСА) [219–224]. Такие методы позволяют надежно обрабатывать измерения в самых разных случаях, в том числе при спектроскопии и неразрушающем контроле качества многослойных покрытий с априорно неизвестными толщинами слоев. Также они используются при обработке результатов ТГц изображающих систем и при работе в области обеспечения безопасности. Основной недостаток при выборе любого типа машинного обучения для восстановления диэлектрических характеристик – необходимость создания исходной базы данных. На практике это приводит к необходимости восстановления диэлектрического отклика образцов при помощи классических алгоритмов, если их спектральные особенности ТГц диапазона являются неизвестными.

Анализ существующих методов решения обратной задачи ТГц импульсной спектроскопии выявляет отсутствие универсального подхода к восстановлению комплексной диэлектрической проницаемости образцов. Большая часть разработанных методов предполагает изучение образцов с простой геометрией и априорно известными параметрами, и лишь некоторые работы предполагают возможность программного

уточнения толщины плоскопараллельного образца при обработке спектров пропускания. В то же время, во многих случаях спектроскопическая задача оказывается существенно сложнее. Например, образец может быть многослойным, а толщина исследуемых слоев неизвестна; при регистрации спектров отражения возможна неопределенность в положении отражающей поверхности образца. Решение таких обратных задач ТГц импульсной спектроскопии требует новых подходов, позволяющих одновременно с восстановлением диэлектрического отклика оценивать и недостающие параметры образца. На решение этой актуальной проблемы ТГц импульсной спектроскопии конденсированных сред направлена настоящая диссертационная работа.

1.6. Цель и задачи диссертации

Целью диссертации является измерение комплексной диэлектрической проницаемости биотканей, гиперосмотических агентов для просветления биотканей и аморфных кристаллов с помощью новых экспериментальных методов ТГц импульсной спектроскопии, сопряженных с уточнением или оценкой априорно-неизвестных геометрических параметров изучаемых образцов и корректировкой сигналов спектрометра.

Для достижения сформулированной цели в работе поставлены и решены следующие **задачи**:

- 1) разработан универсальный подход к описанию процесса распространения ТГц импульсов в многослойных образцах, нормально ориентированных относительно волнового вектора электромагнитного излучения;
- 2) разработан метод решения обратной задачи, связанной с восстановлением комплексной диэлектрической проницаемости образца на основе обработки сигналов ТГц импульсного спектрометра для различных геометрий проведения эксперимента с учетом необходимости дополнительного уточнения априорно неизвестных геометрических параметров;
- 3) предложен полуаналитический подход к оценке точности восстановления комплексной диэлектрической проницаемости с помощью предложенного метода;

- 4) создана оснастка для исследования комплексной диэлектрической проницаемости образца при различной геометрии проведения эксперимента с помощью ТГц импульсного спектрометра, предложенные методы решения обратной задачи ТГц импульсной спектроскопии реализованы программно;
- 5) измерена комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов гиперосмотических агентов для просветления биотканей, аморфных кристаллов (лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов), а также биологических тканей *ex vivo* и *in vivo*.

ГЛАВА 2. Восстановление комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред методами ТГц импульсной спектроскопии

Вторая глава диссертации посвящена разработке метода восстановления комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред при обработке сигналов ТГц импульсной спектроскопии. В первом разделе рассмотрены метрологические характеристики сигналов ТГц импульсного спектрометра. Второй раздел связан с обзором методов предварительной обработки сигналов спектрометра, обоснованием необходимости такой обработки и выбором оптимального метода ее реализации. В третьем разделе предлагается подход к формированию физико-математической модели распространения импульсов ТГц излучения в многослойных средах, а также приводятся примеры его применения для различных геометрий измерения. Четвертый раздел посвящен методам решения обратной задачи восстановления комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов. В пятом разделе рассматривается подход к оценке устойчивости и точности восстановления диэлектрического отклика численными и аналитическими методами, а также предлагается алгоритм численного уточнения толщин слоев образца. В завершении формулируются основные выводы по главе.

2.1. Основные метрологические характеристики сигналов ТГц импульсного спектрометра

Важными характеристиками ТГц импульсного спектрометра для решения задач диэлектрической спектроскопии являются:

- рабочий спектральный диапазон;
- спектральное разрешение;
- динамический диапазон во временном и частотном пространствах;
- отношение сигнала к шуму во временном и частотном пространствах.

Помимо этого, большое значение имеют случайные и систематические шумы в регистрируемых спектрометром сигналах. Сложность сопоставления и верификации

различных результатов ТГц импульсной спектроскопии заключается в необходимости использования универсального подхода к определению метрологических параметров. Часто для оценки отношения сигнала к шуму и динамического диапазона используется подход, изложенный в работах М. Нафтали и Р. Дадли [184,225].

Рабочий спектральный диапазон ТГц импульсного спектрометра зависит от используемой элементной базы, схемы проведения измерений и исследуемого объекта. Более того, рабочий спектральный диапазон сильно зависит от состояния атмосферы на пути ТГц пучка. Поглощение ТГц излучения парами воды в ней приводит к уменьшению рабочего спектрального диапазона. В связи с этим ТГц импульсная спектроскопия осуществляется в вакуумной камере или с реализацией продувки измерительного отсека инертным газом, не взаимодействующим с ТГц излучением, например, азотом. Характерный рабочий спектральный диапазон ТГц импульсного спектрометра ограничен частотами 0,1–3,0 ТГц, однако существуют уникальные широкополосные спектроскопические системы с максимальной рабочей частотой до 30 и даже 180 ТГц [185,186,226] с использованием эффекта оптического выпрямления в органической соли. В наиболее распространенной схеме ТГц импульсного спектрометра с использованием фотопроводящих антенн рабочий спектральный диапазон может быть расширен до 15 ТГц [227,228].

Номинальное спектральное разрешение ТГц импульсной системы определяется как

$$\Delta\nu = \frac{1}{\Delta T}, \quad (2.1)$$

где ΔT – диапазон детектирования сигнала во временной области. Это фундаментальное соотношение, связанное с особенностями выполнения преобразования Фурье [229], и характерное для различных типов фурье-спектроскопии [124]. Предельно достижимое номинальное спектральное разрешение зависит от диапазона перемещения линии задержки спектрометра. Шаг дискретизации линии задержки Δt выбирается согласно теореме отсчетов Найквиста-Шеннона-Котельникова [230–232], $\Delta t \leq 1/2\nu_{\max}$, где ν_{\max} – желаемый верхний предел рабочего спектрального диапазона. Необходимо отметить, что аподизация сигналов во временной области, наряду с подавлением шумов Гиббса,

снижает спектральное разрешение до $\Delta\nu \leq 1/T_{\text{window}}$, где T_{window} – размер оконного фильтра аподизации.

Динамический диапазон (ДД) и отношение сигнала к шуму (ОСШ) являются характеристиками чувствительности ТГц импульсного спектрометра, причем они могут быть определены как во временном, так и в частотном пространствах [184,225]. ОСШ обычно задано как отношение регистрируемого сигнала к среднеквадратическому отклонению случайной шумовой составляющей в нем, и свидетельствует о различимости сигнала на уровне шума. Существует также альтернативный вариант определения ОСШ, при котором используется среднеквадратическое отклонение сигнала, полученное для некоторой выборки. ДД определяется через отношение максимального уровня сигнала к минимально различимому сигналу, в большинстве случаев соответствующего уровню шумов в сигнале. Для ТГц импульсной спектроскопии типичные значения ОСШ и ДД во временной области рассчитываются как [184,225]

$$\begin{aligned} \text{ОСШ}_t &= \frac{\langle \max_t(E_s(t)) \rangle_N}{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\max_t(E_{s,i}(t)) - \langle \max_t(E_s(t)) \rangle_N \right)^2}} \\ \text{ДД}_t &= \frac{\langle \max_t(E_s(t)) \rangle_N}{\sqrt{\frac{1}{t_{\max} - t_{\min}} \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} (E_n(t))^2 dt}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

и достигают $\sim 10^2$, $\sim 10^4$, соответственно. Здесь N – объем выборки или число используемых для оценки реализаций регистрируемого сигнала, $\langle \dots \rangle_N$ – среднее значение в используемой выборке, $t_{\min} \dots t_{\max}$ – временной диапазон измерений, $E_n(t)$ – шумовая составляющая сигнала. При переходе в частотное пространство могут быть определены спектрально-неоднородные функции $\text{ОСШ}_\nu(\nu)$, $\text{ДД}_\nu(\nu)$ [184,225]:

$$\begin{aligned} \text{ОСШ}_\nu(\nu) &= \frac{\langle |\tilde{E}_s(\nu)| \rangle_N}{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(|\tilde{E}_{s,i}(\nu)| - \langle |\tilde{E}_s(\nu)| \rangle_N \right)^2}} \\ \text{ДД}_\nu(\nu) &= \frac{\langle |\tilde{E}_s(\nu)| \rangle_N}{\langle |\tilde{E}_n(\nu)| \rangle_N} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$ДД_{\nu}(\nu)$ позволяет определить возможность исследования сильно поглощающих образцов и оценить диапазон частот достоверного восстановления диэлектрических характеристик. $ОСШ_{\nu}(\nu)$ показывает точность измерений диэлектрических свойств по амплитуде. Несмотря на возможность получения спектрально-неоднородной оценки $ОСШ_{\nu}(\nu)$, $ДД_{\nu}(\nu)$, чаще всего на практике используется максимальное значение этих функций в рассматриваемом рабочем спектральном диапазоне.

Приведем пример расчета метрологических параметров сигналов для одного из используемых в работе ТГц импульсных спектрометров (Рис. 2.1). При измерении усреднение сигнала на каждом временном отсчете осуществлялось по выборке из 10 значений, что соответствует использованным в экспериментальной части настройкам детектирования. Общее время регистрации сигнала на всем временном диапазоне составляло порядка 1 минуты. Шум в рассматриваемом спектрометре (рис. 2.1 (в)) обладает не только случайной, но и систематической составляющей. При обработке результатов спектроскопических измерений возникает необходимость во временной области вычитать реализацию шума из опорного сигнала и сигнала образца. На основе выборки из 30 различных реализаций сигнала получены оценки $ОСШ_{\nu}(\nu)$, $ДД_{\nu}(\nu)$, приведенные на рис. 2.1 (б). Рабочий спектральный диапазон системы – 0,2–3,0 ТГц, частотное разрешение – $\Delta\nu = 0,05$ ТГц, $ОСШ_t \approx 230$, $ДД_t \approx 650$. В частотном пространстве максимальное значение $ОСШ_{\nu,max} \approx 400$, максимальное усредненное значение $ДД_{\nu,max} \approx 1,3 \times 10^3$.

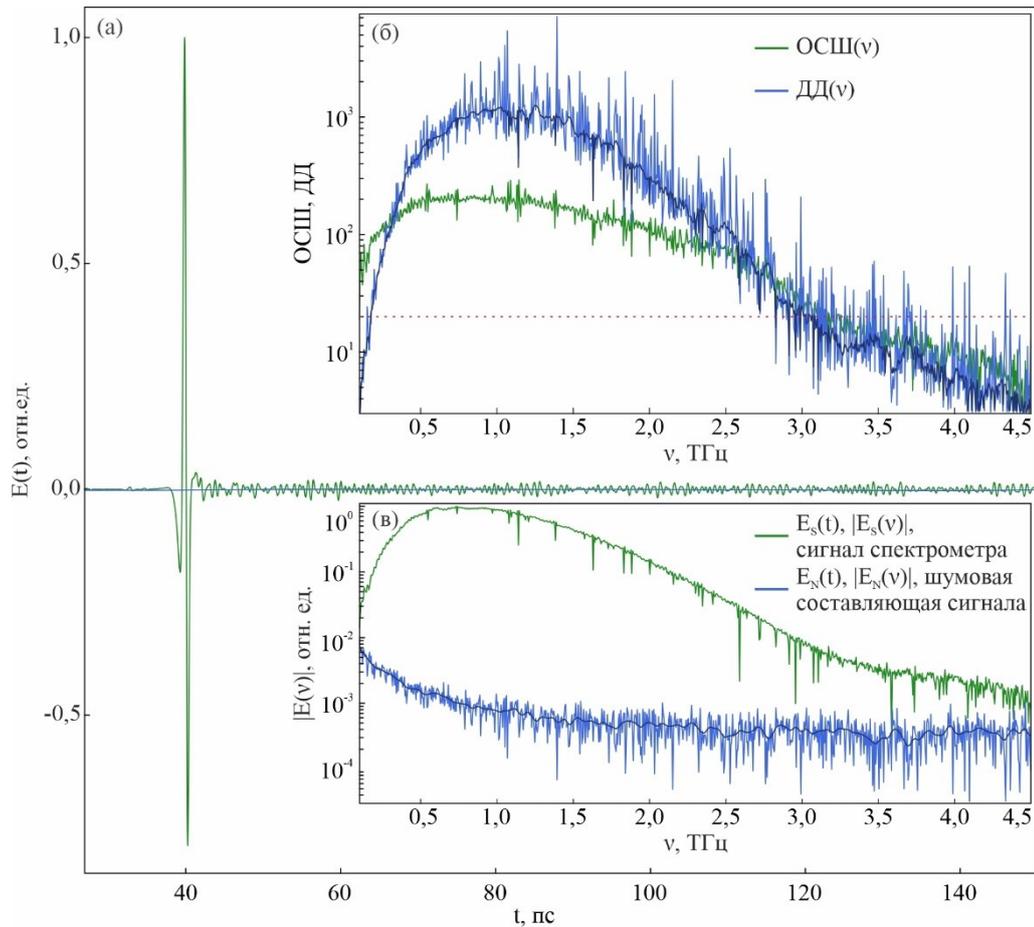


Рис. 2.1. Пример расчета метрологических характеристик сигнала ТГц импульсного спектрометра: (а) – регистрируемый сигнал $E_s(t)$ и шум $E_n(t)$; (б) – оценки $OSШ_\nu(\nu)$, $ДД_\nu(\nu)$ для приведенного сигнала; (в) – модули спектров сигналов $|\tilde{E}_s(\nu)|$, $|\tilde{E}_n(\nu)|$

2.2. Аподизация сигналов ТГц импульсного спектрометра

При восстановлении комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред методами ТГц импульсной спектроскопии возникает задача первичной обработки исходных экспериментальных данных с целью повышения точности решения обратной задачи. Основным этапом предобработки сигналов является аподизация – оконная фильтрация во временном пространстве [233–237].

Регистрируемые во временном пространстве сигналы имеют конечную длительность, ограниченную диапазоном сканирования линии задержки спектрометра. Ограничение сигнала во временной области эквивалентно применению к нему оконного

фильтра прямоугольной формы. При выполнении Фурье-преобразования и переходе к спектральному представлению сигналов (по теореме о свертке) оконная фильтрация соответствует свертке сигнала с импульсным откликом используемого фильтра. Импульсный отклик прямоугольного окна – функция отсчетов (фурье-образ центрированного относительно начала координат прямоугольного окна ширины τ – $\sin(\pi\nu\tau)/\pi\nu\tau$), свертка с которой вносит значительные осциллирующие отклонения в спектр сигнала – шумы Гиббса [238,239]. Аподизация исходных сигналов с использованием оконных фильтров позволяет минимизировать шумы Гиббса, а также улучшить $ОСШ_{\nu}(\nu)$ и $ДД_{\nu}(\nu)$ благодаря подавлению части случайных и систематических шумов [233–237]. Оконная фильтрация может быть дополнена рядом других методов первичной обработки сигналов, например, вейвлетной фильтрацией [22,240–244], винеровской фильтрацией [245], или фильтрацией на основе преобразования Гильберта-Хуанга [246,247].

В ТГц импульсной спектроскопии используются методы аподизации сигналов, аналогичные представленным в ИК-фурье спектроскопии [233,234]. Действие оконного фильтра на сигнал представимо в виде

$$E'(t) = E(t)H(t - t'), \quad (2.4)$$

где $E(t)$ и $E'(t)$ – сигнал до и после фильтрации, соответственно, а $H(t - t')$ – оконный фильтр, центрированный относительно временного отсчета t' . В ТГц импульсной спектроскопии используются различные функции $H(t)$ [233–237]. Выбор оптимального фильтра и его масштабирование относительно сигнала зависят от исследуемого объекта, схемы проведения эксперимента, желаемого частотного разрешения, и влияет на рабочий спектральный диапазон, $ОСШ_{\nu}(\nu)$, $ДД_{\nu}(\nu)$. Распространена фильтрация окнами Нортон-Бира, Гаусса, Хамминга, Блэкмана-Харриса различных порядков, окном Тьюки [235,236]. Для сравнения приведем результат применения различных оконных фильтров для аподизации сигнала, прошедшего через пустую кювету спектрометра (Рис. 2.2). Наиболее значимые параметры фильтра – его размер и форма используемого окна, влияние каждого из этих факторов в отдельности смоделировано для двух серий обработки сигнала. Анализ полученных спектров позволяет оценить

эффективность подавления шумов Гиббса, искаженность формы узких резонансных линий.

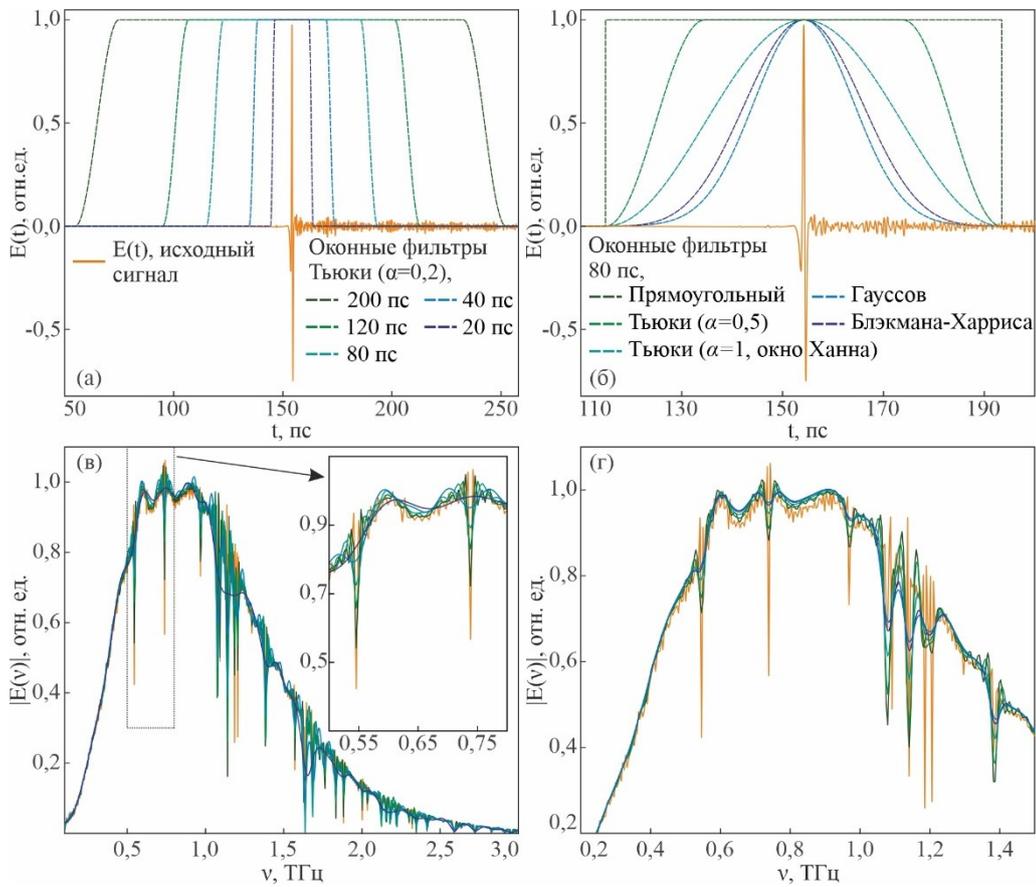


Рис. 2.2. Аподизация сигналов ТГц импульсного спектрометра: (а), (в) – фильтрация окнами Тьюки различного размера; (б), (г) – фильтрация окнами Тьюки, Гаусса, Блэкмана-Харриса, Ханна одного размера

На Рис. 2.2 (а), (в) показано влияние размера оконного временного фильтра на спектр обработанного сигнала на примере фильтра Тьюки

$$TW(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\alpha} \left(t - \frac{\alpha}{2} \right) \right) \right), & 0 \leq t < \frac{\alpha}{2} \\ 1, & \frac{\alpha}{2} \leq t < 1 - \frac{\alpha}{2} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\alpha} \left(t - 1 + \frac{\alpha}{2} \right) \right) \right), & 1 - \frac{\alpha}{2} \leq t \leq 1 \end{cases} \quad (2.5)$$

с параметром крутизны окна $\alpha = 0,2$, причем использованные размеры фильтра составили 20, 40, 80, 120 и 200 пс. Очевидно, что применение любого из фильтров существенно сглаживает возникающие в частотном пространстве шумы Гиббса. Однако уменьшение размера фильтрующего окна снижает спектральное разрешение, что особенно заметно по ширине и амплитуде наблюдаемых резонансных спектральных линий поглощения паров воды.

Во второй серии обработки сигнала (Рис. 2.2 (б), (г)) был зафиксирован размер фильтров и рассмотрено влияние формы используемого окна на восстанавливаемый спектр. Можно заметить, что аподизация с помощью функции Гаусса, окна Блэкмана-Харриса или окна Ханна позволяет получить максимально гладкий спектр сигнала, но сильно меняет форму спектральных особенностей. Оптимальной формой фильтра представляется окно Тьюки с параметром крутизны порядка $\alpha \approx 0,2 \dots 0,6$ и шириной порядка $1/\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ – требуемое частотное разрешение для надежного детектирования ожидаемых резонансных спектральных линий. Такой фильтр позволяет эффективно подавлять шумы Гиббса, внося минимальные искажения в резонансные особенности спектра.

2.3. Физико-математическая модель распространения импульсов ТГц излучения в плоскостойких средах

Построение физико-математической модели взаимодействия ТГц излучения с веществом необходимо для интерпретации экспериментальных спектроскопических данных и решения обратной задачи, связанной с восстановлением комплексной диэлектрической проницаемости образца. Для формирования единого подхода к описанию распространения ТГц излучения в среде необходимо принять ряд допущений, в соответствии с которыми будут выбраны схемы проведения спектроскопических экспериментов, а также рассмотрена возможность исследования различных классов веществ. В настоящей работе [6,25] предполагается, что:

– исследуемые образцы представляют собой однослойные или многослойные диэлектрические среды;

– каждый слой в образцах имеет форму плоскопараллельной пластинки из однородного диэлектрика (требуемая форма слоя достигается за счет механической обработки твердых сред и заключения жидкости (газа) между плоскопараллельными диэлектрическими ТГц окнами);

– ТГц излучение распространяется нормально относительно плоских границ раздела, что связано с особенностями трассировки лучей на границе раздела с диэлектриками, обладающими существенной дисперсией диэлектрических характеристик и поглощением [190,191].

Физические размеры исследуемых объектов, малая энергия квантов в ТГц диапазоне частот, а также малая средняя мощность ТГц пучка ($10^{-6} \div 10^{-9}$ Вт) позволяют использовать подходы волновой оптики при описании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

В ТГц импульсной спектроскопии в явном виде детектируется напряженность электрического ТГц сигнала; при распространении электромагнитной волны в плоскостойком образце изменения напряженности ТГц поля могут быть описаны формулами Френеля для нормального падения излучения

$$\begin{aligned}\tilde{R}_{\alpha\beta,p}(\nu) &= \frac{\tilde{n}_\beta(\nu) - \tilde{n}_\alpha(\nu)}{\tilde{n}_\alpha(\nu) + \tilde{n}_\beta(\nu)} = -\tilde{R}_{\alpha\beta,s}(\nu), \\ \tilde{T}_{\alpha\beta,p}(\nu) &= \frac{2\tilde{n}_\alpha(\nu)}{\tilde{n}_\alpha(\nu) + \tilde{n}_\beta(\nu)} = \tilde{T}_{\alpha\beta,s}(\nu),\end{aligned}\quad (2.6)$$

и законом Бугера-Ламберта-Бера

$$\begin{aligned}\tilde{E}(z, \nu) &= \tilde{E}(0, \nu)\tilde{P}_\alpha(\nu), \\ \tilde{P}_\alpha(\nu) &= \exp\left(-i\frac{2\pi\nu}{c_0}\tilde{n}_\alpha(\nu)z\right),\end{aligned}\quad (2.7)$$

где α, β – индексы диэлектрических сред, p – параллельная поляризация, s – перпендикулярная поляризация ТГц излучения относительно поверхности исследуемого образца, $c_0 = 3 \times 10^8$ м/с – скорость света в свободном пространстве, $\tilde{n}_{\alpha,\beta}(\nu)$ – комплексный показатель преломления.

Рассмотрим распространение ТГц импульса через плоскопараллельный слой среды с комплексной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_j$ и толщиной l_j , окруженный

однородными средами с проницаемостями $\tilde{\epsilon}_{j-1}$ и $\tilde{\epsilon}_{j+1}$ (Рис. 2.3), после чего обобщим полученный результат на случай плоскостойного образца с произвольным числом слоев.

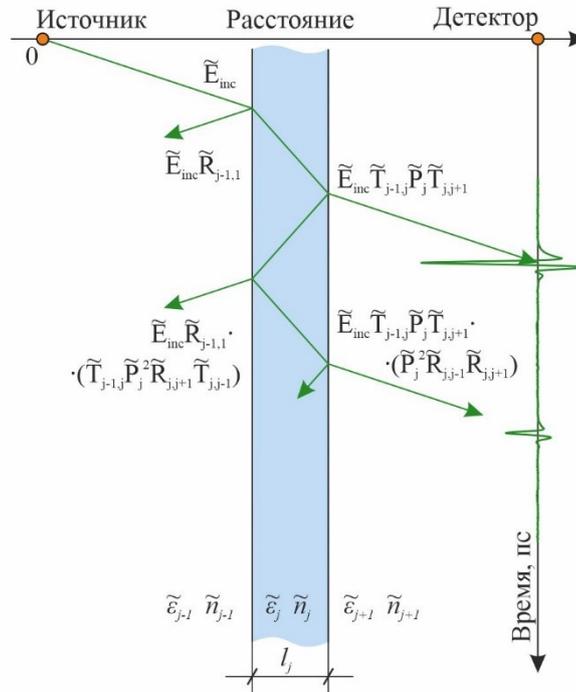


Рис. 2.3. Трассировка ТГц излучения через однородный плоскопараллельный слой среды с комплексной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_j$ и толщиной l_j

Обозначим комплексную амплитуду напряженности поля падающей электромагнитной волны как \tilde{E}_{inc} . С помощью формул (2.6, 2.7) опишем преобразования амплитуды и фазы излучения, регистрируемого детектором. Считаем, что детектор расположен непосредственно на границе раздела сред j и $j + 1$ вне рассматриваемого j -го слоя. В процессе распространения ТГц излучение испытывает многократное деление волнового фронта на границах раздела среды. С учетом конечного времени регистрации сигнала детектором это приводит к возникновению конечного числа импульсов-спутников в сигнале, прошедшем через слой диэлектрика j . Обозначив количество регистрируемых импульсов как N , получим модель детектируемой амплитуды напряженности ТГц поля в частотном пространстве

$$\tilde{E}_{\text{transm}} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{j-1,j} \tilde{P}_j \tilde{T}_{j,j+1} \left(1 + \sum_{i=1}^N (\tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j-1} \tilde{R}_{j,j+1})^i \right). \quad (2.8)$$

Учитывая, что амплитуды серии импульсов-спутников представляют собой геометрическую прогрессию, можно упростить модель:

$$\tilde{E}_{\text{transm}} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{j-1,j} \tilde{P}_j \tilde{T}_{j,j+1} \frac{1 - (\tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j-1} \tilde{R}_{j,j+1})^N}{1 - \tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j-1} \tilde{R}_{j,j+1}}. \quad (2.9)$$

В некоторых случаях (при возможности детектирования в большом временном диапазоне, при малой толщине диэлектрика или при высоком поглощении излучения в слое) модель регистрируемого сигнала может быть упрощена дополнительно с использованием приближения суммы бесконечно убывающей геометрической прогрессии

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{E}_{\text{transm}} \approx \frac{\tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{j-1,j} \tilde{P}_j \tilde{T}_{j,j+1}}{1 - \tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j-1} \tilde{R}_{j,j+1}}. \quad (2.10)$$

Подобным образом может быть построена физико-математическая модель ТГц сигнала, отраженного слоем диэлектрика,

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{refl}} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{R}_{j-1,j} + \\ \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{j-1,j} \tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j+1} \tilde{T}_{j,j-1} \frac{1 - (\tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j-1} \tilde{R}_{j,j+1})^{N-1}}{1 - \tilde{P}_j^2 \tilde{R}_{j,j-1} \tilde{R}_{j,j+1}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Предложенный метод формирования физико-математической модели актуален при решении большого числа задач. Рассмотрим несколько примеров (Рис. 2.4).

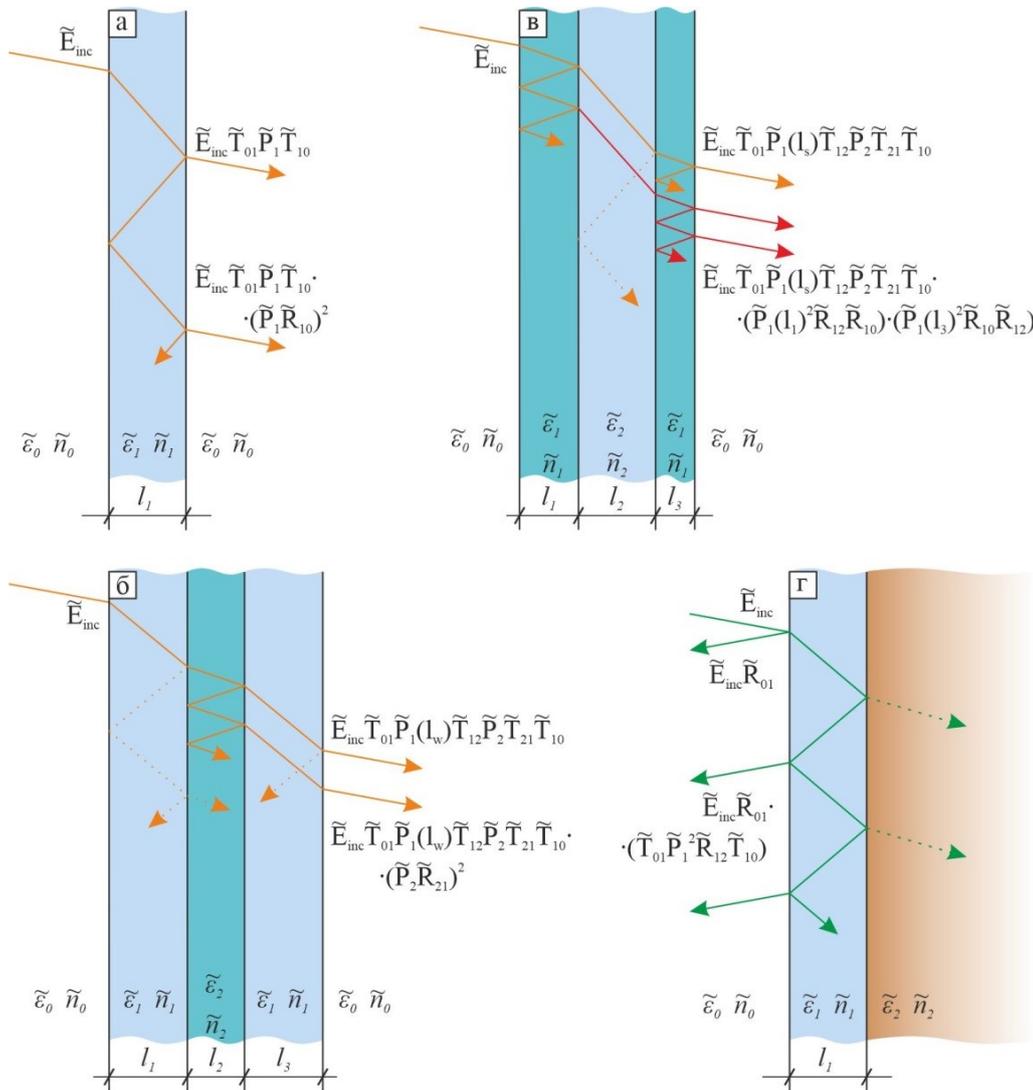


Рис. 2.4. Примеры трассировки ТГц излучения через образец (кювету с образцом) в различных спектроскопических задачах: (а) – исследование однослойной однородной среды; (б) – исследование слоя жидкости между окнами кюветы; (в) – изучение образца, осажденного на поверхность подложки с обеих сторон; (г) – изучение образца за опорным окном по отраженному излучению

Во-первых, большая часть твердых образцов при спектроскопии может быть представлена в виде однородной плоскопараллельной пластинки (Рис. 2.4 (а)) заданной толщины. В таком случае, в зависимости от размера аподизационного окна и, соответственно, числа регистрируемых импульсов-спутников N сигнал образца может быть представлен в виде

$$\tilde{E} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{01} \tilde{P}_1 \tilde{T}_{10} \tilde{P}_0 \frac{1 - (\tilde{P}_1 \tilde{R}_{10})^{2N}}{1 - (\tilde{P}_1 \tilde{R}_{10})^2}, \quad (2.12)$$

где индексы 1 и 0 связаны с исследуемым диэлектриком и окружающей его атмосферой. Изменение фазы и затухание излучения при распространении ТГц импульса в атмосфере, окружающей образец, описывается оператором \tilde{P}_0 .

Во-вторых, спектроскопия жидких сред предполагает трехслойную структуру исследуемого образца (рис. 2.4 (б)) при измерении по проходящему через образец излучению. Исследуемая жидкость заключается между двух окон кюветы, выбираемых таким образом, чтобы период следования импульсов-спутников для них был много больше соответствующего периода в жидком слое. Если учесть оконную фильтрацию импульсов-спутников основного сигнала, возникающих в диэлектрических окнах (с общей толщиной $l_w = l_1 + l_3$), то можно получить упрощенную модель регистрируемого детектором излучения

$$\tilde{E} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{01} \tilde{P}_1(l_w) \tilde{T}_{12} \tilde{P}_2 \tilde{T}_{21} \tilde{T}_{10} \tilde{P}_0 \frac{1 - (\tilde{P}_2 \tilde{R}_{21})^{2N_2}}{1 - (\tilde{P}_2 \tilde{R}_{21})^2}, \quad (2.13)$$

где индексы 0, 1, 2 связаны со свободным пространством, материалом окон кюветы и исследуемой жидкостью, соответственно. В рамках этой схемы проведения эксперимента в работе были исследованы различные гиперосмотические агенты, могут быть исследованы водные растворы и растворы электролитов, процесс полимеризации эпоксидных смол и другие объекты (раздел 3.3.2).

Достаточно похожей будет модель пропускания излучения и тогда, когда образец исследуемой среды общей толщиной слоев $l_s = l_1 + l_3$ может быть получен в результате двустороннего осаждения на диэлектрическую подложку (Рис. 2.4 (в)). С учетом оконной фильтрации импульсов-спутников в подложке, физико-математическая модель детектируемого излучения имеет вид

$$\tilde{E} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{01} \tilde{P}_1(l_s) \tilde{T}_{12} \tilde{P}_2 \tilde{T}_{21} \tilde{T}_{10} \tilde{P}_0 \cdot \frac{1 - (\tilde{P}_1^2(l_1) \tilde{R}_{12} \tilde{R}_{10})^{N_1}}{1 - \tilde{P}_1^2(l_1) \tilde{R}_{12} \tilde{R}_{10}} \frac{1 - (\tilde{P}_1^2(l_3) \tilde{R}_{10} \tilde{R}_{12})^{N_3}}{1 - \tilde{P}_1^2(l_3) \tilde{R}_{10} \tilde{R}_{12}}, \quad (2.14)$$

где индексы 0, 1, 2 связаны со свободным пространством, исследуемым диэлектриком и материалом подложки, соответственно. Эта модель использована при исследовании лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов, может быть применена при спектроскопии тонких пленок, полученных химическим или физическим осаждением на подложке, в том числе, в вакуумных камерах (раздел 3.3.3).

Наконец, во многих случаях спектроскопия может быть осуществлена только по отраженному от образцов излучению. Такое требование может быть обусловлено сильным поглощением излучения в образцах, рассеянием излучения, большим размером исследуемых образцов. Одна из возможных методик проведения эксперимента предполагает регистрацию излучения, отраженного от исследуемого объекта, который расположен позади опорного окна с известными ТГц оптическими свойствами и толщиной (Рис. 2.4 (г)). В этом случае исследуемая среда представляется полубесконечным диэлектрическим слоем, а модель регистрируемого сигнала имеет вид

$$\tilde{E} = \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{R}_{01} \tilde{P}_0^2 + \tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{01} \tilde{P}_1^2 \tilde{P}_0^2 \tilde{R}_{12} \tilde{T}_{10} \frac{1 - (\tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{12} \tilde{R}_{10})^{N_1-1}}{1 - \tilde{P}_1^2 \tilde{R}_{12} \tilde{R}_{10}}, \quad (2.15)$$

где индексы 0, 1, 2 соответствуют свободному пространству, материалу опорного окна и исследуемому образцу. Спектроскопия по отраженному от образцов излучению является единственным возможным методом исследования биологических тканей *in vivo*, используется при исследованиях биотканей *in vitro*, может быть использована при исследовании аморфных и пористых образцов различного химического состава, образцов с существенной проводимостью, в том числе металлов (раздел 3.3.4).

Рассмотренные примеры формирования физико-математических моделей являются простыми и, в случае многослойных сред, не учитывают всех импульсов-спутников, возникающих в результате делений волнового фронта. Несмотря на то, что в большинстве задач разработанный подход хорошо согласуется с экспериментальными данными, существуют примеры несостоятельности его применения, в частности, при описании прохождения сигнала через образцы с просветляющими одно- или многослойными покрытиями.

2.4. Метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образца на основе обработки сигналов ТГц импульсного спектрометра

Восстановление комплексной диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon} \approx \tilde{n}^2$ образцов при обработке сигналов ТГц импульсного спектрометра реализуется при минимизации целевой функции (функционала ошибок) в фурье-пространстве,

$$\tilde{n} = \arg \min_{\tilde{n}} [\Phi]. \quad (2.16)$$

Поставленная обратная задача чаще всего является нелинейной и некорректной; функционал ошибок, зависящий от многих переменных, может быть использован не только для восстановления диэлектрических характеристик образцов, но и при поиске других параметров, например, толщины. Восстановление $\tilde{n}(\nu)$ в большинстве случаев производится для каждой частоты отдельно, однако при наличии априорных знаний о физической природе диэлектрического отклика образца может быть реализовано во всем рабочем спектральном диапазоне.

В некоторых случаях поиск решения задачи может быть аналитическим, тем не менее, обычно минимизация функционала ошибок выполняется с помощью одного из численных методов, например, метода доверительных областей (МДО) [248–250] или алгоритма Левенберга-Марквардта (АЛМ) [251–253], метода внутренней точки [254–256], являющегося дополнением для МДО, а также метода последовательного квадратичного программирования и его модификаций [257,258]. Используемые численные методы реализованы в большинстве современных математических пакетов обработки данных, устойчивы, имеют хорошую сходимость, часть из них применима для решения плохо обусловленных задач (например, МДО).

При минимизации учитываются граничные условия $[\tilde{n}_{\min}, \tilde{n}_{\max}]$ и начальное приближение \tilde{n}_{init} , а также могут быть определены дополнительные нелинейные условия на любую функциональную зависимость $f(\tilde{n})$. Введение граничных условий необходимо в силу нелинейности задачи и существования множества решений $\tilde{n}(\nu)$, среди которых лишь одно справедливо с физической точки зрения. Общий подход к определению начального приближения для восстановления $\tilde{n}(\nu)$ основан на особенностях ТГц импульсной спектроскопии. Во временной области фазовая задержка

между амплитудами детектируемых импульсов связана с оптической разностью хода, что позволяет оценить действительную часть комплексного показателя преломления: $\omega\delta t = \delta\varphi = \int \vec{k}(\vec{r})d\vec{r}$, где волновое число $|\vec{k}(\vec{r})| = (\omega/c_0)n(\vec{r})$. На сопоставлении амплитудных значений регистрируемого сигнала для разных импульсов-спутников и применении закона Бугера-Ламберта-Бера основано получение начального приближения для мнимой части комплексного показателя преломления, $n''_{\text{init}} = \alpha_{\text{init}}c_0/\omega$. Примеры оценки начальных приближений будут приведены далее для разных практических случаев.

Функционал ошибок может быть определен разными способами, в том числе как

$$\Phi = \left(\begin{array}{c} |\tilde{H}_{\text{th}}| - |\tilde{H}_{\text{exp}}| \\ \varphi[\tilde{H}_{\text{th}}] - \varphi[\tilde{H}_{\text{exp}}] \end{array} \right), \quad (2.17)$$

где \tilde{H}_{th} , \tilde{H}_{exp} – теоретическая и экспериментальная передаточные функции. При необходимости функционал ошибок может быть скорректирован с учетом $\text{ОСШ}_\nu(\nu)$, $\text{ДД}_\nu(\nu)$, что позволяет учесть спектральную неоднородность чувствительности прибора. Передаточные функции достаточно вариативны, их определение существенно зависит от рассматриваемого частного случая. Часто экспериментальная передаточная функция является отношением спектров двух зарегистрированных сигналов: опорного сигнала и сигнала образца,

$$\tilde{H}_{\text{exp}} = \frac{\tilde{E}_s}{\tilde{E}_r}, \quad (2.18)$$

тогда как эквивалентная ей теоретическая передаточная функция формируется с учетом физико-математических моделей детектируемых сигналов. Многопараметрическая зависимость функционала ошибок связана с теоретической передаточной функцией, зависящей от частоты, диэлектрических характеристик и толщин слоев исследуемого образца, числа учитываемых импульсов-спутников основного сигнала, $\tilde{H}_{\text{th}} = \tilde{H}_{\text{th}}(\nu, \{\tilde{n}_i(\nu)\}, \{l_i\}, \{N_i\})$. Рассмотрим примеры экспериментов, для которых ранее были определены модели сигналов. Приведем соответствующие передаточные функции и методы их построения, начальные приближения и особенности поиска решения обратной задачи.

Чаще всего образец может быть подготовлен для спектроскопии в форме однослойной плоскопараллельной пластинки толщины l_1 . При его помещении на пути ТГц сигнала в оптическом тракте спектрометра детектируется сигнал образца, тогда как опорный сигнал регистрируется при условии свободного оптического пути между источником и детектором ТГц излучения. С учетом соотношения (2.12) теоретическая передаточная функция имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\text{th}} = \frac{\tilde{E}_s}{\tilde{E}_r} &= \frac{\left(\tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{T}_{01} \tilde{P}_1 \tilde{T}_{10} \tilde{P}_0(l_0) \frac{1 - (\tilde{P}_1 \tilde{R}_{10})^{2N}}{1 - (\tilde{P}_1 \tilde{R}_{10})^2} \right)}{\tilde{E}_{\text{inc}} \tilde{P}_0(l_0 + l_1)} \\ &= \frac{\tilde{T}_{01} \tilde{P}_1 \tilde{T}_{10}}{\tilde{P}_0(l_1)} \cdot \frac{1 - (\tilde{P}_1 \tilde{R}_{10})^{2N}}{1 - (\tilde{P}_1 \tilde{R}_{10})^2}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

где индексы 0,1 связаны со свободным пространством и материалом образца. Экспериментальная передаточная функция \tilde{H}_{exp} определяется при работе с соответствующими спектроскопическими данными. Для поиска начального приближения действительной части комплексного показателя преломления образца используются данные о локализации основного импульса t_0 в опорном сигнале, а также основного импульса t_1 и импульсов-спутников t_2, t_3, \dots в сигнале образца. Обозначив для краткости $\delta t_{01} = t_1 - t_0$, $\delta t_{1i} = t_i - t_1$, получим

$$n_{\text{init}} \approx \frac{c_0 \delta t_{01}}{l_1} + 1 = \frac{c_0 \delta t_{1i}}{2l_1}. \quad (2.20)$$

Зарегистрированные амплитуды основных импульсов опорного сигнала и сигнала образца позволяют найти начальное приближение

$$\alpha_{\text{init}} \approx \frac{1}{l_1} \ln \frac{\max(|E_r(t)|)}{\max(|E_s(t)|)}. \quad (2.21)$$

Если образец может быть помещен в кювете между двух окон (Рис. 2.4 (б)) и измерения выполняются по проходящему через образец излучению, вид передаточной функции меняется. Детектирование опорного сигнала происходит при прохождении ТГц излучения через плотно прижатые друг к другу окна кюветы. Сигнал образца соответствует прохождению излучения через кювету с образцом. Используя

аподизацию зарегистрированных сигналов для фильтрации импульсов-спутников, возникающих в результате интерференции в окнах кюветы, и принимая во внимание соотношение (2.13), определяем теоретическую передаточную функцию

$$\tilde{H}_{\text{th}} = \frac{\tilde{T}_{12}\tilde{P}_2\tilde{T}_{21}}{\tilde{P}_0(l_2)} \frac{1 - (\tilde{P}_2\tilde{R}_{21})^{2N_2}}{1 - (\tilde{P}_2\tilde{R}_{21})^2}, \quad (2.22)$$

где индексы 0,1,2 связаны со свободным пространством, материалом окон кюветы и исследуемым образцом. Оценка числа импульсов-спутников N_2 основного сигнала, возникающих в исследуемом образце, может оказаться сложной задачей (например, при исследовании тонкого диэлектрика, обладающего существенным поглощением в ТГц диапазоне). Для ее решения в случае слабо различимых импульсов-спутников в сигнале образца может быть использовано начальное приближение, полученное для показателя преломления при известном значении δt_{01} . Если учесть, что после аподизации для последующего анализа доступен интервал времени ΔT между основным импульсом в сигнале образца и границей окна, то число учитываемых импульсов-спутников соответствует $N_2 \sim \Delta T / \delta t_{12}$. Поиск начальных приближений для комплексного показателя преломления выполняется аналогично ранее рассмотренному случаю однослойного образца.

Опишем особенности восстановления характеристик, если образец исследуемой среды общей толщиной слоев $l_s = l_1 + l_3$ получен в результате двустороннего осаждения на диэлектрическую подложку (Рис. 2.4 (в)). Тогда сигнал, прошедший через чистую подложку, рассматривается в качестве опорного, и теоретическая передаточная функция формируется в виде

$$\tilde{H}_{\text{th}} = \frac{\tilde{T}_{01}\tilde{P}_1(l_s)\tilde{T}_{12}\tilde{T}_{21}\tilde{T}_{10}}{\tilde{T}_{02}\tilde{T}_{20}\tilde{P}_0(l_s)} \cdot \frac{1 - (\tilde{P}_1^2(l_1)\tilde{R}_{12}\tilde{R}_{10})^{N_1}}{1 - \tilde{P}_1^2(l_1)\tilde{R}_{12}\tilde{R}_{10}} \frac{1 - (\tilde{P}_1^2(l_3)\tilde{R}_{10}\tilde{R}_{12})^{N_3}}{1 - \tilde{P}_1^2(l_3)\tilde{R}_{10}\tilde{R}_{12}}, \quad (2.23)$$

где индексы 0, 2 связаны со свободным пространством и материалом подложки, а 1, 3 – слоями исследуемого образца. При записи (2.23) использовано соотношение (2.14) и учтена фильтрация импульсов-спутников, возникающих в подложке. Получение

начальных приближений может быть осложнено дополнительными неизвестными параметрами, а именно, толщинами слоев образца l_1, l_3 (например, при исследовании лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов). Для получения самосогласованных начальных приближений при определении показателя преломления и толщин слоев образца необходимо, чтобы импульсы-спутники основного сигнала в образце, возникающие в двух слоях, были хорошо различимы и локализованы на временной оси. В этом случае

$$n_{\text{init}} = \frac{c_0 \delta t_{01}}{l_1 + l_3} + 1 = \frac{c_0 \delta t_{12}}{2l_1} = \frac{c_0 \delta t_{13}}{2l_3} = \frac{(\delta t_{12} + \delta t_{13})}{(\delta t_{12} + \delta t_{13} - 2\delta t_{01})}; \quad (2.24)$$

$$l_1 = \frac{\delta t_{12} c_0}{2n_{\text{init}}}, \quad l_3 = \frac{\delta t_{13} c_0}{2n_{\text{init}}},$$

где δt_{01} – задержка основного импульса в сигнале образца относительно основного импульса опорного сигнала, δt_{12} – задержка первого импульса-спутника, возникающего в одном из слоев, относительно основного импульса в сигнале образца, δt_{13} – задержка первого импульса-спутника, возникающего в другом слое, относительно основного импульса в сигнале образца, и c_0 – скорость света в свободном пространстве. Для получения начального приближения мнимой части комплексного показателя преломления образца используется отношения амплитуд основных импульсов в сигнале образца и опорном сигнале.

При необходимости проведения спектроскопии по отраженному от образца излучению экспериментальный стенд и детектирование сигналов для построения передаточной функции достаточно вариативны. Чаще всего для регистрации сигнала образца исследуемый объект фиксируется позади опорного окна (Рис. 2.4 (г)). При регистрации опорного сигнала за этим окном располагается свободное пространство. После проведения оконной фильтрации сигнала, оставляя для обработки импульсы, возникающие при первом отражении излучения от внешней к спектрометру границы опорного окна, соответствующая эксперименту теоретическая передаточная функция будет иметь вид

$$\tilde{H}_{\text{th}} = \frac{\tilde{R}_{12}}{\tilde{R}_{10}}, \quad (2.25)$$

что позволяет осуществить восстановление диэлектрических характеристик образца аналитически. Однако в некоторых случаях для получения передаточной функции могут быть использованы и три различных сигнала. В качестве дополнительного измерения детектируется отражение \tilde{E}_m от металлического зеркала, расположенного за опорным стеклом, и передаточная функция определяется как

$$\tilde{H}_{th} = \frac{\tilde{E}_s - \tilde{E}_r}{\tilde{E}_m - \tilde{E}_r}. \quad (2.26)$$

Обработка экспериментальных данных, полученных при регистрации отраженного излучения, совмещена с необходимостью корректирования дополнительных систематических ошибок, связанных со схемой проведения эксперимента. В частности, положение опорного окна при измерениях за счет смещения или поворота может меняться. Возможные методы устранения систематической погрешности приведены в разделе 2.5. Получение начальных приближений может быть осуществлено с использованием упрощенной передаточной функции (2.25) аналитически.

2.5. Оценка точности восстановления диэлектрических характеристик

Точность восстановления комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов зависит от большого числа факторов. Среди них – случайные и систематические шумы в сигналах спектрометра. При обработке экспериментальных данных необходимо учитывать погрешности априорного определения различных параметров, входящих в модель теоретической передаточной функции, таких как толщины диэлектрических слоев исследуемых образцов, комплексная диэлектрическая проницаемость окон и подложек, число учитываемых импульсов-спутников. Неправильное позиционирование образца относительно пучка ТГц излучения также приводит к погрешностям измерения его диэлектрического отклика.

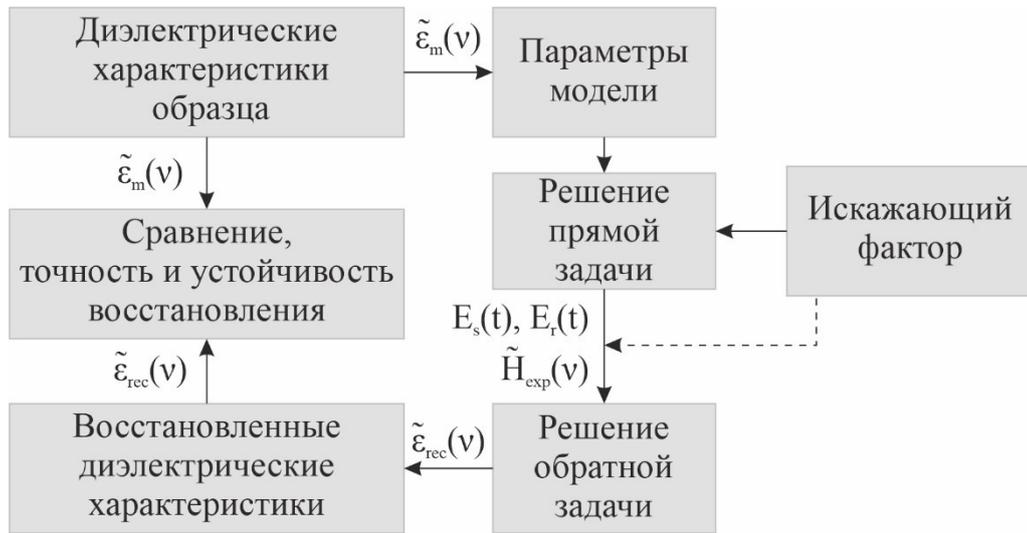


Рис. 2.5. Общая схема оценки точности и устойчивости восстановления диэлектрических характеристик

Один из способов оценить погрешность восстановления диэлектрических характеристик – провести численное моделирование. Это требует последовательного решения прямой задачи моделирования регистрируемых сигналов спектрометра с внесением требуемых искажений и последующего решения обратной задачи восстановления комплексной диэлектрической проницаемости (Рис. 2.5). Рассмотрим примеры влияния различных искажающих факторов на погрешность восстановления комплексной диэлектрической проницаемости.

При решении прямой задачи используется понятие импульсного отклика моделируемой среды во временном пространстве [259]. Любую из ранее сформированных моделей для описания регистрируемого ТГц излучения (2.8-2.15, 2.19, 2.22, 2.23, 2.25, 2.26) можно описать в терминах передаточной функции образца (амплитудно-фазовой частотной характеристики образца [260]) $\tilde{H}_s(\nu, \{\tilde{n}_i(\nu)\}, \{l_i\}, \{N_i\})$,

$$\tilde{E}_s(\nu) = \tilde{E}_{inc}(\nu) \tilde{H}_s(\nu, \{\tilde{n}_i(\nu)\}, \{l_i\}, \{N_i\}). \quad (2.27)$$

Передаточная функция связана с импульсным откликом образца посредством преобразования Фурье,

$$\tilde{H}_s(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-i2\pi\nu t} dt. \quad (2.28)$$

Импульсный отклик системы $h(t)$ описывает реакцию системы на входной сигнал в виде дельта-функции Дирака. Во временной области регистрируемый сигнал можно записать в виде

$$E_s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau)E_{\text{inc}}(t - \tau)d\tau. \quad (2.29)$$

Таким образом, при решении прямой задачи требуется знание параметров моделируемых сред и модель опорного сигнала спектрометра.

Модель опорного сигнала строится с учетом физического принципа генерации ТГц излучения, используемого в спектрометре. При генерации ТГц импульсов на основе эффекта фотопроводимости в полупроводнике [27,185,227,261–263] модель опорного сигнала можно записать в виде моноимпульса Гаусса [264],

$$E_{\text{inc}}(t) = -2\pi\nu_c t e^{0.5} \exp(-2(\pi\nu_c t)^2), \quad (2.30)$$

где ν_c – частота, на которую приходится максимальная интенсивность генерируемого излучения (Рис. 2.6).

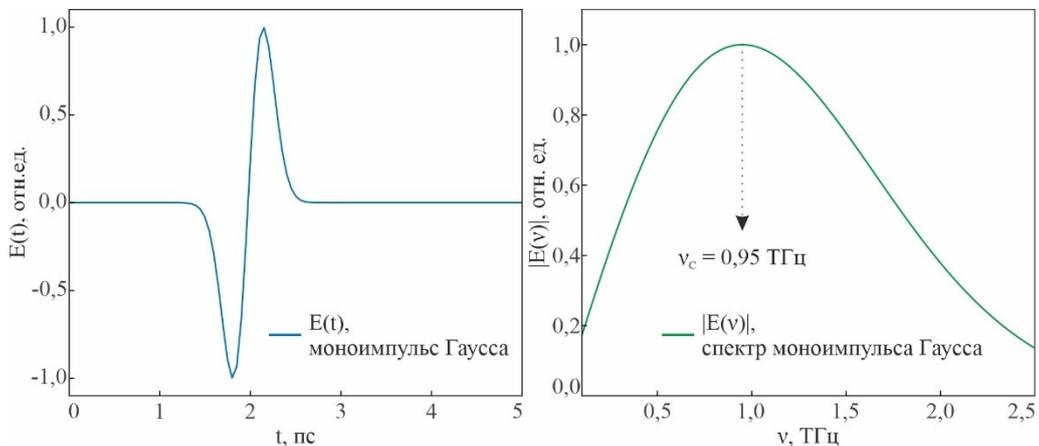


Рис. 2.6. Моноимпульс Гаусса как модель опорного сигнала ТГц импульсного спектрометра

Моноимпульс Гаусса представляет собой первую производную функции плотности распределения Гаусса и обычно используется при моделировании сверхкоротких импульсов. При переходе в спектральное пространство такой сигнал задает сверхширокополосный спектр. Частота ν_c , на которой наблюдается

максимальная интенсивность сигнала в спектральной области, считается известной из эксперимента и зависит от используемого ТГц импульсного спектрометра. Физическая модель излучения спектрометра, собранного с использованием фотопроводящих антенн, может быть представлена в виде

$$E_{\text{THz}}(t) \sim \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(t - \tau) \sigma(\tau) d\tau, \quad (2.31)$$

где $I_0(t)$ – мгновенная интенсивность зондирующего лазерного излучения, $\sigma(t)$ – проводимость антенны. Использование такой модели затруднено, что связано с необходимостью полного описания динамики носителей свободных фотовозбужденных зарядов полупроводника [27].

Сформулировав принцип решения прямой задачи при численном моделировании работы спектрометра, рассмотрим различные факторы, влияющие на точность восстанавливаемых характеристик. Первый фактор – случайный шум в сигналах спектрометра во временной области, который может быть описан как аддитивный нормальный (гауссов) белый шум

$$E'_0(t, \sigma_N) = E_0(t) + \xi(t, \sigma_N), \quad (2.32)$$

где $\xi(t, \sigma_N)$ – реализация шума с нулевым средним значением и среднеквадратическим отклонением (СКО) σ_N . СКО подобного шума можно выразить как долю от максимальной амплитуды ТГц импульса в опорном сигнале спектрометра. Модели экспериментальных сигналов при наличии шума принимают вид

$$E_s(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (h_s(\tau) E_0(t - \tau) + \xi_s(t - \tau, \sigma_N)) d\tau, \quad (2.33)$$

$$E_r(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (h_r(\tau) E_0(t - \tau) + \xi_r(t - \tau, \sigma_N)) d\tau.$$

Оценим возможность восстановления комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов при разных уровнях СКО, выбрав в качестве примера два распространенных частных случая проведения эксперимента, а именно: спектроскопию плоскопараллельных однослойных образцов по проходящему

излучению (2.19) и спектроскопию образцов по отраженному излучению с учетом опорного стекла и трех различных сигналов: сигнала образца, опорного сигнала и сигнала, снятого при отражении от зеркала (2.26).

При моделировании эксперимента по проходящему излучению в качестве образца выбрана эпоксидная смола, отвержденная в виде плоскопараллельной пластинки толщины $l = 200$ мкр. Диэлектрические характеристики образца, необходимые для решения прямой задачи, были получены в ходе экспериментальных исследований с использованием разработанного алгоритма [18,112]. Случайная погрешность регистрации сигналов во временной области была представлена белым гауссовым шумом с СКО в пределах от $\sigma_N = 0$ до $\sigma_N = 0,002$ от амплитудного значения генерируемого спектрометром сигнала. Шаг изменения СКО составил $\Delta\sigma_N = 2,5 \times 10^{-5}$. Для каждого значения σ_N статистический объем выборки при моделировании составил $N_{\text{stat}} = 30$. Результаты моделирования оценки погрешностей восстановления диэлектрических характеристик показаны на Рис. 2.7. Чем больше статистический объем выборки, тем ближе восстанавливаемые средние диэлектрические характеристики (показано на примере $\langle \varepsilon'_{\text{rec}}(\nu, \sigma_N = 0,07\%) \rangle$, $\langle \varepsilon''_{\text{rec}}(\nu, \sigma_N = 0,07\%) \rangle$; Рис. 2.7 (а), (б)) к заданным ε'_m , ε''_m при решении прямой задачи. Это показывает сходимость и устойчивость используемого алгоритма. На Рис. 2.7 (а), (б) отображены характерные спектрально неоднородные погрешности восстановления диэлектрических характеристик ($\pm 3\sigma$), связь которых с СКО шума $\langle \frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon'_m}(\nu, \sigma_N) \rangle$, $\langle \frac{\Delta\varepsilon''}{\varepsilon''_m}(\nu, \sigma_N) \rangle$ показана на Рис. 2.7 (в), (г).

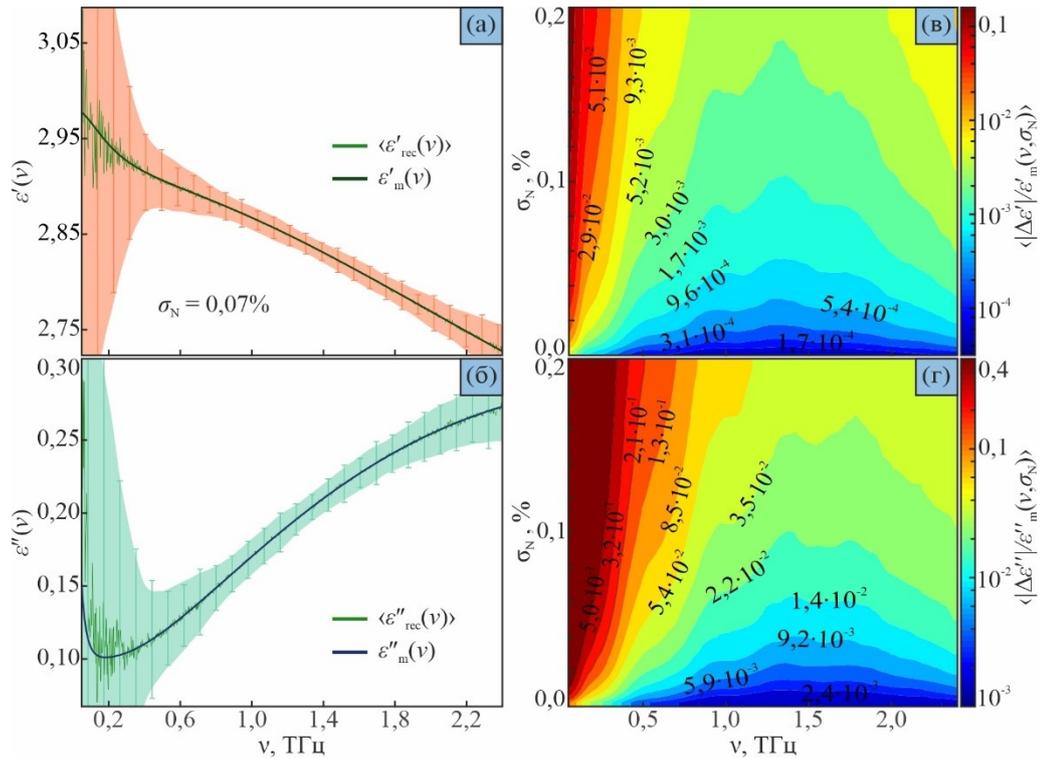


Рис. 2.7. Точность восстановления диэлектрических характеристик однослойного плоскопараллельного образца в зависимости от СКО гауссового шума в сигналах спектрометра: (а), (б) – результат моделирования погрешности восстановления диэлектрических характеристик образца при фиксированном значении СКО шума, $\langle \varepsilon'_{\text{rec}}(\nu, \sigma_N = 0,07\%) \rangle$, $\langle \varepsilon''_{\text{m}}(\nu, \sigma_N = 0,07\%) \rangle$; (в), (г) – погрешность восстановления диэлектрических характеристик образца при различных σ_N

При обработке экспериментальных данных всегда можно оценить, какой вклад в погрешность восстановления диэлектрических характеристик вносит случайный шум в опорном сигнале и сигнале образца. Для этого необходимо найти СКО в регистрируемых сигналах для множества отсчетов, расположенных на оси времени ранее баллистического импульса, затем оценить диэлектрические характеристики исследуемого образца с помощью описанного алгоритма восстановления и провести математическое моделирование, используя полученные начальные данные для решения прямой задачи.

С помощью описанного алгоритма оценена точность восстановления положений собственных резонансных частот образца [11] в случае спектроскопии по проходящему излучению. В качестве объекта при моделировании была задана однослойная плоскопараллельная пластинка толщиной 0,5 мм, диэлектрическая проницаемость которой описывается при помощи модели Лоренца с резонансными частотами 0,75; 1,40; 2,00 ТГц. На Рис. 2.8 показана точность восстановления положения резонансных пиков.

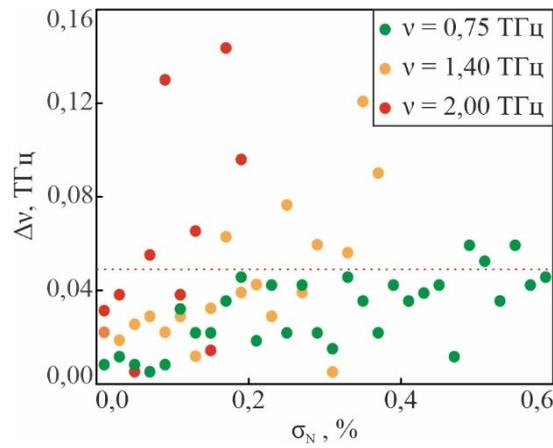


Рис. 2.8. Точность восстановления положений резонансных пиков поглощения в зависимости от СКО шума в сигналах

При проведении моделирования для спектроскопии по отраженному излучению в качестве объекта была выбрана здоровая кожа человека с известными диэлектрическими характеристиками [161]. Комплексная диэлектрическая проницаемость кожи может быть описана с использованием релаксационной модели на основе двух дебаевских слагаемых

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_2}{1 + i2\pi\nu\tau_1} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i2\pi\nu\tau_2}, \quad (2.33)$$

где $\varepsilon_{\infty} = 3,0$, $\varepsilon_2 = 3,6$, $\varepsilon_s = 60,0$, $\tau_1 = 10$ пс, $\tau_2 = 0,2$ пс. При моделировании к каждому из трех сигналов (опорному сигналу, сигналу образца и зеркала) добавлены различные реализации случайного шума с СКО, заданным относительно максимальной амплитуды отражения от внешней границы опорного стекла (Рис. 2.4). Результаты моделирования

[14] представлены в аналогичной форме для оптических характеристик и показаны на Рис. 2.9.

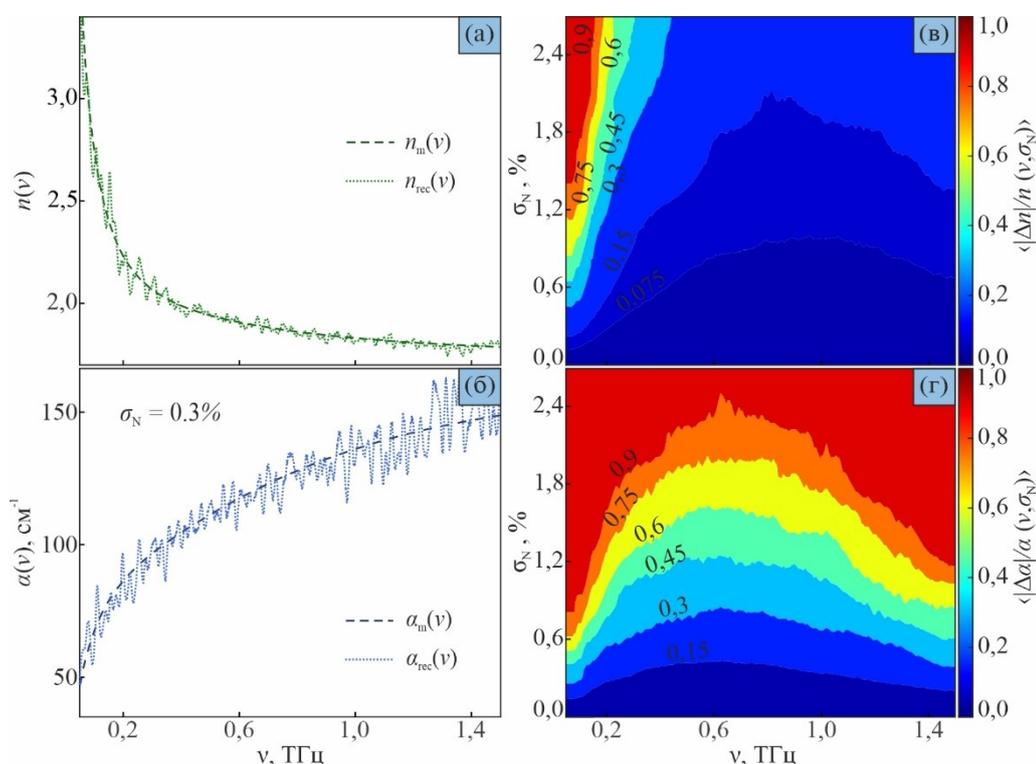


Рис. 2.9. Точность восстановления оптических характеристик в экспериментальной схеме «на отражение» в зависимости от случайных ошибок при регистрации временных сигналов спектрометра: (а), (б) – восстановленные оптические характеристики образца при фиксированном значении СКО шумов во временных сигналах $\langle n_{\text{rec}}(v, \sigma_N = 0,3\%) \rangle$, $\langle \alpha_{\text{rec}}(v, \sigma_N = 0,3\%) \rangle$ в сравнении с исходной моделью; (в), (г) – спектральная плотность относительной ошибки восстановления оптических характеристик образца при различных σ_N

Еще одним важным источником погрешности оценки диэлектрического отклика является неточное априорное определение толщины образца. Характер возникающей ошибки может быть найден в ходе математического моделирования. Искажение толщины образца $l_{\text{rec}} = l_m + \delta_l$ от исходного значения l_m при решении обратной задачи приводит к появлению ошибки восстановления отклика. Для проведения моделирования выбраны образцы из эпоксидной смолы, отвержденной в виде

плоскопараллельных пластинок двух разных толщин, исследуемые по проходящему излучению.

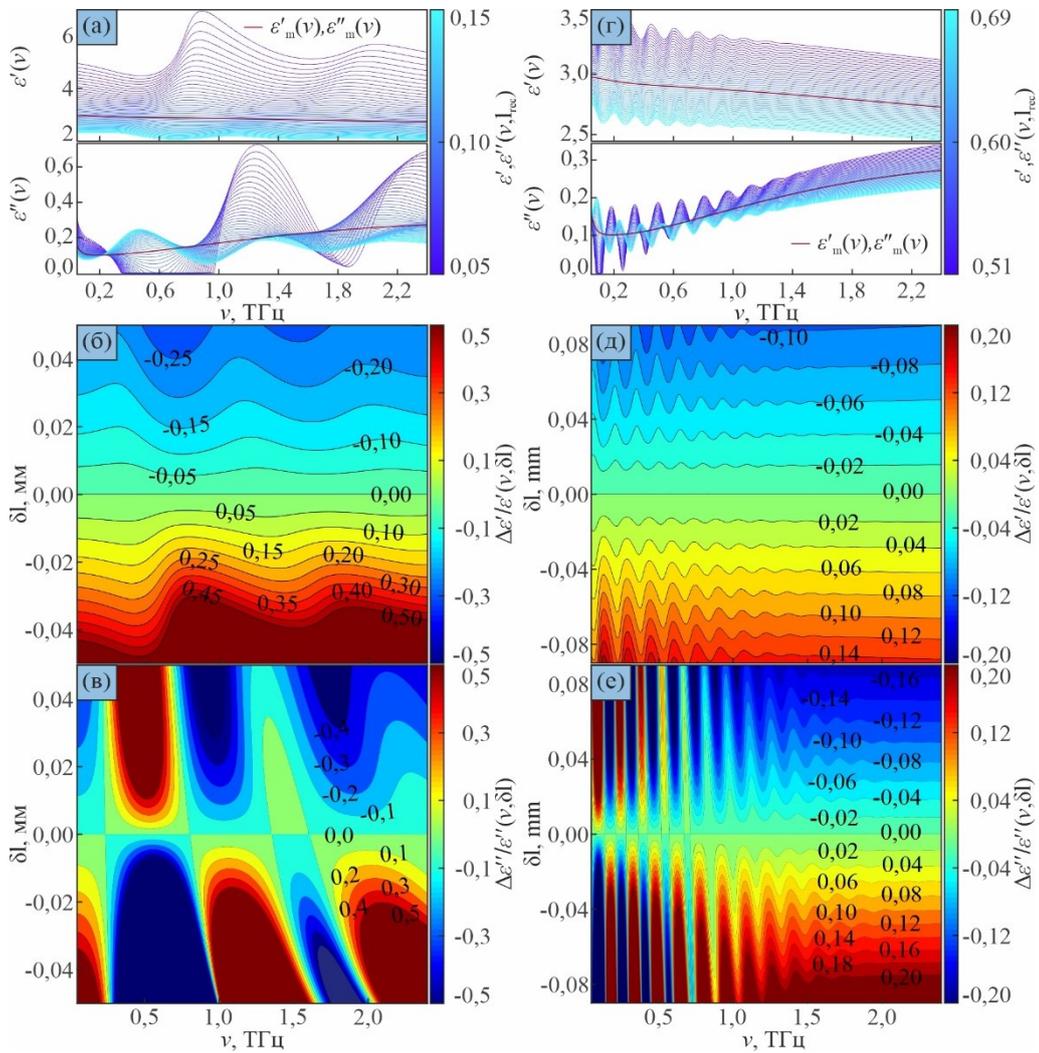


Рис. 2.10. Точность восстановления диэлектрических характеристик однослойного образца в зависимости от погрешности определения его толщины: (а) – восстановленные и модельные диэлектрические характеристики образца толщины 0,1 мм при различных погрешностях ее определения; (б), (в) – относительные погрешности восстановления действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости; (г), (д), (е) – результаты моделирования для образца толщины 0,6 мм

Результаты решения обратной задачи представлены на Рис. 2.10: на левой половине (Рис. 2.10 (а), (б), (в)) показаны результаты для модельного образца толщины 0,1 мм, а

на правой половине – для образца толщины 0,6 мм (Рис. 2.10 (г), (д), (е)). Спектрально неоднородные погрешности восстановления диэлектрических характеристик в зависимости от ошибки определения толщины образца $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_m(\nu, \delta_l)$, $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_m(\nu, \delta_l)$ приведены на Рис. 2.10 (б), (в), (д), (е).

Полученные результаты демонстрируют периодический характер ошибки восстановления диэлектрических характеристик в частотном пространстве. С ростом толщины образца период отклонений уменьшается, при увеличении частоты, толщины и поглощения в образце уменьшается их амплитуда. Погрешность восстановления диэлектрических характеристик не симметрична относительно знака δ_l : заниженная оценка толщины образца приводит к большей погрешности. Учитывая известный характер амплитудных отклонений диэлектрических характеристик от истинных значений, для определенных типов исследуемых образцов могут быть предложены методы программного уточнения истинного значения их толщин и диэлектрического отклика. Рассмотрим два характерных практических случая.

Многие материалы ТГц оптики обладают сравнительно высоким показателем преломления и малым поглощением [27,102,166,265]. При прохождении ТГц излучения через образцы из этих материалов хорошо различимы импульсы-спутники, что избавляет от необходимости априорного знания толщины образца с введением самосогласованных приближений оценки толщины и показателя преломления:

$$n = \delta t_{12}/(\delta t_{12} - 2\delta t_{01}); l = 0,5c(\delta t_{12} - 2\delta t_{01}). \quad (2.35)$$

Для слабо поглощающих сред амплитуда осцилляций погрешности восстановления диэлектрических характеристик сильно выражена даже при малых ошибках определения толщины. Нахождение истинных значений при восстановлении будет соответствовать наиболее гладким кривым, полученным при решении обратной задачи в условиях варьирования толщины образца вблизи начального приближения. Более того, для таких образцов можно осуществить дополнительную проверку путем сравнения результатов восстановления, полученных при использовании различного числа импульсов-спутников для обработки.

Рассмотрим тонкий образец из сильно поглощающего ТГц излучение материала, импульсы-спутники в котором практически неразличимы на фоне баллистического. В этом случае невозможно ввести самосогласованные приближения для оценки толщины и показателя преломления и провести дополнительную проверку точности восстановления с помощью ранее описанного алгоритма. Тем не менее, характер погрешности восстановления диэлектрического отклика при неточном определении толщины образца остается периодическим. Это позволяет сформировать критерий гладкости для программного уточнения толщины образца, если известно, что в образце отсутствуют или точно определены высокочастотные резонансные линии,

$$l_{\text{corr}} = \arg \min_{l_{\text{rec}}} \left[\frac{\int_{\nu_{\text{min}}}^{\nu_{\text{max}}} (\text{Re}[\tilde{\epsilon}(l_{\text{rec}}, \nu)] - \mathcal{S}[\text{Re}[\tilde{\epsilon}(l_{\text{rec}}, \nu)]) d\nu}{\int_{\nu_{\text{min}}}^{\nu_{\text{max}}} (\mathcal{S}[\text{Re}[\tilde{\epsilon}(l_{\text{rec}}, \nu)]) d\nu} + \frac{\int_{\nu_{\text{min}}}^{\nu_{\text{max}}} (\text{Im}[\tilde{\epsilon}(l_{\text{rec}}, \nu)] - \mathcal{S}[\text{Im}[\tilde{\epsilon}(l_{\text{rec}}, \nu)]) d\nu}{\int_{\nu_{\text{min}}}^{\nu_{\text{max}}} (\mathcal{S}[\text{Im}[\tilde{\epsilon}(l_{\text{rec}}, \nu)]) d\nu} \right], \quad (2.36)$$

где l_{corr} – уточненное значение толщины образца, l_{rec} – набор значений толщины образца, при которых решена обратная задача восстановления диэлектрических характеристик, $\text{Re}[\tilde{\epsilon}], \text{Im}[\tilde{\epsilon}]$ – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, соответственно, $\mathcal{S}[\dots]$ – сглаживающий оператор. Сглаживание восстанавливаемых характеристик может быть осуществлено различными методами, среди которых чаще всего используется фильтрация с усреднением по движущемуся окну заданной формы и размера. С помощью описанного метода восстановлены толщины и оптические характеристики ряда тонких образцов жидких гиперосмотических агентов. Пример нахождения истинного значения толщины образца и соответствующего диэлектрического отклика глицерина [15] демонстрирует практическую применимость метода (Рис. 2.11).

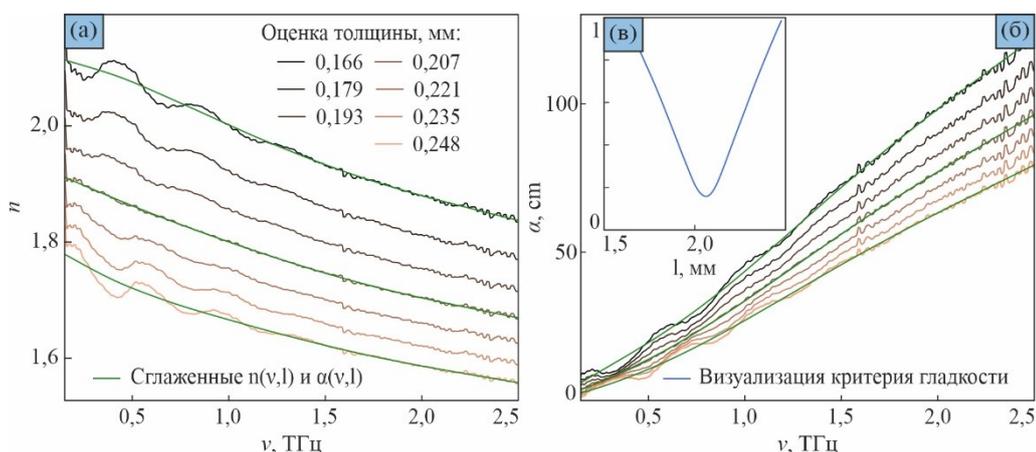


Рис. 2.11. Оценка истинной толщины образца с помощью предложенного метода: (а), (б) – оптические характеристики образца, восстановленные при различных значениях толщины; (в) – иллюстрация поиска истинной толщины при помощи критерия гладкости

Проведение спектроскопии по отраженному от образца излучению сопровождается дополнительными источниками погрешностей восстановления диэлектрического отклика. Рассмотрим погрешности, возникающие в результате нестабильного пространственного положения опорного диэлектрического окна [14], которое может быть связано как с линейной трансляцией вдоль оптической оси, так и с малыми угловыми отклонениями от нормального положения. Для линейных трансляций положительным считалось смещение опорного окна в сторону спектрометра. При моделировании трансляции окна следующее искажение вносится в сигнал образца

$$E'_s(t) = E_s(t + \Delta t), \quad (2.37)$$

где $\Delta t = 2\Delta x/c$ – смещение сигнала на временной оси, Δx – смещение опорного окна. Результаты этого моделирования приведены на Рис. 2.12.

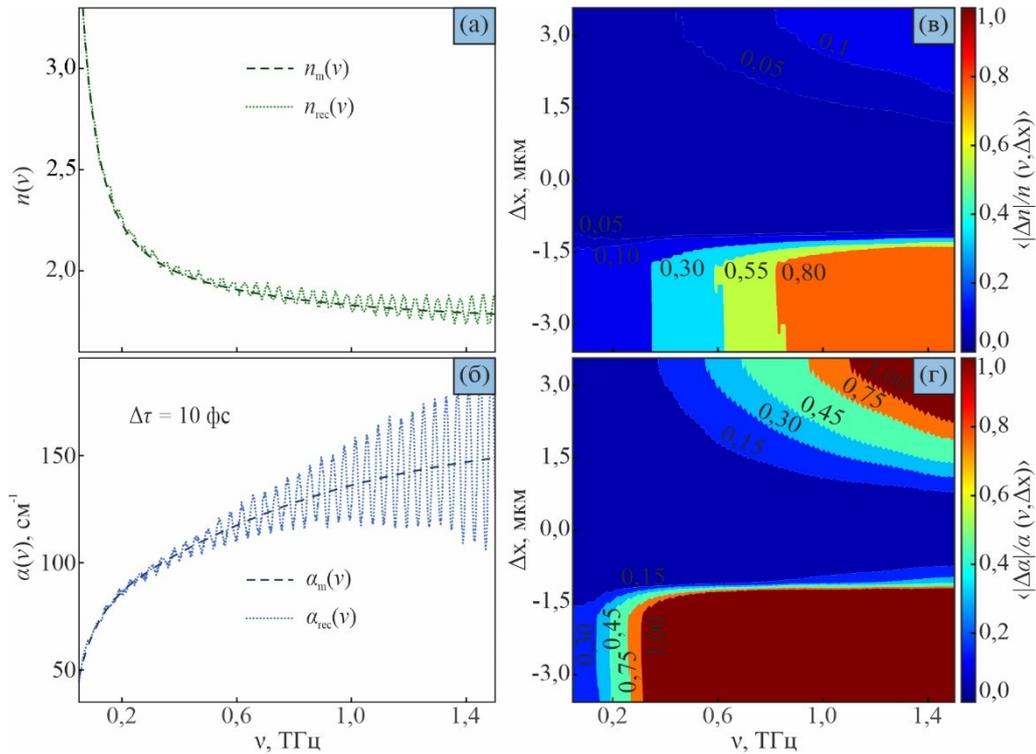


Рис. 2.12. Точность восстановления оптических характеристик при проведении измерений по отраженному от образца излучению в зависимости от трансляций опорного окна: (а), (б) – результат восстановления оптических характеристик образца при отклонении окна на +1,5 мкм (или смещении пика сигнала образца на 10 фс); (в), (г) – спектральная плотность модуля относительной ошибки восстановления оптических характеристик образца при различных трансляциях опорного окна (реализовано усреднение по движущемуся окну)

При получении спектральной плотности модуля относительной ошибки восстановления оптических характеристик образца при различных трансляциях опорного окна результаты моделирования были дополнительно обработаны: выполнено усреднение по движущемуся окну, размер которого превышает несколько периодов наблюдаемых при восстановлении осцилляций оптических характеристик относительно исходной модели.

Погрешность восстановления оптических характеристик асимметрична относительно положительных и отрицательных трансляций. Устойчивость восстановления резко утрачивается при удалении опорного окна от спектрометра,

причем смещение даже на 1,5 мкм является критическим. Приближение опорного окна к спектрометру сопровождается более медленным ростом погрешности восстановления характеристик. Также необходимо отметить спектральную неоднородность устойчивости восстановления, потеря которой на высоких частотах происходит значительно быстрее, чем на низких.

Поскольку даже малые трансляции (более 1 мкм) приводят к существенным искажениям при восстановлении оптических характеристик, при обработке экспериментальных данных спектроскопии по отраженному от образца излучению предложен алгоритм коррекции сигналов. Он основан на идентичности формы первого импульса, отраженного от внешней границы опорного окна для всех сигналов спектрометра. Ограничим рассматриваемые части сигнала полным первым импульсом отражения. Используя субпиксельную интерполяцию исходных сигналов на более частую временную сетку и выбирая в качестве эталона один из них, при помощи корреляционной обработки будут выявлены относительные фазовые смещения сигналов на временной оси, соответствующие трансляциям опорного окна.

Малые повороты опорного окна относительно нормального падения ТГц излучения приводят как к искажению модели формирования передаточной функции, так и к изменению оптического пути в опорном окне. При малых угловых отклонениях ($\theta < 5^\circ$) изменения в коэффициентах отражения и пропускания излучения пренебрежимо малы, что позволяет сохранить модель теоретической передаточной функции постоянной. Однако, изменение оптического пути в опорном окне, а значит, и его эффективной толщины, приводит к появлению дополнительных погрешностей восстановления оптических характеристик. С помощью математического моделирования с варьированием толщины опорного окна при решении обратной задачи, $l_{\text{rec}} = l_m + \delta_l$, получены оценки возникающих погрешностей. Отклонение толщины опорного окна прямо связано с его угловым отклонением от нормального положения,

$$\delta_l = l_m \left(\frac{1}{\cos(\varphi)} - 1 \right), \quad (2.38)$$

где φ – угол преломления, связанный с исходным отклонением θ через закон Снеллиуса. Результаты моделирования (Рис. 2.13) выявляют устойчивое восстановление

диэлектрического отклика во всем спектральном диапазоне при угловых отклонениях до $\theta \sim 2 \dots 3^\circ$ ($\delta_l \sim 0,8 \dots 1,5$ мкм). При получении спектральной плотности модуля относительной ошибки восстановления оптических характеристик образца выполнено усреднение по движущемуся окну, размер которого превышает несколько периодов наблюдаемых при восстановлении осцилляций оптических характеристик относительно исходной модели.

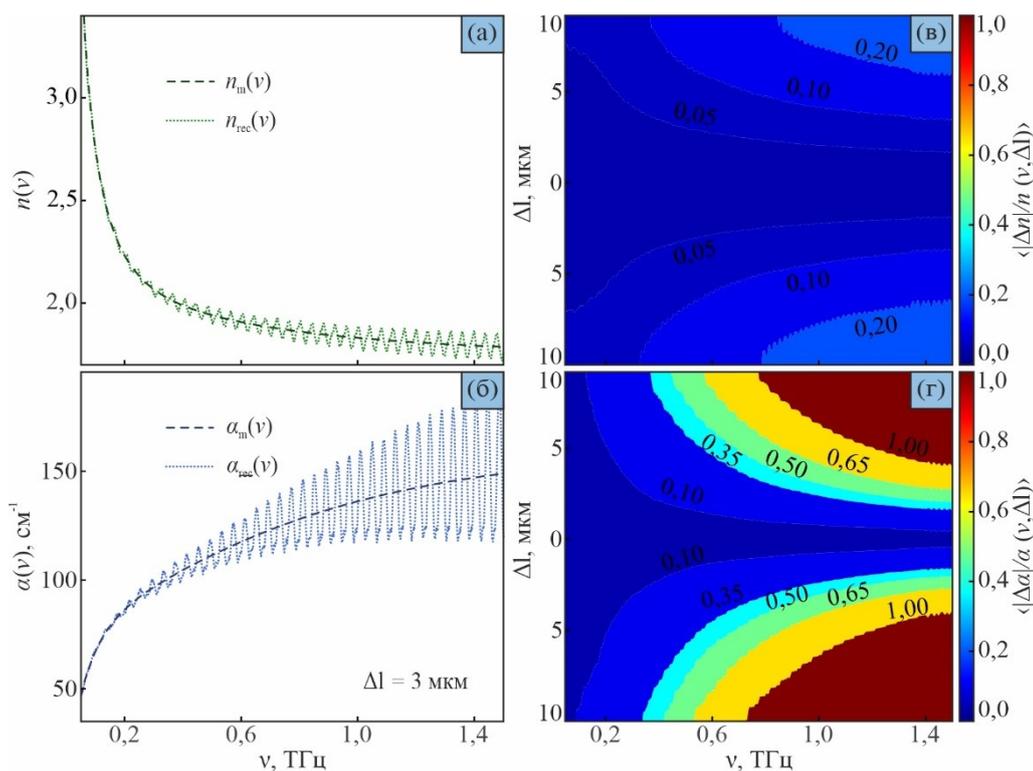


Рис. 2.13. Точность восстановления оптических характеристик для спектроскопии по отраженному от образца излучению в зависимости от угловых отклонений опорного окна: (а), (б) – результат восстановления оптических характеристик образца при угловом отклонении $\theta \sim 4,5^\circ$ в сравнении с исходной моделью; (в), (г) – спектральная плотность модуля относительной ошибки восстановления оптических характеристик образца при различных угловых отклонениях (реализовано усреднение по движущемуся окну)

2.6. Выводы по второй главе

Рассмотрены основные характеристики ТГц импульсного спектрометра: рабочий спектральный диапазон, спектральное разрешение, динамический диапазон и отношение сигнала к шуму во временном и частотном пространствах. Получены характерные значения этих параметров. Показана необходимость предварительной обработки сигналов спектрометра, рассмотрены методы ее реализации [22]. Сформированы рекомендации по выбору оконной фильтрации для предварительной обработки сигналов.

Выявлен подход к построению физико-математических моделей для описания сигналов спектрометра при распространении излучения в многослойных образцах. Разработаны методы восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образцов на основе обработки сигналов ТГц импульсного спектрометра для различных геометрий проведения измерений [6,25].

В заключении главы путем численного моделирования исследована устойчивость восстановления диэлектрических характеристик с помощью предложенных методов по отношению к различным негативным факторам. Результаты моделирования выявляют спектрально-неоднородный характер погрешности восстановления характеристик [11,14]. Предложен метод численного уточнения толщины исследуемых образцов [15] с введением критерия гладкости.

ГЛАВА 3. Исследование ТГц диэлектрических свойств конденсированных сред различной природы

Третья глава диссертации связана с измерением комплексной диэлектрической проницаемости жидкостей и твердых тел при помощи разработанных методов ТГц импульсной спектроскопии. В первом разделе приведены технические характеристики и принципиальные схемы используемых спектрометров. Во втором разделе описана оснастка лабораторных установок для различных геометрий эксперимента. Наконец, в третьем разделе приведены результаты измерений, проведенных для различных жидкостей, биотканей и аморфных кристаллов. В завершении сформулированы основные выводы по главе.

3.1. Экспериментальные установки, реализующие принципы ТГц импульсной спектроскопии

В диссертации для ТГц импульсной спектроскопии использовались как оригинальные лабораторные установки, так и коммерческие инструменты. Все спектрометры построены по двум принципиальным схемам (Рис. 3.1). В оригинальных спектрометрах для генерации и детектирования использованы ТГц фотопроводящие антенны (ФПА) на основе низкотемпературного арсенида галлия (LT-GaAs). В коммерческих спектрометрах реализовано балансное фотодетектирование с использованием электрооптического кристалла ZnTe (Рис. 3.1 (б)).

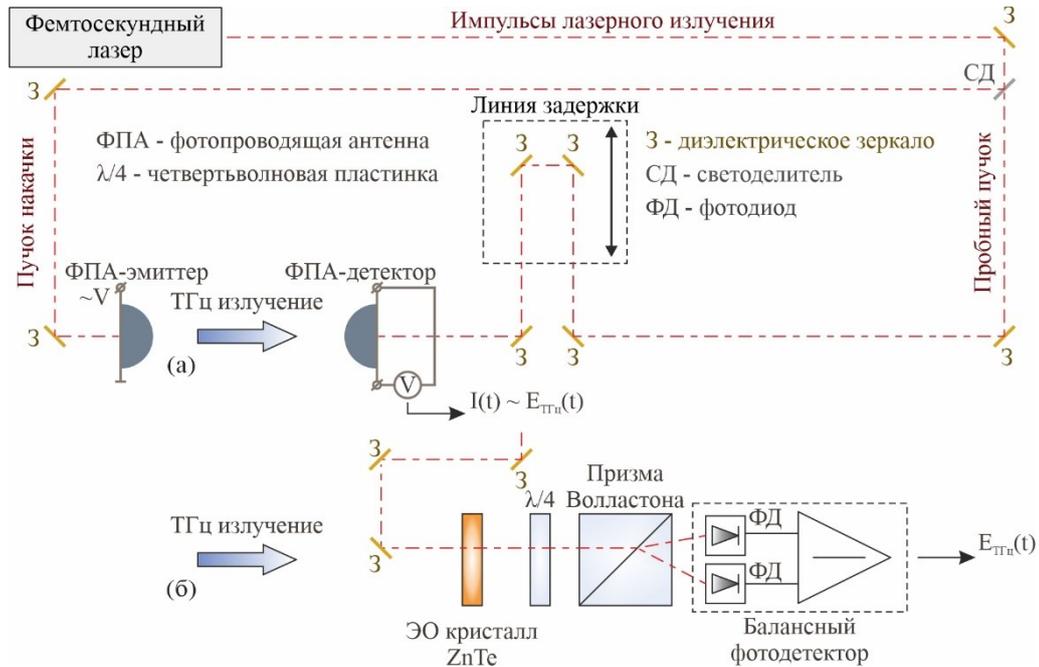


Рис. 3.1. Принципиальные схемы ТГц импульсных спектрометров: (а) – лабораторный спектрометр; (б) – коммерческий спектрометр

Принцип работы отмеченных установок подробно рассмотрен в главе 1. Опишем их технические характеристики (Таблица 1).

Таблица 1.

Технические параметры используемых в спектрометрах фемтосекундных лазеров

| | Длина волны генерируемого излучения | Частота следования импульсов | Средняя мощность в импульсе |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| TOptica FemtoFerb 780 | 780 ± 5 нм | 100 ± 5 МГц | 70 мВт |
| IMRA Femtolite Ultra AX-20 | 780 ± 5 нм | 50 ± 5 МГц | > 20 мВт |

В лабораторных установках для возбуждения импульсов ТГц излучения в антенне используется фемтосекундный волоконный лазер TOptica FemtoFerb 780 с центральной

длиной волны излучения 780 ± 5 нм, шириной импульса менее 100 фс со средней мощностью около 60 мВт и частотой следования импульсов 100 ± 5 МГц. В коммерческих спектрометрах для этой цели задействован фемтосекундный лазер IMRA Femtolite Ultra AX-20, длина волны излучения которого – 780 ± 5 нм, частота следования импульсов – 50 ± 5 МГц и средняя мощность в импульсе – не менее 20 мВт. Технические характеристики лазеров приведены в таблице 1. Длительность возбуждаемых в антенне импульсов ТГц излучения составляет порядка 0,3-0,5 пс.

Лабораторные спектрометры собраны и съюстированы для выполнения экспериментальных исследований в МГТУ им. Н.Э. Баумана, ИОФ РАН, Институте внеземной физики общества Макса Планка (МРЕ). Работа с коммерческими спектрометрами ZOmega MiniZ и ZOmega MicroZ проводилась в Лаборатории терагерцовых технологий НОЦ «Фотоника и ИК-техника» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Технические характеристики этих установок представлены в Таблице 2.

Таблица 2.

Технические характеристики ТГц импульсных спектрометров, использованных при проведении экспериментальных исследований

| Лабораторная база | ФС лазер | Детектор | Рабочий спектральный диапазон, ТГц | Диапазон перемещения линии задержки, пс | Максимальное спектральное разрешение, ГГц | $DD_{v,max}$, дБ |
|-------------------|---------------|-----------------|------------------------------------|---|---|-------------------|
| МГТУ | FemtoFErb 780 | ФПА, LT-GaAs | 0.1-4 | 650 | 2 | 75 |
| ИОФ | FemtoFErb 780 | ФПА, LT-GaAs | 0.1-4 | 350 | 3 | 100 |

Таблица 2 (продолжение).

| | | | | | | |
|------------------|----------------------------------|-----------------|-------|-----|---|----|
| MPE | FemtoFerb 780 | ФПА, LT-GaAs | 0.1-4 | 650 | 2 | 75 |
| МГТУ (MiniZ) | IMRA Femtolute Ultra AX-20 | ЭО, ZnTe | 0.1-3 | 300 | 4 | 60 |
| МГТУ (MicroZ) | IMRA Femtolute Ultra AX-20 | ЭО, ZnTe | 0.1-3 | 115 | 9 | 55 |

Диаметр пучка ТГц излучения достигает 22 мм при использовании коллимирующей оптической системы, для фокусируемого пучка на 1,0 ТГц диаметр составляет около 0,5 мм. При расчете предельного разрешения вычисляется диаметр диска Эйри или центрального дифракционного пятна, в котором заключено порядка 85% от всей энергии пучка. Достигнутые разрешения составляли от 0,5 мм до 3,0 мм в зависимости от использованной оптики.

3.2. Разработка оснастки для проведения спектроскопии

ТГц импульсная спектроскопия конденсированных сред сопряжена с разработкой оснастки, различной для геометрий измерений, рассмотренных в главе 2 (Рис. 2.4). Исследование однослойных образцов [2,3,5–7,10,11,18,19] не требует значительной доработки экспериментального стенда. Для спектроскопии жидких образцов разработаны две кюветы [4,8,15,16,266], в которых исследуемый слой жидкости выбранной толщины помещается между окон кюветы. Спектроскопия лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов [13,267] стала возможна при комплексном дооснащении экспериментальной установки криостатом, оборудованием для получения образцов из газовой фазы, датчиками давления и температуры, газоотводной системой. Для исследования биологических тканей по отраженному

излучению разработаны приставки к коммерческому [14,23,24] и лабораторному [1,12,17,21,268] спектрометрам с оптическим контролем положения образца.

Для спектроскопии жидкостей [4,8,15,16,266] разработаны две кюветы, реализующие рассмотренную в главе 2 (разделы 2.3, 2.4; Рис. 2.4 (б)) геометрию измерений. Кроме приведенных к ним ранее требований, необходимо обеспечить проведение спектроскопии при существенном разрежении (вплоть до 10^{-3} мбар).

Первая из разработанных кювет является заливной. В корпус кюветы вклеено основное окно, на которое помещается исследуемый слой жидкости. Его толщина контролируется набором полиэтиленовых прокладок. Полученная заготовка накрывается сверху эквивалентным окном. Крышка кюветы в сборе стягивается винтами с корпусом, при этом используется резиновая прокладка (Рис. 3.3).

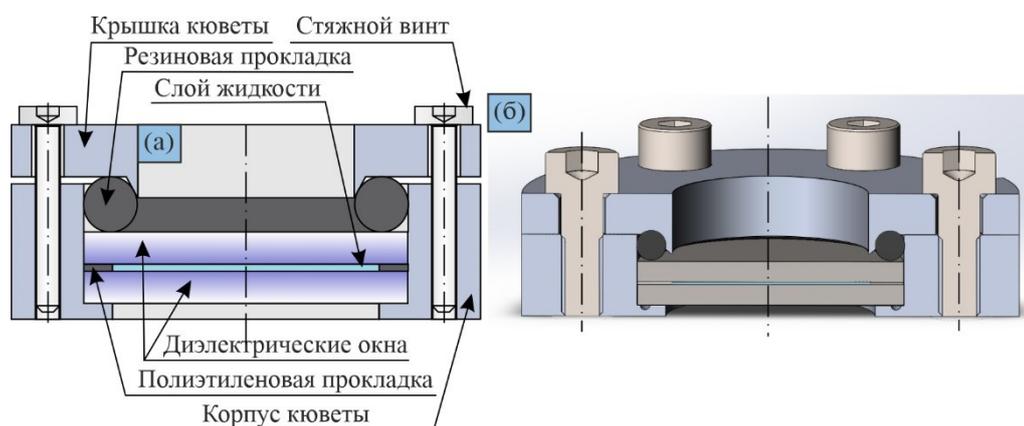


Рис. 3.3. Заливная кювета для спектроскопии жидкостей: (а) – схема кюветы в сборе; (б) – объемная модель кюветы в сборе

Диэлектрические окна в кювете выполнены из высокорезистивного кремния (High resistivity float-zone silicon, HRFZ-Si) толщины 2 мм. Выбор материала и толщины окон обусловлен возможностью достижения существенной временной задержки между импульсами-спутниками ТГц излучения в окнах за счет высокого показателя преломления кремния ($n_{Si} \approx 3,416$). Более того, у HRFZ-Si низкие потери и дисперсия оптических свойств в ТГц диапазоне; оптические свойства практически не зависят от температуры. Из-за высокого значения n_{Si} френелевские потери достаточно

существенны, однако они не мешают проведению спектроскопии и оценке диэлектрических свойств образца. Конструкция кюветы герметична, что позволяет работать в разреженной атмосфере. Основным недостатком кюветы является грубая оценка толщины образца, что связано с необходимостью механического вытеснения излишков жидкости при сборке кюветы для эксперимента. Во многих случаях эта проблема разрешима благодаря использованию численных методов (раздел 2.5).

С целью физического устранения выявленного недостатка была разработана кювета прокачного типа (Рис. 3.4). В ней слой жидкости помещается в уже собранную кювету, а контроль его толщины обеспечивается набором жестких латунных вставок толщиной 100, 200, 300, 500 или 800 мкм. Заливные отверстия герметично закрываются пластиковыми винтами с кольцевыми резиновыми прокладками. При использовании такой кюветы существенно повышается точность априорного определения толщины исследуемого слоя жидкости. Тем не менее, из-за сложной конструкции в данной кювете чаще регистрируется протечка жидкости при работе в разреженной атмосфере. Иногда тонкие слои вязких жидкостей не формируют однородных пленок, поскольку сильное поверхностное натяжение в условиях малого объема приводит к появлению газовых включений.

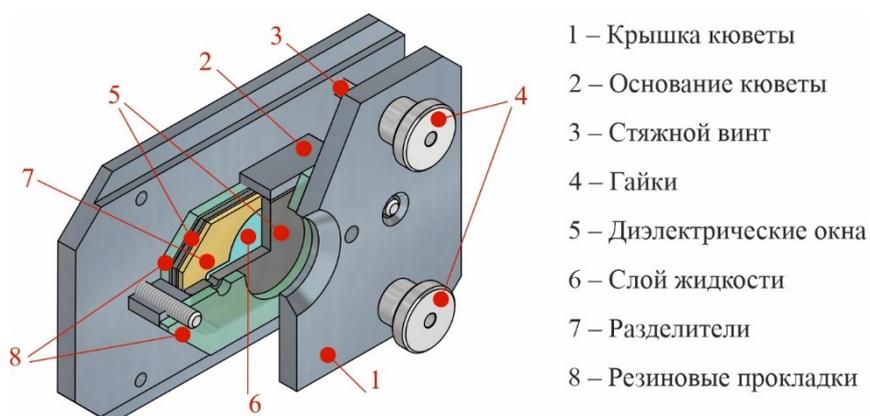


Рис. 3.4. Схема прокачной кюветы для спектроскопии жидкостей

В ходе экспериментальных работ использовались обе кюветы в зависимости от исследуемых жидкостей. После проведения спектроскопии кювета промывалась в ультразвуковой ванне с деионизированной водой для очистки.

Разработана оснастка для проведения ТГц импульсной спектроскопии лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов [13]. Она включает криостат, оборудование для осаждения образцов из газовой фазы, форвакуумный и турбомолекулярный насосы, датчики давления и температуры. Получение, термообработка и термостабилизация образцов льда при криогенных температурах осуществляются в импульсной гелиевой криосистеме замкнутого цикла ARS 4K DE210SF-GMX-1SS. Для минимизации вибраций образца на нанометровом масштабе криостат оснащен виброразвязкой, что приводит к уменьшению уровня шумов в ТГц сигналах. Криосистема позволяет выращивать льды при температуре от 4,2 К и поддерживать ее с точностью 0,1 К. Камера криостата оснащена окнами из HRFZ-Si для проведения оптических измерений диаметром 15 см и толщинами 2 и 3 см. Подложка для образца выполнена из HRFZ-Si диаметром 15 см и толщиной 1 см. Выбор кремния в качестве материала для окон обусловлен незначительной зависимостью его ТГц диэлектрических характеристик от температуры [269,270].

До начала подачи вещества в газовой фазе в камере криостата обеспечивается существенное разрежение, что позволяет гарантировать чистоту получаемых образцов. Для этих целей последовательно используются форвакуумный и турбомолекулярный насосы, что приводит к остаточному давлению в камере порядка 10^{-7} мбар. Рост образцов на подложке сопровождается осаждением вещества в газовой фазе на всех холодных поверхностях внутри камеры криостата. Для получения однородных по толщине слоев льда, газовая стальная трубка диаметром 6 мм, по которой подается вещество в камеру криостата, находится на максимальном удалении (порядка 7 см) от подложки и оптических окон. Рост льда происходит в перенасыщенной газом камере (регистрируемое давление достигает 10^{-2} мбар). В этом случае реализуется равновероятное нахождение молекул с любыми направлениями движения, скорости которых примерно одинаковы по модулю, что обеспечивает однородность образцов. Подача вещества регулируется прецизионным дозатором. После подачи заданного количества газа входной поток вещества перекрывается, и остатки газовой фазы удаляются через выходную трубку с достижением базовых значений разрежения

порядка 10^{-7} мбар. В этих условиях происходит регистрация спектроскопических данных. Серия экспериментов завершается нагревом камеры криостата и последующей вакуумизацией, что приводит к ее очистке. Схема рабочей камеры криостата, помещенной в пучок ТГц излучения, показана на Рис. 3.5.

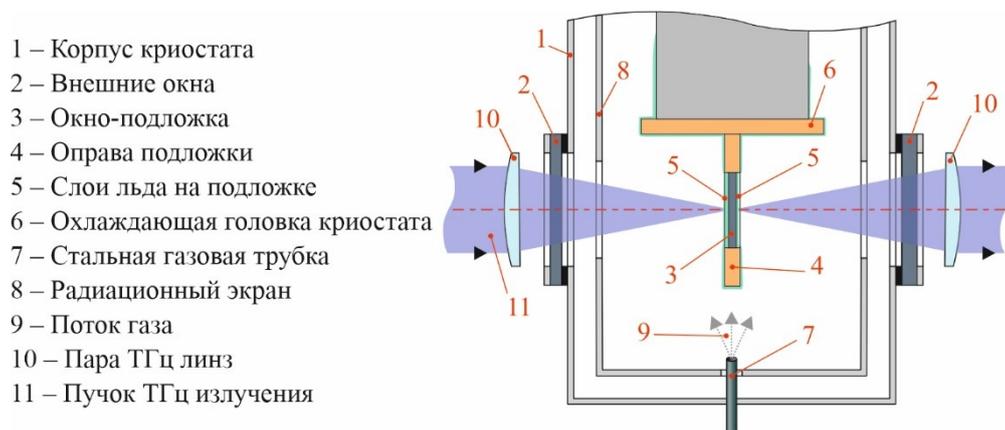


Рис. 3.5. Схема рабочей камеры криосистемы замкнутого цикла для спектроскопии лабораторных аналогов льдов межзвездного и околозвездного пространства

Набор калиброванных температурных датчиков и нагревательных элементов позволяет контролировать температуру образца с точностью до 0,01 К в диапазоне от 5 до 300 К. Криосистема размещена на моторизированном основании, которое позволяет осуществить латеральную юстировку криостата относительно оптического тракта спектрометра в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Так обеспечивается наилучшее положение образца относительно пучка ТГц излучения, более того, возможность смещения криостата в различных направлениях используется для визуализации и исследования качества и однородности поверхности образцов. Использование сфокусированного пучка ТГц излучения позволяет избежать виньетирования и дифракции на металлических деталях камеры криостата. Рабочий спектральный диапазон экспериментальной установки – от 0,3 до 2,0 ТГц, что связано с появлением френелевских потерь и дифракционным пределом разрешения в низкочастотной области. При наличии особенностей диэлектрического отклика исследуемых образцов льда восстановление может быть осуществимо и в более ограниченном спектральном диапазоне. Оптическая часть ТГц импульсного

спектрометра дополнена азотной продувкой и датчиком влажности, обеспечивающим точность показаний 10^{-3} %, что позволяет минимизировать влияние флуктуаций атмосферной влажности на результаты измерений. Также при проведении цикла экспериментальных работ был использован ИК-фурье спектрометр Bruker IFS 125HR. С его помощью была произведена верификация данных о толщинах исследуемых образцов.

Лабораторный спектрометр был оснащен приставкой для проведения спектроскопии биотканей *in vitro* [1,12,17,21,268] (Рис. 3.6). Фокусировка излучения на внешней поверхности опорного окна реализована с помощью пары внеосевых параболических зеркал. Окно выполнено из высокоомного кристаллического кварца, прозрачного в ТГц и оптическом диапазонах спектра и обладающего малой дисперсией при $n_{SiO_2} \approx 2,15$. Светодиодная подсветка и видеочамера оптического диапазона необходимы для корректного позиционирования образцов в каустике ТГц пучка, а также для получения изображения в оптическом диапазоне.

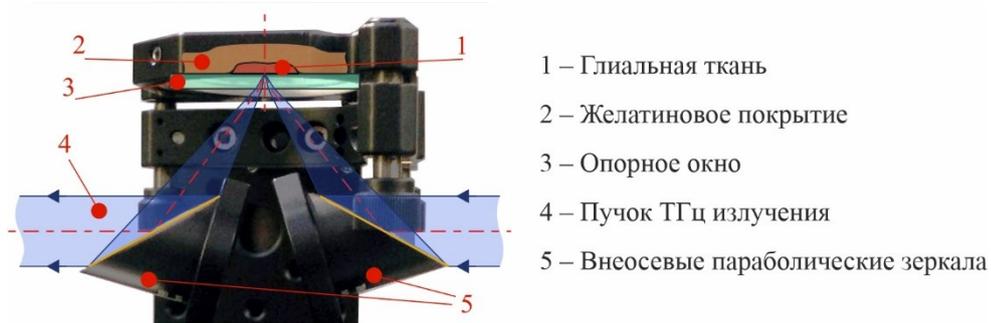


Рис. 3.6. Фотография приставки к лабораторному спектрометру для исследования биотканей *in vitro*

С учетом особенностей оптической схемы такая приставка позволяет проводить измерения с пространственным разрешением $\sim 1,14\lambda$. Для получения этой оценки был выбран радиус диска Эйри каустики ТГц пучка, $r = (1,22\lambda/Dn_{SiO_2})F$. При расчете использованы значения диаметра параболических зеркал и их фокусное расстояние ($F = 50$ мм, $D = 25$ мм). Приставка к лабораторному спектрометру использована для исследования тканей мозга в норме и при патологии *ex vivo*, состояние которых должно

быть максимально приближено к исходному на момент резекции. Для достижения этого условия применена желатиновая фиксация [271]. Выбор этого метода обусловлен необходимостью долгое время поддерживать уровень гидратации иссеченных тканей, что не могут обеспечить другие способы сохранения, такие как парафинизация [272,273] и фиксация в формалине [274]. Согласно литературным данным [1,8,9], содержание тканевой воды является одним из основных эндогенных маркеров ТГц диагностики.

3.3. Апробация разработанных методов

Разработанные методы ТГц импульсной спектроскопии были применены для проведения измерений комплексной диэлектрической проницаемости следующих жидкостей, биотканей и твердых конденсированных веществ:

- нанопористого SiO_2 на базе искусственных опалов как перспективного материала ТГц оптики;
- ряда гиперосмотических агентов для иммерсионного оптического просветления биотканей в ТГц диапазоне;
- лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов;
- биотканей, представленных в настоящей работе здоровыми и злокачественными опухолями головного мозга человека.

3.3.1. ТГц импульсная спектроскопия нанопористого SiO_2 на базе опаловых матриц

В настоящее время ТГц технологии продолжают активно развиваться, в том числе, сохраняется необходимость разработки новых материалов ТГц оптики, технологий их получения и обработки [275–281]. Существует ограниченное число кристаллических сред и полимеров, пригодных для применения в ТГц технике. Их основные свойства – малая дисперсия оптических характеристик и высокая прозрачность [102,282,283].

Среди полимеров используются полиэтилен низкой и высокой плотности, политетрафлуороэтилен (тефлон), полиметилпентен, полиэтилентерефталат (майлар или лавсан), циклоолефин (Zeonor) [282,284,293,285–292]. HRFZ-Si, кристаллический

кварц, сапфир и другие кристаллы служат основой для ТГц оптических элементов [102,166,294–296]. У существующих материалов много недостатков, в том числе ограниченный набор диэлектрических характеристик, анизотропия, трудности обработки при получении заданных геометрий элементов.

Использование композиционных материалов позволяет устранить эти недостатки [10,297,306–308,298–305], поскольку за счет изменения химического состава, фазы или структурных параметров возможна управляемая перестройка диэлектрического отклика. Среди существующих материалов необходимо упомянуть полимерные порошки, пористый вспененный шелк, кремнеземные аэрогели и стекла, массивы периодически расположенных проводников в свободном пространстве и диэлектрических матрицах. Многие из этих разработок имеют ограниченное применение на практике, что побуждает продолжать поиски перспективных решений.

Одними из возможных кандидатов в новые материалы ТГц оптики являются искусственные опалы [309–311], при механической обработке которых могут быть получены большинство оптических элементов. Разработанные методы ТГц импульсной спектроскопии использовались для анализа диэлектрического отклика опалов, синтезированных путем седиментации коллоидной суспензии глобул SiO_2 диаметром 300 нм с последующим отжигом при температурах от 200 до 1500°C. Выбранный диаметр глобул на три порядка меньше, чем длины волн ТГц диапазона, что позволяет считать рассеяние ТГц излучения Рэлеевским и использовать эффективную теорию среды. Для спектроскопии подготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластин толщины 1 мм и площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ для каждой температуры отжига. Монодисперсные глобулы SiO_2 при осаждении образуют гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), схема которой приведена на Рис. 3.7 наряду с результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) отдельных кристаллических плоскостей.

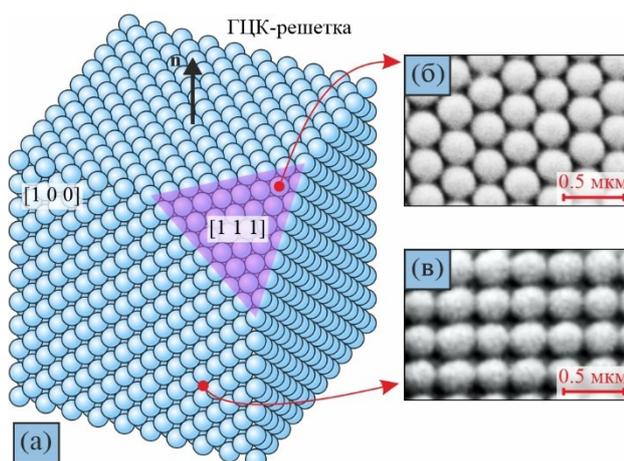


Рис. 3.7. Схема опала из глобул SiO_2 : (а) – ГЦК-решетка; (б), (в) – СЭМ-изображения кристаллографических плоскостей $[100]$ и $[111]$

При получении набора образцов использованы два типа исходных глобул SiO_2 различной пористости (Рис. 3.8):

– выращенных модифицированным методом Штобера-Финка-Бона [312,313] с гладкой и закрытой внешней поверхностью;

– полученных с использованием повторного роста первичных частиц SiO_2 в водном растворе с использованием гетерогенного гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии L-аргинина в качестве катализатора [314].

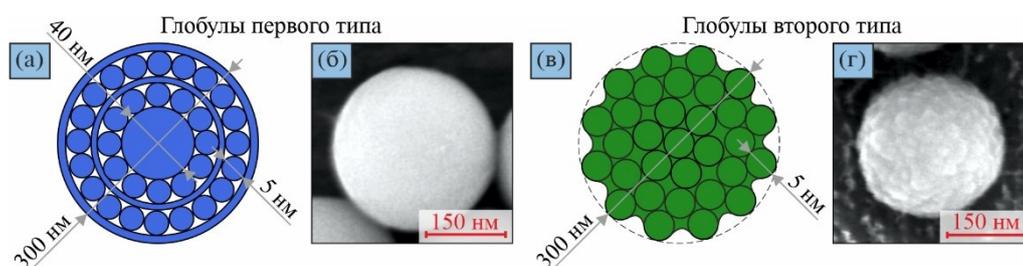


Рис. 3.8. Типы глобул искусственных опалов, исследованных в работе: (а), (б) – схема и СЭМ-изображение глобул первого типа, (в), (г) – схема и СЭМ-изображение глобул второго типа

Структурные свойства полученных образцов изучены на рентгеновском дифрактометре и СЭМ в зависимости от температуры отжига. Наиболее существенные

различия структуры и плотности выявлены для образцов, отожженных при температурах от 900 до 1200°C (Рис. 3.9).

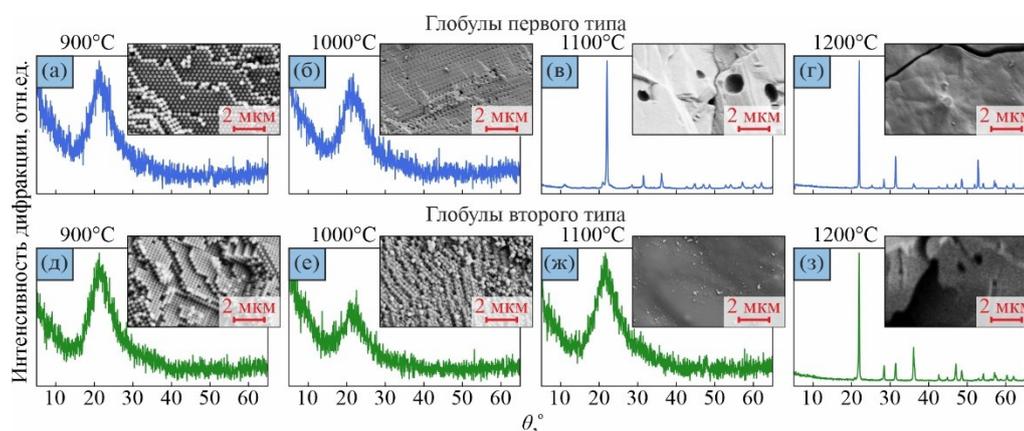


Рис. 3.9. Изменение структурных свойств нанопористого SiO_2 при повышении температуры отжига, выявленное с помощью дифрактометрии и дополненное СЭМ-изображениями: (а)-(г) для глобул первого типа; (д)-(з) для глобул второго типа

Результаты дифрактометрии позволяют сделать вывод о фазовом переходе в образцах при достижении определенной температуры отжига от аморфного состояния глобул SiO_2 (Рис. 3.9 (а), (б), (д), (е), (ж)) до состояния кристобалита (Рис. 3.9 (в), (г), (з)). На СЭМ-изображениях при этом переходе ГЦК-решетка искусственного опала (Рис. 3.9 (а), (е)) изменяется: исчезают пустоты между глобулами на поверхности образца (Рис. 3.9 (б), (в), (е), (ж)). Есть незначительные отличия в температуре наблюдаемого фазового перехода для разных типов глобул, что может быть связано с различной пористостью, поверхностной энергией и внутренней структурой наночастиц.

Зависимость фазового состояния и структуры опала от температуры отжига позволяет управлять эффективным диэлектрическим откликом материала в ТГц диапазоне, о чем свидетельствует Рис. 3.10. Оптические характеристики представлены с учетом усреднения по выборке из 2-4 образцов каждого типа с доверительным интервалом $\pm 3\sigma$, где σ – стандартное отклонение. С повышением температур отжига показатель преломления всех исследованных образцов растет от 1,65 до 1,95, тогда как

поглощение падает от 10 до 1 см^{-1} . Характер изменений для образцов из глобул первого и второго типа различен.

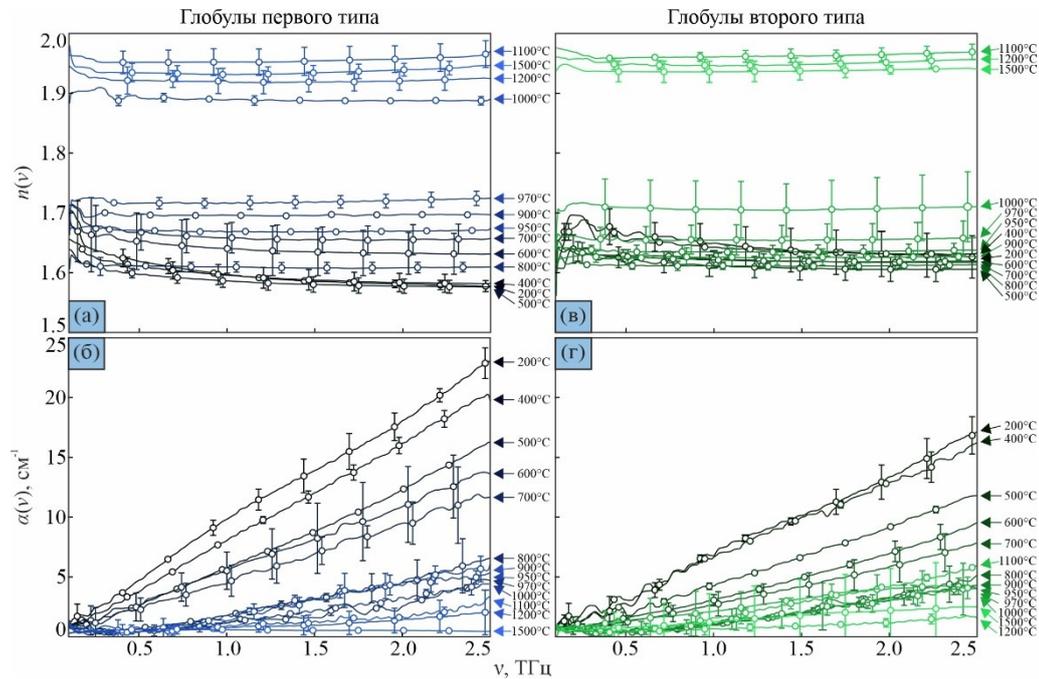


Рис. 3.10. ТГц оптические характеристики нанопористых опалов из глобул SiO_2 , отожженные при разных температурах: (а), (б) – для глобул первого типа; (в), (г) – для глобул второго типа. Маркерами показаны средние значения и погрешности восстановления характеристик

Для образцов, отожженных при температурах ниже 800°C , характерна малая дисперсия групповой скорости на низких частотах. Эта особенность может быть отнесена к отклику связанной воды в объеме глобул [10,315]. Небольшая дисперсия групповой скорости на высоких частотах, наблюдаемая для образцов при температурах $> 1000^\circ\text{C}$, может быть ассоциирована с ИК-возбуждениями кристаллической фазы SiO_2 [316,317].

Изученные образцы обладают двумя уровнями пористости [310]. Во-первых, существуют поры в глобулах SiO_2 , отличающиеся для разных типов, спекание которых происходит при температурах отжига около 900°C . Во-вторых, около 30% объема опаловой матрицы представляют собой пустоты между глобул, которые спекаются при температурах выше $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Перестройка оптических характеристик образца

прямо связана с изменением пористости P . Для подтверждения этого утверждения пористость образцов измерена независимо по методу гидростатического взвешивания [318]. При погружении поры между глобулами напитываются водой. Если не учитывать вклад закрытых пор (которые составляют всего 1-2% от общего количества), то их доля в опале

$$P = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2}, \quad (3.1)$$

где m_0 , m_1 и m_2 – массы сухого образца, образца, пропитанного водой и взвешенного в воздухе и образца, пропитанного водой и взвешенного в воде, соответственно. На Рис. 3.11 показана взаимосвязь оптических характеристик образцов на частоте 1,0 ТГц и их пористости в зависимости от температуры отжига. С ростом температуры отжига, пористость всех образцов уменьшается с ~40 до 0 % при незначительных различиях, связанных с типом глобул образца. Для глобул первого типа максимальная пористость составляет ~41%, в которых ~30% – межглобулярная пористость и ~11% – внутриглобулярная. Для глобул второго типа максимальная пористость ~36% при ~6% внутриглобулярной пористости. Спекание межглобулярных пор определяет кривую пористости при температурах отжига 200–800°C, что приводит к повышению показателя преломления опалов. Резкое снижение пористости при температурах отжига 800–1100°C связано со спеканием внутриглобулярных пор и является причиной наиболее значительного роста показателя преломления. Резкое снижение поглощения в образцах при температурах около 800–900°C может быть связано с испарением остаточной связанной воды из межглобулярных пор, тогда как небольшой рост поглощения при дальнейшем повышении температуры отжига может быть ассоциирован с ИК-возбуждениями кристаллической фазы SiO₂ [316,317].

Для установления связи между пористостью и ТГц диэлектрическим откликом образцов была использована модель Бруггемана [2,19,172,173,315]. Опал рассмотрен как смесь наиболее плотного состояния нанопористого SiO₂, – кристобалита при температуре отжига 1500°C, – и пустых пор (свободное пространство). С учетом известной пористости $P(T)$ и диэлектрического отклика кристобалита $\tilde{\epsilon}_{SiO_2} = \tilde{n}_{SiO_2}^2$, модель Бруггемана имеет вид

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{SiO_2} - \tilde{\epsilon}(T)}{\tilde{\epsilon}_{SiO_2} + 2\tilde{\epsilon}(T)} (1 - P(T)) + \frac{1 - \tilde{\epsilon}(T)}{1 + 2\tilde{\epsilon}(T)} P(T) = 0, \quad (3.2)$$

где зависимость комплексной диэлектрической проницаемости опала от температуры отжига $\tilde{\epsilon}(T) = \tilde{n}^2(T)$ должна соответствовать данным, полученным при спектроскопии.

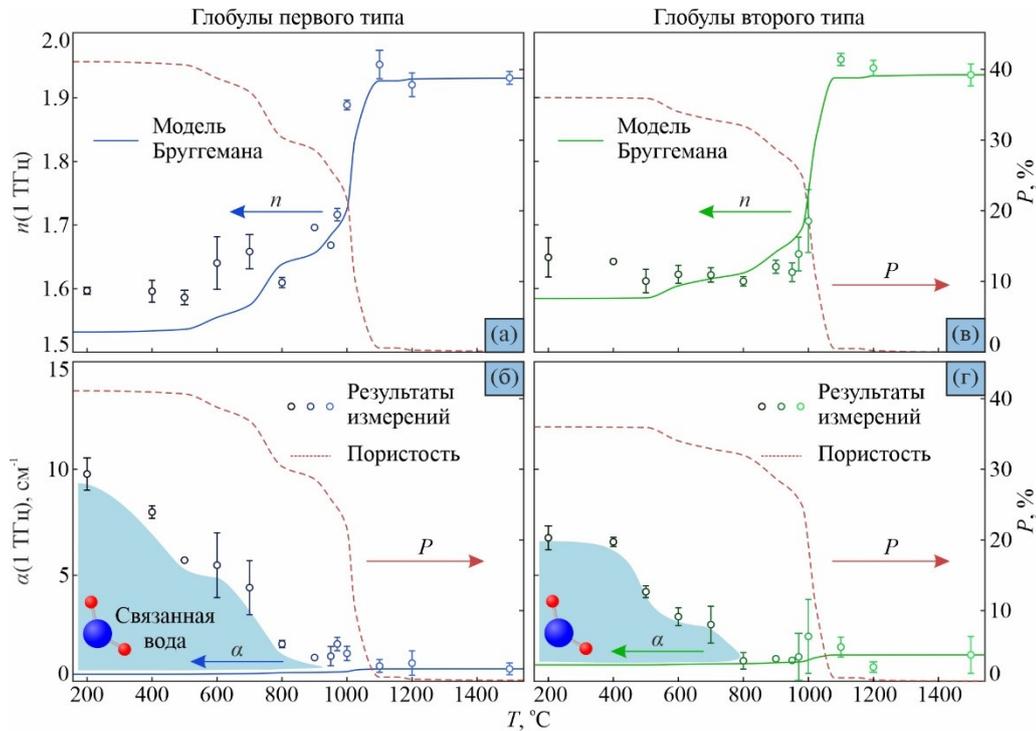


Рис. 3.11. ТГц оптические характеристики нанопористых искусственных опалов из глобул SiO_2 , отожженные при разных температурах: (а), (б) – для глобул первого типа; (в), (г) – для глобул второго типа. Маркерами показаны средние значения и погрешности восстановления характеристик ($\pm 3\sigma$)

На Рис. 3.11 сплошными линиями показаны приближения $n(T)$, $\alpha(T)$ на частоте 1,0 ТГц, полученные согласно модели Бруггемана, тогда как данные экспериментальных измерений представлены дискретными наборами значений с соответствующими погрешностями. При высоких температурах отжига ($> 800^\circ C$) восстановленные значения и теоретически предсказанные кривые имеют очень высокую сходимость. При этом расхождения для образцов с низкотемпературным отжигом, наиболее сильно проявляющиеся для значений коэффициента поглощения, могут быть ассоциированы с присутствием связанной воды в порах глобул SiO_2 .

Внесение поправок в модель Бруггемана, которые могли бы учесть наличие связанной воды, является сложной задачей, решение которой зависит от большого числа факторов [315,319–321]. В модели не учитывается структурный фазовый переход в нанопористом SiO_2 , что ограничивает ее применение рассматриваемым спектральным диапазоном и может являться дополнительной причиной выявления несоответствий между экспериментальными и теоретическими данными.

Полученные результаты позволяют говорить о возможности с высокой точностью получить требуемый диэлектрический отклик искусственного опала на основе нанопористого SiO_2 путем регулирования температуры отжига, а следовательно и пористости материала. Отметим, что низкотемпературный отжиг исследованных образцов приводит к существенному поглощению, а значит, такой материал пригоден лишь для изготовления достаточно тонких оптических элементов толщиной в несколько миллиметров. Отожженный при высоких температурах опал может использоваться при проектировании оптических элементов без этого ограничения. Заполнение пор в опалах средами с известными диэлектрическими характеристиками в перспективе способно еще больше расширить возможности управления диэлектрическим откликом опала в широком диапазоне значений. Так, для заполнения пор могут быть использованы жидкие полимеры и мономеры, диэлектрические, магнитные, плазмонные наночастицы [300,322–324]. При рассмотрении этих модификаций ожидается возможность корректной адаптации модели эффективной диэлектрической проницаемости среды Бруггемана для сопоставления с экспериментальными данными.

3.3.2 ТГц импульсная спектроскопия гиперосмотических агентов для иммерсионного оптического просветления тканей

Исследования в области ТГц и ИК биофотоники стали доступными в настоящее время благодаря существенному развитию сопутствующей технологической базы [7,92,275,276,278,283,325,326]. Среди них – диагностика новообразований [1,12,332–341,272,342,315,325,327–331], методы лечения [343,344] и изучение свойств тканей [345–351]. Большая их часть связана с особенностями взаимодействия ТГц излучения с тканевой водой [1,9,315,321], но она ограничивает глубину проникновения ТГц

излучения в пределах 10-100 микрон [9]. Использование иммерсионного оптического просветления тканей позволяет увеличить прозрачность [4,8,16,266,352–356]. В отличие от других методов [272–274,327,357–362], оно является доступным, не требует большого количества времени и сложной подготовки и применимо при исследованиях *in vivo*.

Таблица 3.

Ряд исследованных в работе гиперосмотических агентов и их водных растворов

| Гиперосмотические агенты | Концентрации в водных растворах, % | Производитель |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 200 | 20, 40, 60, 70, 80 | Нижекамскнефтехим, Россия |
| Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 300 | 20, 40, 60, 80 | Sigma-Aldrich, Германия |
| Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 400 | 20, 40, 60, 70, 80 | Нижекамскнефтехим, Россия |
| Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 600 | 20, 40, 60, 80 | Norchem, Россия |
| Диметилсульфоксид (ДМСО) | 20, 40, 60, 80 | SpektrChem, Россия |
| Пропиленгликоль (ПГ) | 20, 40, 60, 70, 80 | Chemical Line Co. Ltd, Россия |
| Глицерин | 20, 40, 60, 70, 80 | SpektrChem, Россия |
| Сахароза | 10, 30, 50 | PanReac, Испания |
| Глюкоза | 10, 30, 50 | Hungrana KFT, Венгрия |
| Фруктоза | 10, 30, 50 | PanReac, Испания |
| Декстран 40 | 10, 30, 50 | AppliChem, Германия |
| Декстран 70 | 10, 30, 50 | AppliChem, Германия |

Впервые иммерсионное оптическое просветление было использовано в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра [363,364]. В его основе – применение специфических агентов, которые взаимодействуют с тканями и меняют их оптические свойства. Например, гиперосмотические агенты диффузно замещают собой тканевую воду. Они должны быть биосовместимы с возможностью обращения процесса замещения. Считая характер рассеяния ТГц излучения в тканях Рэлеевским, необходимо подбирать агенты с коэффициентом поглощения меньшим, чем у воды. Для выбора оптимальных гиперосмотических агентов и их смесей в ТГц диапазоне необходимо исследовать оптические характеристики.

В диссертации изучены следующие гиперосмотические агенты и их водные растворы (Таблица 3): полиэтиленгликоль (ПЭГ) различной молекулярной массы, пропиленгликоль (ПГ), диметилсульфоксид (ДМСО), глицерин, сахароза, фруктоза, глюкоза, декстран различной молекулярной массы. Приготовление растворов с заданной концентрацией чистого гиперосмотического агента выполнено с использованием деионизированной воды из исходных жидкостей или порошков. ТГц импульсная спектроскопия проведена с использованием разработанных кювет для жидкостей, а схема эксперимента описана в главе 2. Диэлектрический отклик образцов восстановлен в диапазоне частот от 0,1 до 2,5 ТГц. Толщины агентов подбирались для каждого образца в диапазоне от 100 до 500 микрон, в зависимости от физических характеристик.

Восстановленные оптические характеристики исследованных агентов и их растворов приведены на Рис. 3.12-3.16 в сравнении с характеристиками чистой воды. Взвешенная по всем частотам средняя ошибка восстановления характеристик составила около 2% для показателя преломления и около 10% для коэффициента поглощения. Ожидаемые дифракционные потери в низкочастотной области выделены на всех графиках желтой полосой.

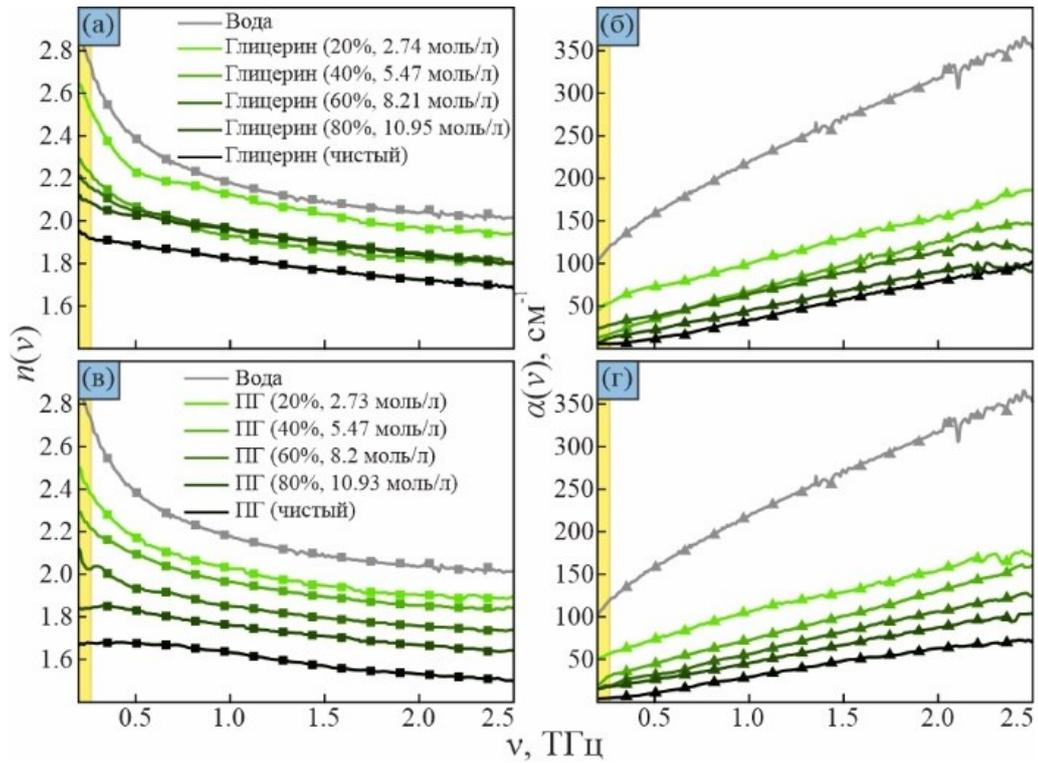


Рис. 3.12. Восстановленные ТГц оптические характеристики глицерина и ПГ в сравнении с характеристиками воды: (а), (б) – показатель преломления и коэффициент поглощения глицерина и его водных растворов; (в), (г) – показатель преломления и коэффициент поглощения ПГ и его водных растворов

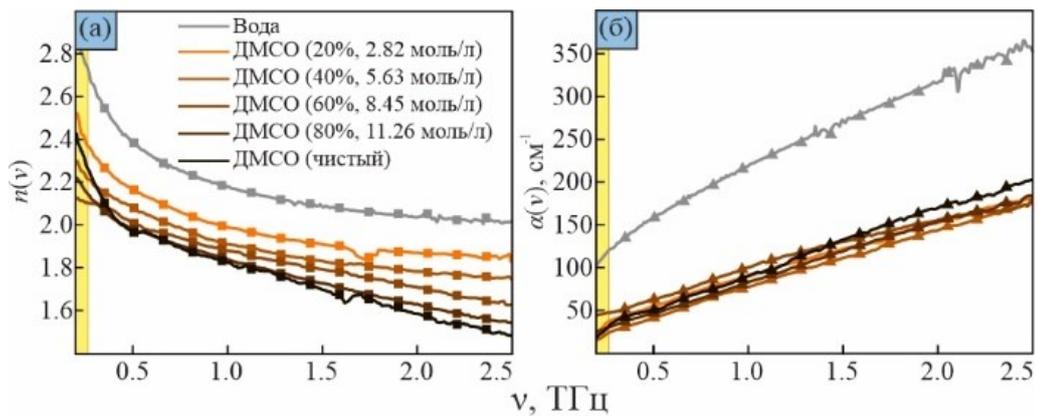


Рис. 3.13. Восстановленные ТГц оптические характеристики ДМСО в сравнении с характеристиками воды: (а), (б) – показатель преломления и коэффициент поглощения ДМСО и его водных растворов

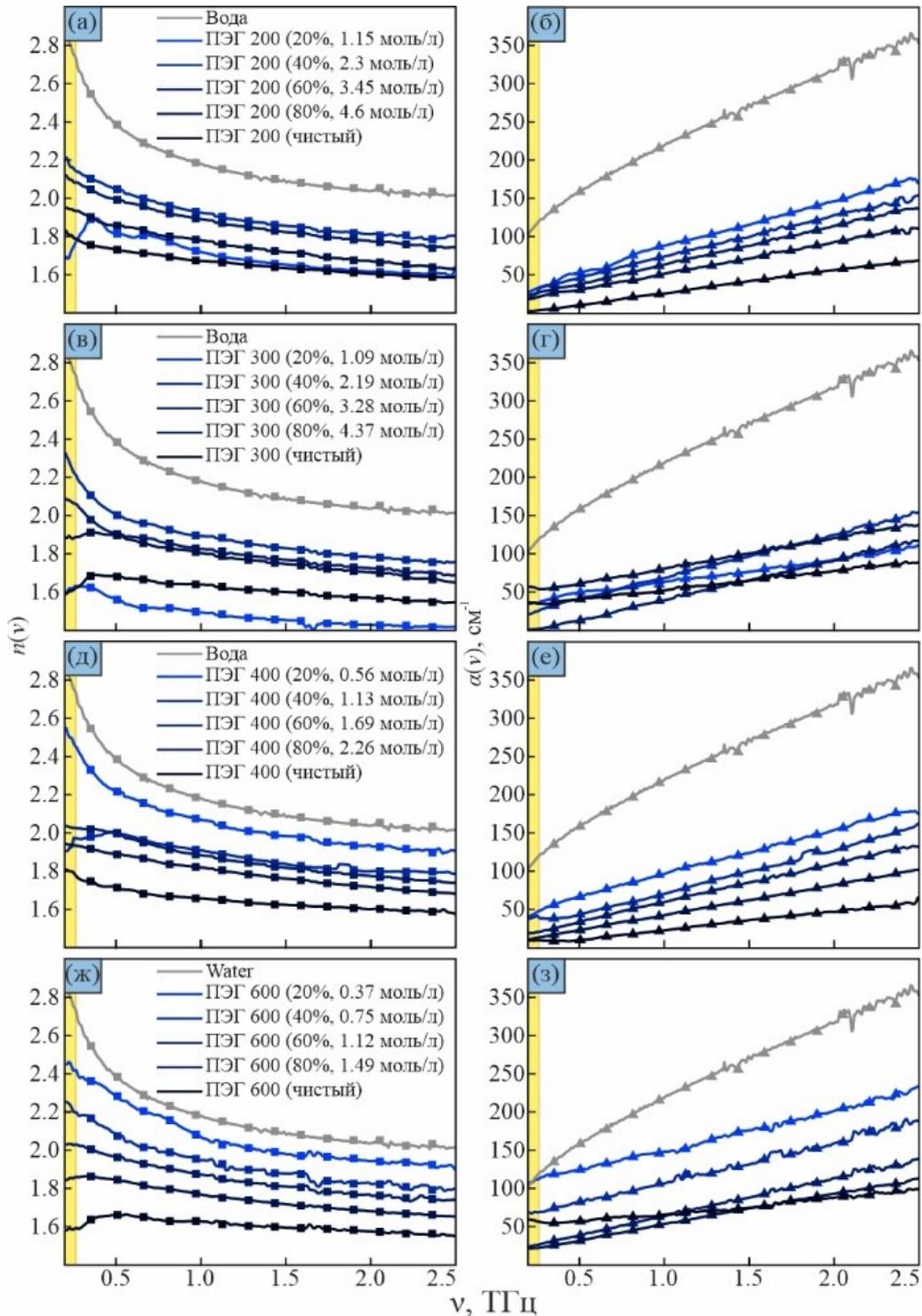


Рис. 3.14. Восстановленные ТГц оптические характеристики ПЭГ различной молекулярной массы в сравнении с характеристиками воды: (а), (б) – показатель преломления и коэффициент поглощения ПЭГ 200 и его водных растворов; (в), (г) – аналогичные данные для ПЭГ 300 и его водных растворов; (д), (е) – аналогичные данные для ПЭГ 400 и его водных растворов; (ж), (з) – аналогичные данные для ПЭГ 600 и его водных растворов

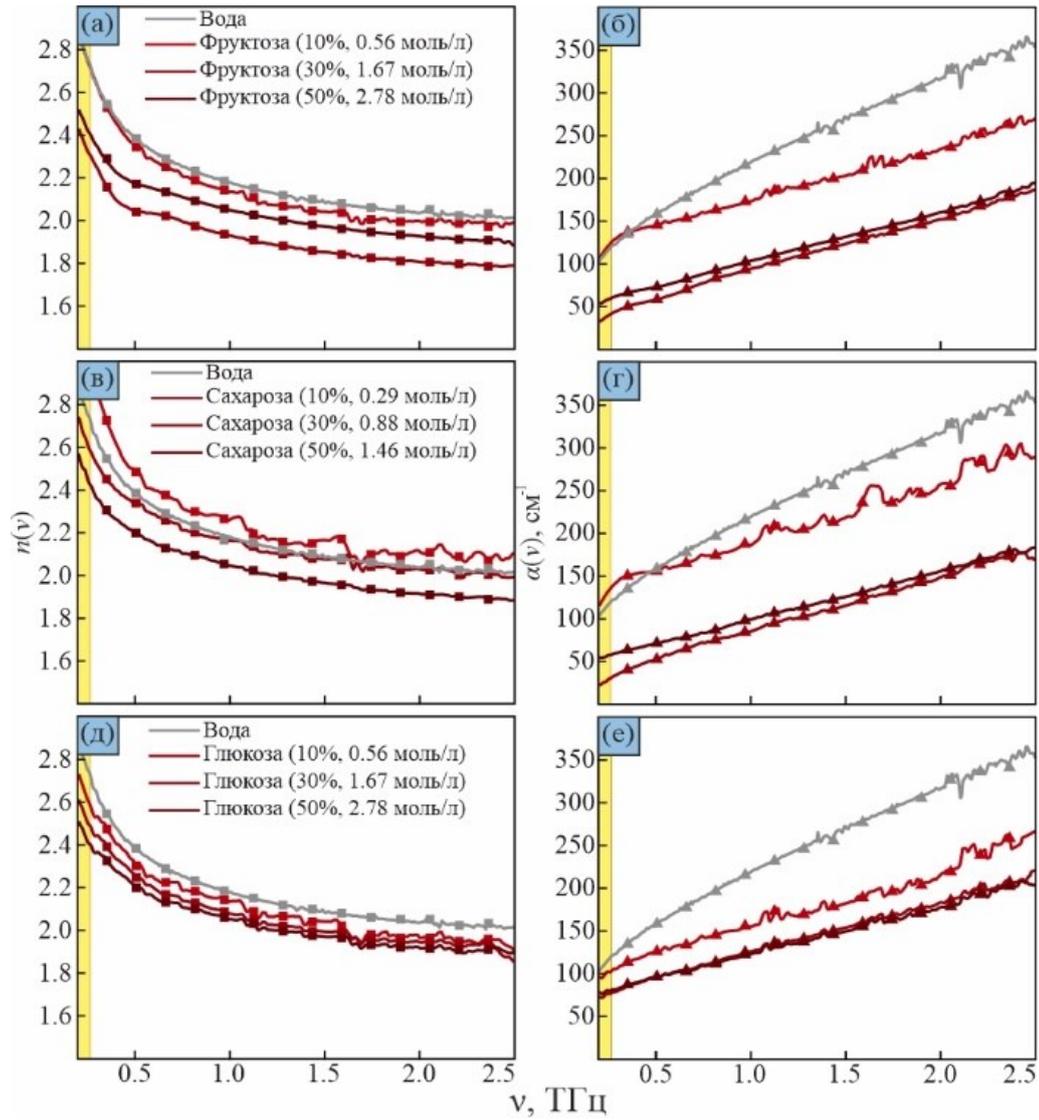


Рис. 3.15. Восстановленные ТГц оптические характеристики сахаров в сравнении с характеристиками воды: (а), (б) – показатель преломления и коэффициент поглощения фруктозы и ее водных растворов; (в), (г) – показатель преломления и коэффициент поглощения сахарозы и ее водных растворов; (д), (е) – показатель преломления и коэффициент поглощения глюкозы и ее водных растворов

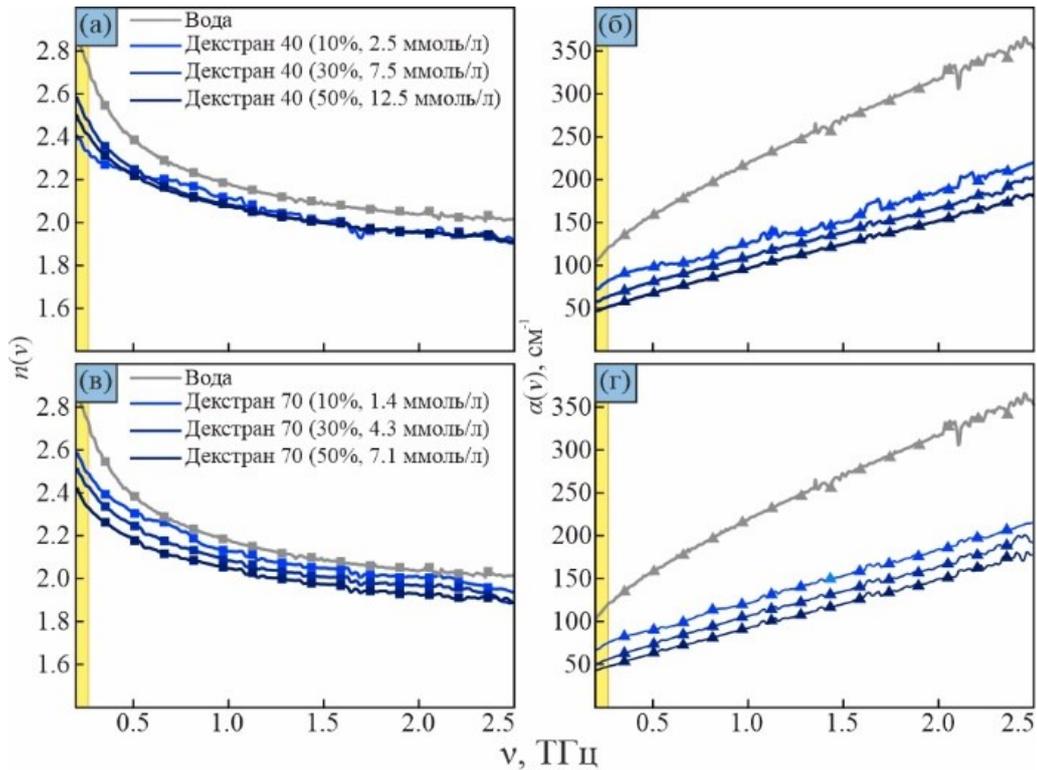


Рис. 3.16. Восстановленные ТГц оптические характеристики декстрана различной молекулярной массы в сравнении с характеристиками воды: (а), (б) – показатель преломления и коэффициент поглощения декстрана 40 и его водных растворов; (в), (г) – показатель преломления и коэффициент поглощения декстрана 70 и его водных растворов

Очевидно, что использование любого из рассмотренных гиперосмотических агентов приведет к снижению показателя преломления и коэффициента поглощения в ТГц области спектра. Прежде всего, это связано с частичным замещением полярных молекул воды с высокими значениями оптических характеристик на менее полярные молекулы агента. Часть молекул воды в растворах связаны с гидрофильными молекулами агента, что дополнительно снижает значения оптических характеристик [1,9,315,321]. Среди рассмотренных агентов и их растворов наименьшим поглощением обладает глицерин, ПГ, ПЭГ 200, 300, 400: 50% растворы этих агентов обладают поглощением порядка $\sim 60 - 70 \text{ см}^{-1}$ на частоте 1,0 ТГц, что много меньше поглощения деионизованной воды ($\sim 210 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, полное замещение воды в тканях на

один из этих агентов приводит к улучшению глубины проникновения излучения практически в 3 раза.

Тем не менее, выбор оптимального агента также зависит и от скорости его диффузии в тканях. Используя данные различных исследований [4,8,365–369], выбор оптимальных гиперосмотических агентов может быть проиллюстрирован с помощью двумерного графика (Рис. 3.17).

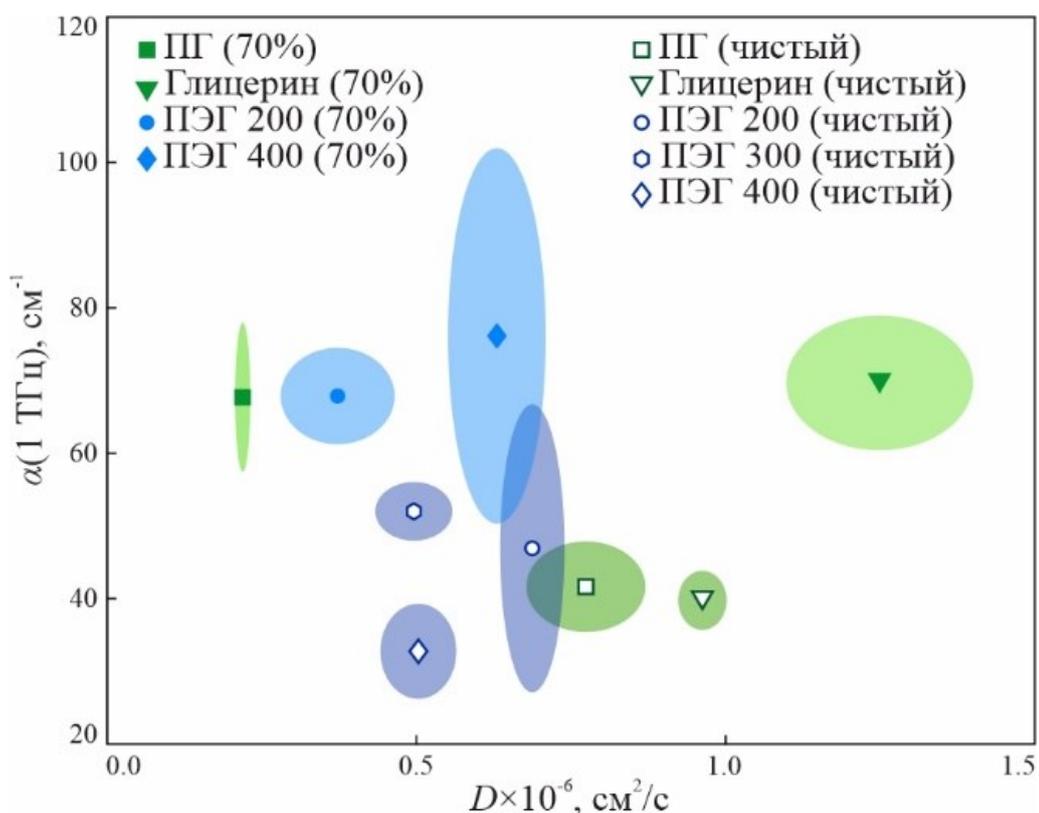


Рис. 3.17. Сравнение чистых гиперосмотических агентов и их 70% водных растворов относительно значений поглощения на частоте 1,0 ТГц и коэффициентов диффузии. Средние значения показаны маркерами, области вокруг них отображают погрешности их нахождения

Значения коэффициента диффузии различных агентов и их растворов были получены для глиальных тканей крыс *ex vivo*. Чистый ПГ и его 70% водный раствор наименее оптимальны: скорость диффузии не слишком высока, а поглощение излучения сравнительно большое. Глицерин и его раствор обладают максимальной скоростью диффузии в тканях и сравнительно малым поглощением, являясь оптимальным

выбором для реализации быстрого просветления тканей. ПЭГ различной молекулярной массы (особенно ПЭГ 400) обладает средней скоростью диффузии и низким поглощением и также может использоваться для оптического просветления.

Токсичность гиперосмотических агентов является важным критерием при отборе. Вещества, обладающие высоким биохимическим сходством с тканями и являющиеся метаболическими агентами в организме здорового человека наиболее пригодны для использования. Среди изученных агентов этими свойствами обладает глицерин, являющийся важным структурным элементом ряда липидов и метаболическим продуктом липолиза жировых клеток [370].

3.3.3 ТГц импульсная спектроскопия лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов

Интерес к исследованию и идентификации вещества во Вселенной возник еще в 19 веке [371,372]. Изучение состава и свойств вещества межзвездной и околозвездной среды, в том числе, льдов различных молекулярных соединений [373,374,383–386,375–382], является важной задачей современной астрофизики. Знание химического состава межзвездной среды и физических условий окружающего пространства позволяет ответить на вопросы о происхождении и распространенности вещества, в том числе органического, а также изучить эволюцию крупных объектов, таких как звездные системы и галактики.

Среди объектов, для изучения которых необходимы данные ТГц диапазона, следует отметить первичные галактики, молекулярные облачные скопления, кометы, планетарные атмосферы. В настоящее время существует множество инструментов для наблюдений в ТГц области спектра [387,388] при нехватке данных о диэлектрических свойствах аналогов межзвездных льдов, полученных в ходе лабораторных измерений.

Знание химического состава межзвездной среды необходимо для изучения процессов звездообразования. Критическое условие для сжатия облака, при выполнении которого начинается этот процесс, известно как неустойчивость Джинса [389]:

$$R_J \cong \sqrt{\frac{15k_B T}{4\pi G \mu m_H \rho}} \quad (3.3)$$

Радиус Джинса зависит от температуры облака и его плотности. В современной межзвездной среде много молекул, способных интенсивно излучать энергию, в основном в ИК и ТГц диапазонах спектра. Среди них почти все несимметричные молекулы, в том числе угарный газ CO в газовой фазе и в качестве льда на пылевых зернах [390,391]. Для оценки количества вещества в облаках необходимо знать распределение размеров частиц, химический состав, оптические и диэлектрические свойства. В настоящее время большая часть доступных данных относится к видимому и среднему ИК-диапазонам [392–399].

Существует ряд работ [400–407], выявляющих особенности спектра многих льдов (начиная от CO, N₂, CO₂ и заканчивая сложными химическими смесями) в дальнем ИК и ТГц диапазонах без определения их оптических и диэлектрических характеристик. В настоящее время интерес к изучению льдов в ТГц диапазоне только растет [405–409].

Таким образом, проведение ТГц диэлектрической спектроскопии аналогов межзвездных льдов – важная задача современной астрономии, астрофизики, спектроскопии и физики конденсированного состояния. Проведение отмеченных ТГц диэлектрических измерений и использование их результатов для анализа и интерпретации данных астрономических ТГц наблюдений позволит решить широкий спектр проблем – выявить особенности молекулярной эволюции Вселенной и дать ответы на такие открытые вопросы астрофизики, как вопрос о происхождении и судьбе сложных молекул в космосе.

Получение образцов льда CO, пригодных для проведения ТГц спектроскопических исследований – отдельная задача, решение которой было получено экспериментальным путем [13,267]. В соответствии с возможностями и граничными условиями используемого метода восстановления диэлектрических характеристик, описанного во второй главе, исследуемые образцы льда должны быть однородны и иметь форму плоскопараллельных пластин, располагающихся с обеих сторон подложки. Для получения таких образцов трубка, по которой исследуемое

молекулярное соединение в газовой фазе поступает в камеру криостата, была максимально удалена от подложки. Осаждение льда происходило из перенасыщенной газом (в процессе осаждения регистрируемое давление в камере криостата составляло 10^{-2} мбар) камеры спектрометра, а, следовательно, должно было быть однородным. Восстановление диэлектрических характеристик возможно только при определенных значениях толщины исследуемых слоев льда, а именно, порядка сотен микрометров и до нескольких миллиметров: исследуемые образцы должны одновременно быть достаточно прозрачными для ТГц излучения и обеспечивать наличие импульсов-спутников, получаемых при переотражениях ТГц излучения в слоях льда. Особенности получения образцов достаточно большой толщины (относительно необходимых значений для измерений в среднем ИК-диапазоне), связанные с количеством поданного в камеру криостата газа, отражаются в существенном изменении температуры подложки в процессе осаждения. Осаждение газа СО, выбранного для исследований, производилось поэтапно, с проведением ТГц спектроскопии образца между отдельными этапами. Суммарно рост льда производился в течение 30 минут, длительность интервалов роста между измерениями была выбрана равной 4, 5, 6 минутам в разных сериях экспериментов. При этом, в процессе осаждения максимальная зафиксированная температура подложки составила 28.5, 31.2, 33.1 К, соответственно, при времени осаждения льда в 4, 5, 6 минут, тогда как исходная температура подложки была выбрана равной 14 К. Такой температурный перепад обусловлен слишком высокой скоростью тепловыделения при конденсации большого количества вещества газа. Лишняя энергия не может быть с той же скоростью динамически выведена из криостата за счет охлаждения подложки. Такая особенность привела к необходимости термализации полученных образцов до исходной температуры подложки после проведения каждого из этапов осаждения льда перед проведением спектроскопии. Несмотря на выявленную значимость эффективности отвода энергии в криостате как критерия возможности проведения спектроскопии заранее выбранной структурной фазы льда (зависящей от температуры), при исследовании ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния льда СО было показано [408], что в температурном диапазоне от 17 до 32 К не наблюдается изменений

формы резонансного собственного колебания на частоте 64 ТГц, что может быть интерпретировано как отсутствие структурных изменений морфологии льда.

Для проверки латеральной однородности полученных образцов были использованы возможности установки, а именно, обеспечивающее юстировку и смещения криостата основание. С использованием алгоритма оценки толщины образца, который описан во 2 главе, для измерений в 14 различных точках было определено отклонение оценки толщины от средней по всем измерениям и с использованием интерполяционных методов построена соответствующая карта (Рис. 3.18). Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой однородности: стандартное отклонение от среднего значения составляет около 3,0 %. В пределах диска Эйри, на который приходится основная часть ТГц излучения, отклонения не превышают 1,5 %.

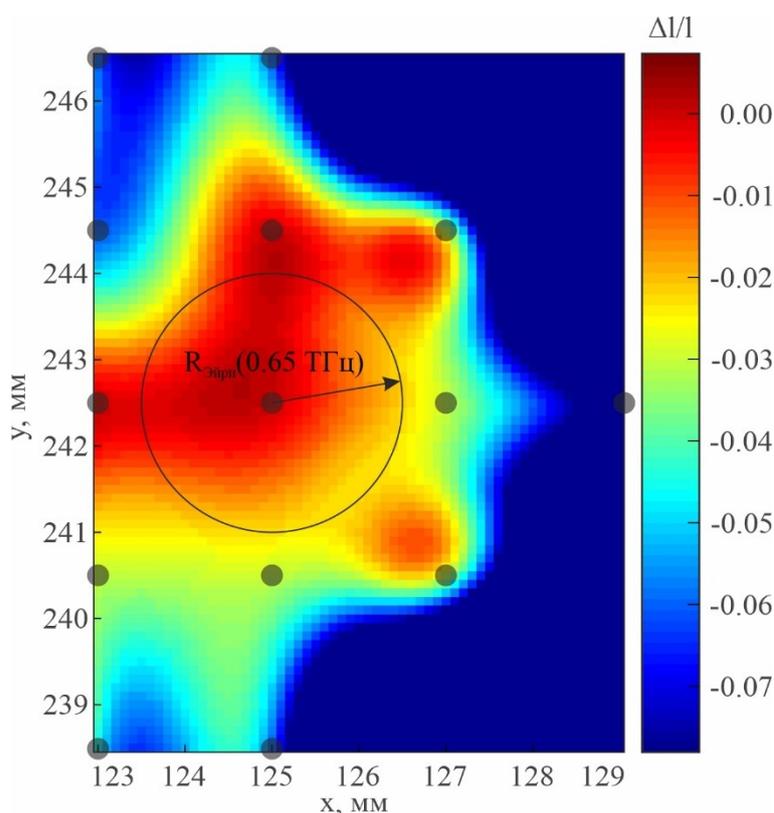


Рис. 3.18. Оценка латеральной однородности осаждения льда СО на подложке по результатам измерений в 12 различных областях

Дополнительным маркером, позволяющим говорить о неизменности морфологии льда в процессе роста между различными этапами напыления (с различным значением

времени осаждения на протяжении одного этапа), является линейная зависимость толщины от времени. Для обоих слоев льда результат оценки толщины в течение роста показан на Рис. 3.19; оценка показателя преломления льда однородна и для всех измерений лежит в интервале от 1,23 до 1,26.

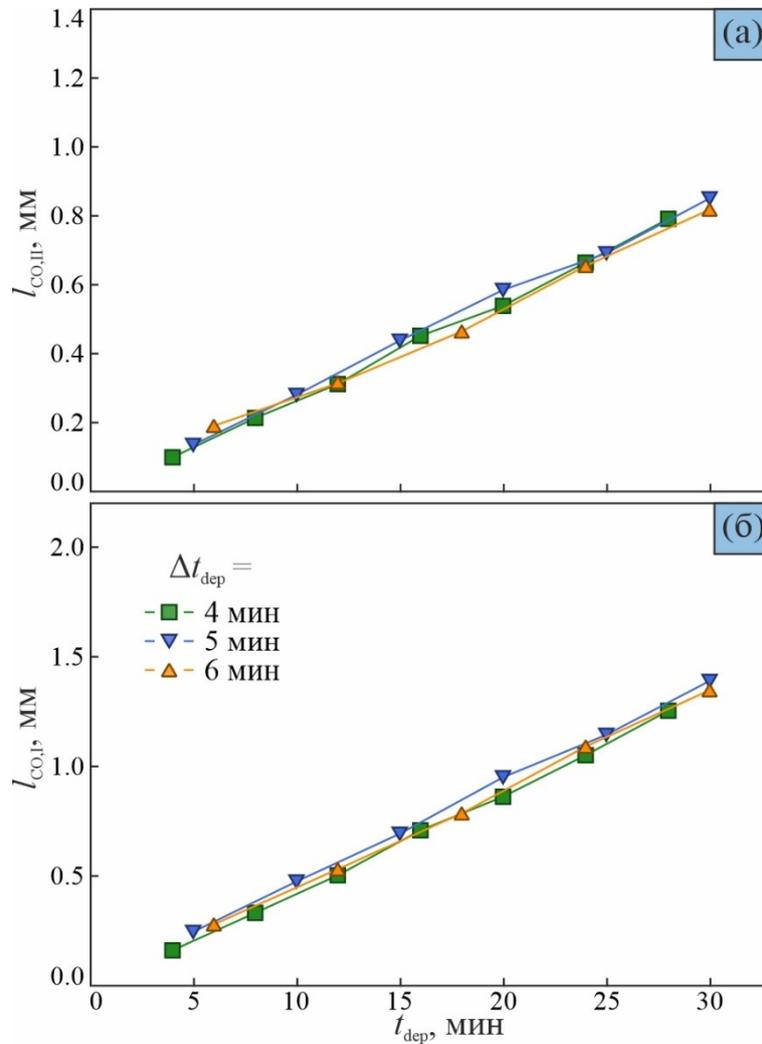


Рис. 3.19. Оценка роста толщины осажденных на подложке слоев льда CO в зависимости от полного времени осаждения для разной длительности этапов осаждения (4, 5, 6 минут)

При обработке экспериментальных данных, с учетом полученных начальных приближений для показателя преломления льда CO и его толщины, были получены оптические и диэлектрические характеристики, представленные на Рис. 3.20 для финальных стадий осаждения в экспериментах (30 минут). В ТГц спектрах пропускания

были выявлены резонансные особенности Лоренцового характера, центрированные на частотах 1,5 ТГц (50 см^{-1}) и 2,5 ТГц (83 см^{-1}). Поскольку высокочастотный резонанс значительно размыт из-за недостаточной чувствительности ТГц спектрометра и возникающих Френелевских потерь излучения, его рассмотрение выходит за рамки представленных результатов. Восстановленные оптические и диэлектрические характеристики не зависят существенно от общей толщины исследуемых образцов льда, что свидетельствует о существенной точности восстановления абсолютных значений.

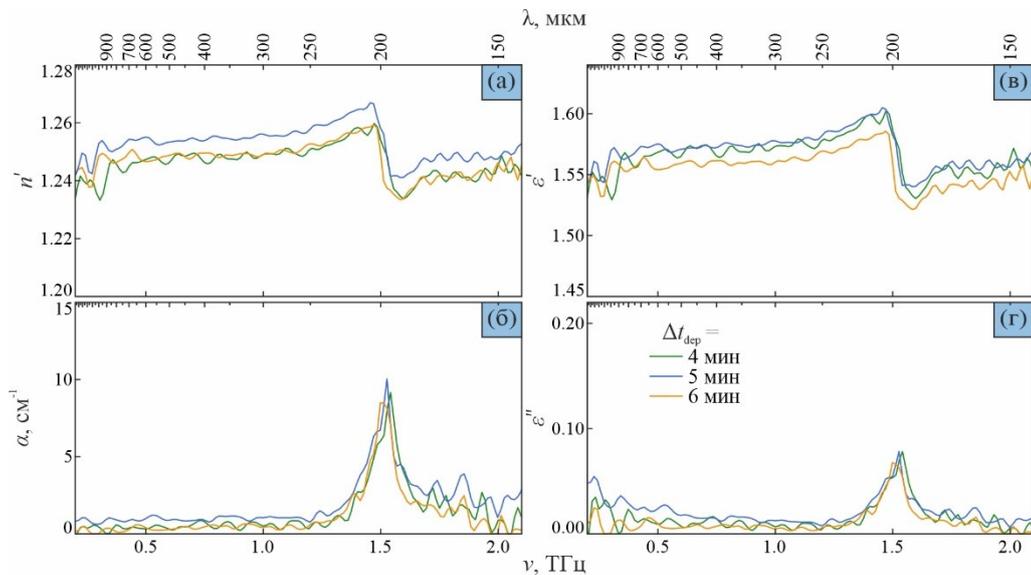


Рис. 3.20. Оптические и диэлектрические характеристики льда СО: (а) – показатель преломления; (б) – коэффициент поглощения; (в) – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости; (г) – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости

Полученные значения оптических характеристик льда, а именно показателя преломления, можно сравнить с ранее известными данными для среднего ИК-диапазона [392–394], для льда СО при 10 К. Тем не менее, прямое сравнение значений показателя преломления, найденных разными авторами, не является полностью корректным. Ранее уже обсуждалось [395,409], что плотность, а значит и показатель преломления льда, могут сильно зависеть от условий эксперимента, таких как температура, угол роста и скорость осаждения. При этом, опираясь на исследования в дальнем ИК-диапазоне

[400,401], можно верифицировать полученный результат сравнением положения резонансной линии поглощения. В ранее проведенных исследованиях уже было показано существование (для поглощения CO при 10 К на подложке из кристаллического кварца в диапазоне 250 см^{-1} – 30 см^{-1}) резонансных линий на частотах 1,5 и 2,5 ТГц. Положение пиков находится в великолепном соответствии с полученными в работе результатами.

Проведенная экспериментальная работа открывает широкий спектр перспектив для дальнейших исследований. Среди возможных направлений работы можно выделить проведение спектроскопии чистых льдов различного молекулярного состава, варьирование температуры подложки при осаждении льда или его термализацию после осаждения, влияющие на структуру льда с получением различных аморфных и кристаллических фаз. Также актуальными являются исследования смесей различных чистых льдов. Дополнительно необходимо уточнение структуры исследуемых льдов, в том числе присущей им пористости, морфологии льда в зависимости от толщины, исследование диэлектрических и морфологических свойств поверхности. Расширение спектрального диапазона в область ИК длин волн открывает перспективы широкополосного восстановления абсолютных значений диэлектрических свойств льдов. В процессе проведения эксперимента могут быть смоделированы условия протекания радиационных химических реакций в поверхностном слое льдов. Отдельной задачей является сопоставление накопленной базы лабораторных данных с результатами астрономических наблюдений.

3.3.4 ТГц импульсная спектроскопия биологических тканей

Диагностика новообразований при помощи ТГц технологий привлекает большое внимание исследователей [410–417]. В числе ее преимуществ и отличий от существующих методов использование эндогенных маркеров и высокий потенциал для интраоперационной реализации. Поглощение ТГц излучения водой ограничивает его проникновение в ткани и возможности диагностики поверхностным слоем. Однако высокая чувствительность ТГц излучения к содержанию воды позволяет ее использовать в качестве эндогенного маркера: содержание воды в больных тканях

обычно повышено [1,9,315,418]. Косвенно это подтверждается и при сравнении поглощения различных типов тканей с известным содержанием воды [339,341,418,419].

Считая, что рассеивание ТГц излучения в тканях имеет Рэлеевский характер, при описании взаимодействия используется теория эффективных сред [9,315]. Диэлектрический отклик биотканей часто описывается с использованием двойной модели Дебая [1,9,161,340,420–425]. «Быстрая» ($\tau_1 \sim 0,1$ пс) и «медленная» ($\tau_2 \sim 10$ пс) релаксации в модели для объемной воды ассоциируются с коллективным откликом связанных водородными связями молекул воды и колебательными процессами не связанных молекул, соответственно [426]. Усложнение динамики для тканевой воды [427–431] проявляется через образование ряда гидратных оболочек. Чувствительность ТГц излучения к пикосекундной динамике позволяет отследить свободную воду в тканях с временем отклика $\tau \sim 10^{-12}$ с [431].

В диссертации исследованы ткани мозга человека в норме и при патологии [1,12,17,21,268]. Глиомы являются наиболее распространенным типом первичных опухолей мозга и составляют 26% всех и 81% злокачественных опухолей мозга [412]. Успешное лечение злокачественных глиом осуществляется редко [432], в том числе из-за необходимости полной резекции [433] при нечетких границах [434]. Существует большое число развивающихся методов интраоперационной нейрорадиологии [417,435–440], к недостаткам которых относятся использование контрастных агентов (в том числе, токсичных), ограниченная чувствительность и специфичность, сложность и высокая стоимость применения. Исследуются возможности применения ТГц технологий для нейрорадиологии [272,315,341,342,441–443], однако подавляющая часть работ относится к исследованиям модельных опухолей мозга крыс или мышей.

В рамках сотрудничества с Национальным медицинским исследовательским центром нейрохирургии им. академика Н.Н. Бурденко (НМИЦ им. академика Н.Н. Бурденко) была проведена спектроскопия глиом человеческого мозга *ex vivo* в течение нескольких часов после иссечения, фиксированных желатином для поддержания уровня гидратации ткани. Характеризация образцов с медицинской стороны была обеспечена проведением гистологии с окраской гематоксилин-эозином (H&E-stained histology),

выявившая в том числе перифокальные (состоящие из опухолевой и интактной тканей) области здоровых тканей в исследованных образцах. Для классификации образцов использован рекомендованный Всемирной Организацией Здравоохранения (ВОЗ) протокол, включающий четыре различных степени злокачественности опухоли, обоснованные эндогенными маркерами. При проведении спектроскопии исследовались ткани, полученные от 26 различных пациентов (Таблица 4), а именно 2, 9, 4 и 11 глиом I, II, III и IV степеней злокачественности, соответственно.

Таблица 4.

Исследованные образцы глиальных тканей: данные о пациентах

| № | Возраст | Пол | Патология | Степень по WHO |
|----|---------|-----|-----------------------------------|----------------|
| 1 | 39 | Ж | Пилоидная астроцитома | I |
| 2 | 25 | Ж | Ганглиоцитома | I |
| 3 | 31 | М | Диффузная астроцитома | II |
| 4 | 56 | Ж | Олигодендроглиома | II |
| 5 | 29 | М | Диффузная астроцитома | II |
| 6 | 42 | М | Диффузная астроцитома | II |
| 7 | 34 | Ж | Олигодендроглиома | II |
| 8 | 43 | М | Олигодендроглиома | II |
| 9 | 18 | М | Плеоморфная ксантоастроцитома | II |
| 10 | 63 | Ж | Диффузная астроцитома | II |
| 11 | 58 | Ж | Олигодендроглиома | II |
| 12 | 47 | Ж | Анапластическая астроцитома | III |
| 13 | 26 | Ж | Анапластическая олигодендроглиома | III |
| 14 | 68 | М | Анапластическая олигодендроглиома | III |
| 15 | 38 | М | Анапластическая олигодендроглиома | III |
| 16 | 35 | М | Глиобластома | IV |
| 17 | 63 | Ж | Глиобластома | IV |

Таблица 4 (продолжение).

| | | | | |
|----|----|---|--------------|----|
| 18 | 34 | Ж | Глиобластома | IV |
| 19 | 56 | М | Глиобластома | IV |
| 20 | 55 | Ж | Глиобластома | IV |
| 21 | 54 | Ж | Глиобластома | IV |
| 22 | 69 | Ж | Глиобластома | IV |
| 23 | 64 | Ж | Глиобластома | IV |
| 24 | 54 | Ж | Глиобластома | IV |
| 25 | 50 | М | Глиосаркома | IV |
| 26 | 55 | Ж | Глиобластома | IV |

Спектроскопия перифокальных образцов была осложнена их малыми размерами, а также неоднородностью тканей, поскольку диэлектрические характеристики опухоли и интактной ткани оказались существенно различны. В связи с этим, а также дифракционным пределом разрешения использованной оптической схемы, были исследованы только 6 различных образцов перифокальных тканей. Результаты восстановления оптических характеристик исследованных образцов совместно с типичными результатами гистологических исследований представлены на Рис. 3.21.

В процессе проведения спектроскопии проверялась повторяемость результата для каждого из исследуемых образцов, измерения были проведены для нескольких областей на поверхности каждого образца. При этом были найдены два принципиально разных типа отклика в рамках анализа диэлектрического отклика перифокальных образцов, которые могут быть ассоциированы с интактной тканью и эдемой. Все восстановленные характеристики приведены с учетом погрешностей измерения в рамках каждого типа ткани, представленных с доверительным интервалом $\pm 2\sigma$ (или около 95% доверительной вероятности), где σ – среднеквадратическое отклонение.

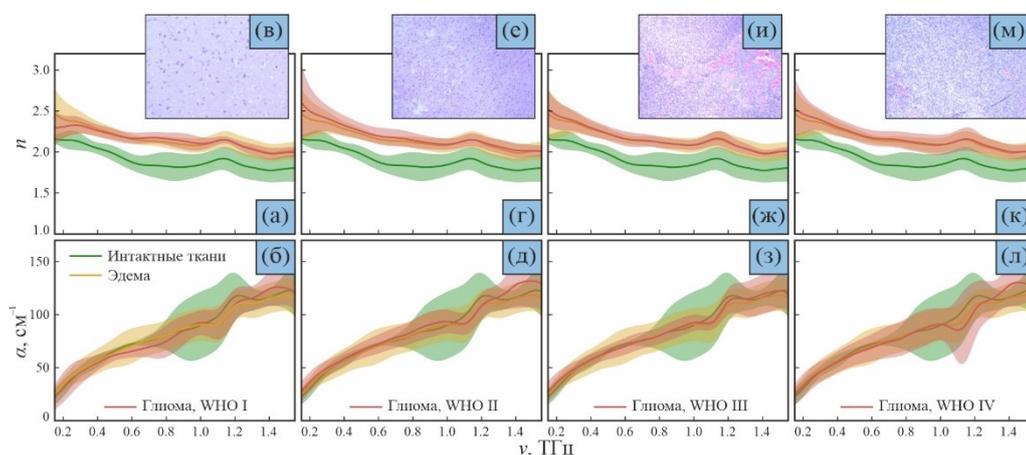


Рис. 3.21. Оптические характеристики и гематоксилин-эозин гистологические изображения образцов глиом различных степеней злокачественности: (а)-(в) – первой степени; (г)-(е) – второй степени; (ж)-(и) – третьей степени; (к)-(м) – четвертой степени в сравнении с данными для интактных тканей и отеком. Погрешности измерений представлены относительно спектрально неоднородного стандартного отклонения как $\pm 2\sigma$

Также был проведен тест Колмогорова-Смирнова, выявивший нормальный характер статистики для каждого из исследованных классов тканей. В полном соответствии с [272,315,341,342,441–443] наблюдается статистическая различимость между интактными тканями и опухолями, равно как и между интактными тканями и отеком. Полученная дисперсия восстановленных характеристик весьма значительна, что характерно для большинства типов эндогенной диагностики [9,315] и является следствием сильно неоднородного характера исследованных тканей. В частности, при выполнении исследований не была проведена дифференциация тканей мозга на белое и серое вещество, что также может быть причиной столь высокой дисперсии среди интактных тканей. Глиобластомы (IV степень злокачественности) сильно неоднородны и часто включают в себя некротические ткани, что также способствует увеличению дисперсии восстанавливаемых характеристик. Для получения подтверждений, подобные неоднородности тканей могут быть исследованы с помощью современных методов ТГц микроскопии высокого разрешения [9,315,444]. Тем не менее, относительно высокая дисперсия характеристик и их немонотонный характер в области

выше 0,8 ТГц не может быть обоснован ТГц оптическими свойствами тканей, которые обычно не имеют резонансных особенностей [136]. Такой характер дисперсии может быть ассоциирован с ошибками измерений, возникающими при флуктуации атмосферной влажности вдоль оптического ТГц пути, особенно учитывая большое число резонансных линий водных паров в области выше 0,8 ТГц.

После получения результатов восстановления характеристик был проведен дополнительный анализ, связанный с описанием релаксационной динамики в тканях, для которого были выбраны две модели комплексной диэлектрической проницаемости. Во-первых, была рассмотрена двойная модель Дебая (2.33), которая часто применяется для аппроксимации результатов ТГц спектроскопии биотканей [9,161,315,420] в виде

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i\omega\tau_2}, \quad (3.4)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – угловая частота, $\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$ – амплитуды «медленной» и «быстрой» релаксаций Дебая с временами отклика τ_1 , τ_2 , и ε_{∞} – постоянная диэлектрическая проницаемость на высокочастотном пределе относительно рассматриваемого диапазона (при $\nu \gg (2\pi\tau_{1,2})^{-1}$). Эта модель позволяет добиться достаточно точного соответствия с экспериментально восстановленными диэлектрическими характеристиками воды и биотканей при использовании всего 5 независимых параметров. Во-вторых, для фитирования экспериментальных данных может быть использована модель двойного передемпфированного осциллятора Лоренца, которая хорошо известна в физике конденсированного состояния [10,151]:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{01}^2} + \frac{i\omega\gamma_1}{\omega_{01}^2}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{02}^2} + \frac{i\omega\gamma_2}{\omega_{02}^2}}, \quad (3.5)$$

где $\Delta\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_2$, ω_{01} , ω_{02} и γ_1 , γ_2 – амплитуды, квазирезонансные частоты (заданные через возвращающие силы) и коэффициенты затухания, соответственно, для «медленного» и «быстрого» релаксационных процессов, совпадающие с таковыми для модели Дебая. Амплитуды осцилляций полностью соответствуют друг другу для рассматриваемых моделей, тогда как остальные параметры модели Лоренца могут быть получены прямым пересчетом:

$$\gamma_i = \omega_{0i}^2 \tau_i, \quad \gamma = C \omega_0, \quad C \gg 1. \quad (3.6)$$

На примере диэлектрической модели воды, параметры которой найдены в работе [161], показано, что применение любой из выше приведенных моделей обеспечивает эквивалентный результат (Рис. 3.22) в достаточно большом диапазоне частот. Расхождения заметны лишь на частотах, лежащих выше частот релаксаций воды.

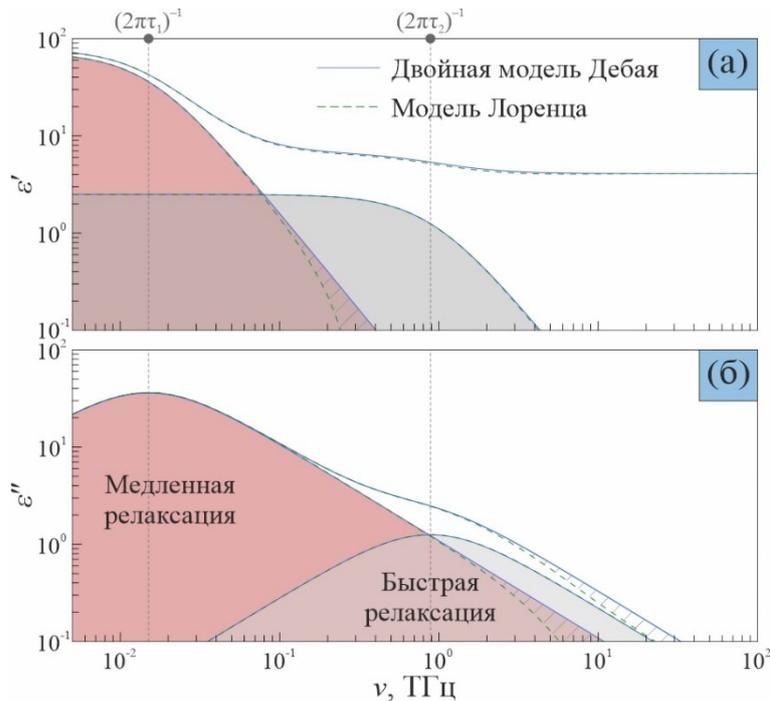


Рис. 3.22. Сравнение диэлектрических моделей (двойной модели Дебая и двойной модели передемпфированного осциллятора Лоренца) для воды: (а) – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости; (б) – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости

Тем не менее, использование модели Дебая, в отличие от модели Лоренца, не позволяет количественно оценить содержание воды в тканях через наблюдаемый суммарный дипольный момент, который может быть найден как

$$N \propto \int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega \equiv \int_0^{\infty} \omega \varepsilon''(\omega) d\omega = \text{finit}, \quad (3.7)$$

где $\sigma(\omega)$ – динамическая проводимость среды.

Предполагая, что релаксационные времена для эффективной диэлектрической проницаемости исследованных тканей и для воды эквивалентны, были восстановлены параметры диэлектрических моделей для экспериментальных результатов (Рис. 3.23). Аппроксимация выполнена с использованием метода взвешенных наименьших квадратов. Каждый из полученных результатов был обработан независимо, что позволило найти средние значения и погрешности их нахождения для каждого типа ткани в отдельности.

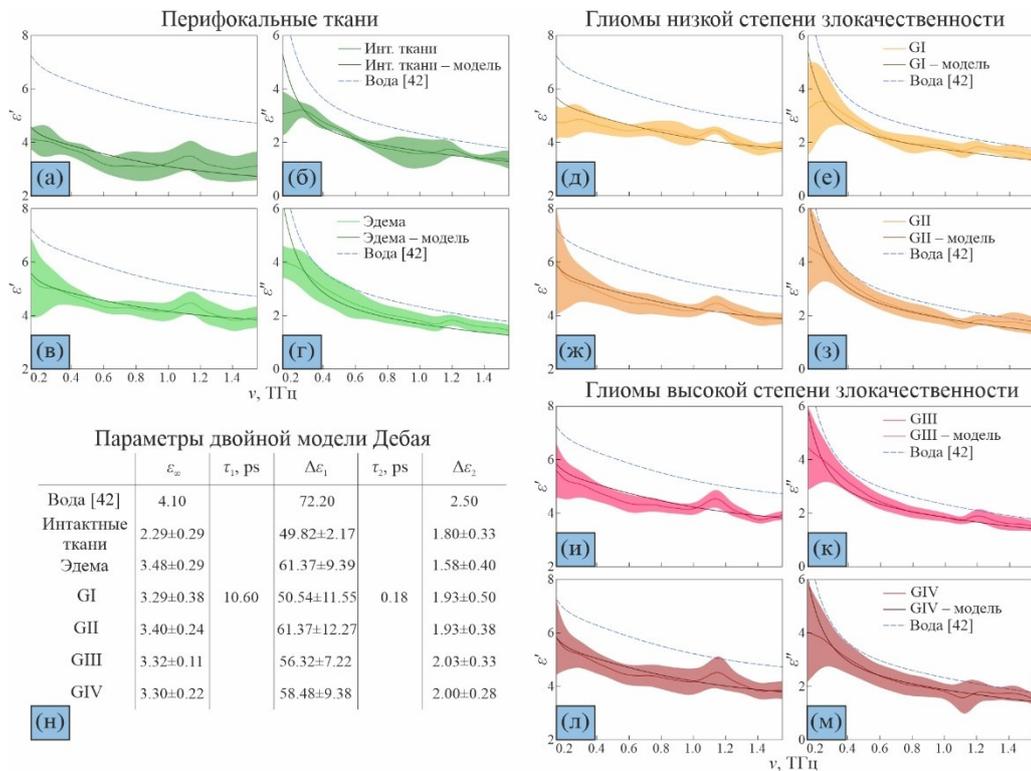


Рис. 3.23. Результаты аппроксимации экспериментальных данных восстановления комплексной диэлектрической проницаемости двойной моделью Дебая для глиом различной степени злокачественности: (а)-(б) – для интактных тканей; (в)-(г) – для эдемы; (д)-(е) – глиом первой степени; (ж)-(з) – глиом второй степени; (и)-(к) – глиом третьей степени; (л)-(м) – глиом четвертой степени злокачественности; (н) – параметры полученных моделей

Для сравнения полученных диэлектрических параметров был построен дополнительный график (Рис. 3.24). Очевидно, что диэлектрическая проницаемость на

бесконечности существенно выше для эдемы и глиом всех степеней злокачественности относительно интактных тканей, что может быть связано с повышенным содержанием воды в них и большей клеточной плотностью [341,445,446]. Также на Рис. 3.24 (б) видно, что для всех опухолевых тканей повышены значения амплитуд «медленной» и «быстрой» релаксаций Дебая относительно интактных тканей. Тем не менее, все приведенные параметры не достигают значений, характерных для воды, что ожидаемо, поскольку содержание воды в тканях всегда менее 100%. Приведенные параметры могут быть использованы как физически обоснованные принципиальные компоненты при дифференциации больных и здоровых тканей в процессе интраоперационной диагностики. Подобный подход был ранее описан при работе с базальноклеточной карциномой кожных покровов [425].

Зная суммарный дипольный момент тканей и воды, можно количественно оценить содержание воды в исследованных образцах:

$$f = \frac{\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \omega \varepsilon''_{tissue}(\omega) d\omega}{\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \omega \varepsilon''_{water}(\omega) d\omega}. \quad (3.8)$$

Сравнение полученных данных с результатами оценки содержания воды традиционными методами представлены на Рис. 3.24.

Полученные нами результаты, несмотря на большие погрешности, свидетельствуют о достаточно хорошем соответствии с другими исследованиями. При сравнении с данными из работы [443], несмотря на отличие в абсолютных величинах, рост содержания воды в патологических тканях практически одинаков и составляет ~5–10% относительно содержания воды в здоровых тканях. Наиболее достоверные данные, которые могут быть получены при МРТ диагностике [447–449], также в хорошем соответствии с представленными значениями.

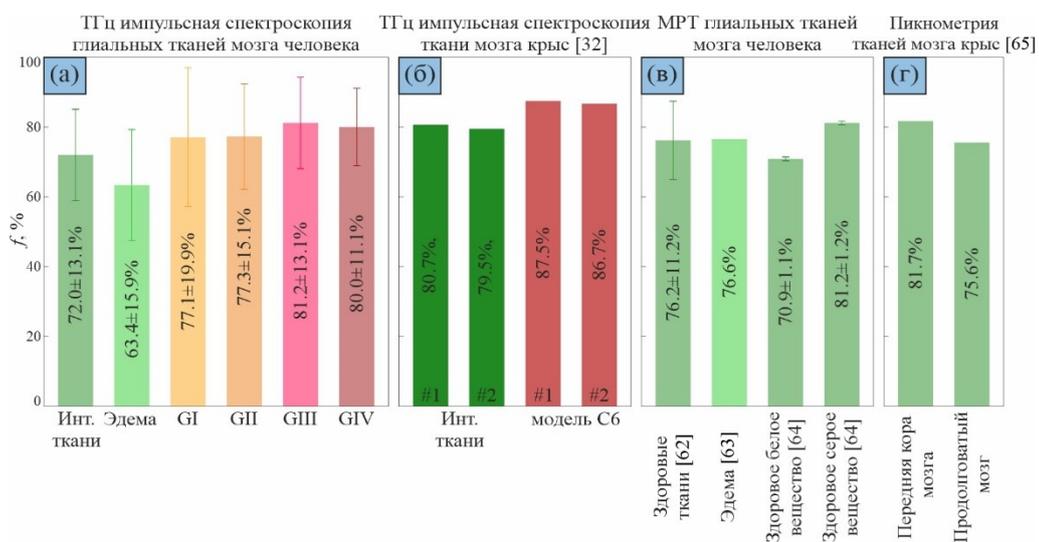


Рис. 3.24. Содержание воды в здоровых и патологических тканях мозга, полученное при помощи разных экспериментальных методов: (а) – для глиом мозга человека и перифокальных тканей методами ТГц импульсной спектроскопии, полученные в работе; (б) – для интактных тканей и глиомы крысы модели С6, полученные методами ТГц импульсной спектроскопии [443]; (в) – для здоровых глиальных тканей с разделением на белое и серое вещество, а также эдемы, полученные при МРТ [447–449]; (г) – для здоровых тканей мозга крыс, измеренные с помощью пикнометрии [450]

В работе выявлена дифференцируемость интактных тканей и опухолей мозга по данным ТГц спектроскопии, что согласуется с результатами исследований модельных глиом на мышах и крысах [272,341,342,441–443] и свидетельствует о возможности интраоперационной диагностики человеческих глиом мозга методами ТГц спектроскопии. Этот метод основан на использовании эндогенных маркеров, в первую очередь, содержания воды в тканях. Различия между свойствами интактных тканей и опухолей [1,12,17,268] наблюдаются даже для тех типов глиом, которые малоэффективно диагностируются при помощи 5-ALA возбужденной флуоресценции.

3.4 Выводы по третьей главе

Разработаны экспериментальные стенды и дополнительная оснастка для решения ряда спектроскопических задач. В их числе:

- две кюветы для спектроскопии жидких образцов [4,8,15,16,266];
- комплексная оснастка спектрометра криостатом замкнутого цикла на моторизованном основании, оборудованием для получения образцов из газовой фазы, датчиками давления и температуры, насосами и газоотводной системой для проведения спектроскопии лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов [13,267];
- приставки для изучения биологических тканей по отраженному излучению с оптическим контролем положения образца [1,12,14,17,21,23,24,268].

Измерены оптические и диэлектрические характеристики ряда искусственных опалов на основе нанопористого SiO_2 [2,19]. Продемонстрирована связь между известной пористостью образцов, зависящей от температуры отжига, и полученным диэлектрическим откликом в рамках теории эффективной среды Бруггемана. Результаты работы подтверждают возможность использования искусственных опалов в качестве новых материалов ТГц оптики с перестраиваемым диэлектрическим откликом.

Исследован ряд гиперосмотических агентов и их водных растворов для иммерсионного оптического просветления тканей в ТГц диапазоне [4,8,15,16,266]. Сопоставление физико-химических свойств агентов, скорости их диффузии в тканях и оптических характеристик позволило выявить наиболее оптимальные вещества для применения в ТГц диапазоне.

Впервые достоверно получены диэлектрические характеристики лабораторного аналога межзвездного и околозвездного льда CO [13,267]. Выявлены принципиальные ограничения для проведения спектроскопии аналогов межзвездных льдов. Сформирована методика роста однородных образцов нужной толщины. Результаты хорошо соответствуют известным литературным данным.

Проведено исследование глиом человеческого мозга и восстановлены их оптические и диэлектрические характеристики [1,12,17,20,21,268]. Выявлена возможность дифференциации больных и здоровых тканей на основе эндогенных маркеров методами ТГц импульсной спектроскопии. Предложен подход к рассмотрению содержания воды в тканях в качестве эндогенного маркера с использованием моделей диэлектрической проницаемости. Полученные результаты

хорошо согласованы с результатами других методов исследования, в том числе МРТ как признанного стандарта при проведении диагностики опухолей мозга.

Общие выводы и заключение

Знание спектральных особенностей комплексной диэлектрической проницаемости вещества имеет большое значение для решения фундаментальных и прикладных задач физики конденсированного состояния и смежных с ней областей. В диссертации были разработаны методы восстановления комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных сред различной природы с помощью ТГц импульсной спектроскопии, связанные с уточнением или оценкой априорно неизвестных геометрических параметров изучаемых образцов и корректировкой сигналов спектрометра, а также проанализирована точность и устойчивость восстановления.

С помощью разработанных экспериментальных методов впервые измерена комплексная диэлектрическая проницаемость гипертонических агентов для иммерсионного оптического просветления биотканей, глиом различной степени злокачественности и интактных тканей мозга человека, лабораторных аналогов льда CO межзвездного и околозвездного пространства.

Основные результаты диссертации:

1. Разработан метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости многослойных образцов с одновременной оценкой толщины слоев при обработке сигналов ТГц импульсного спектрометра в экспериментальной схеме на пропускание, использующий знание о положениях пиков интерференционных импульсов.
2. Предложен метод восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образцов при обработке сигналов ТГц импульсного спектрометра в экспериментальной схеме на отражение, учитывающий неопределенность положения отражающей поверхности образца, которая устраняется в результате предварительной корректировки сигналов с применением методов корреляционного анализа.

3. Предложен метод оценки спектрально неоднородной погрешности восстановления комплексной диэлектрической проницаемости образцов путем проведения численного моделирования. Выявлен механизм оценки возможности восстановления диэлектрического отклика образцов в зависимости от ошибок детектирования сигналов ТГц импульсного спектрометра. Выявлен характер систематической ошибки восстановления диэлектрического отклика в зависимости от погрешностей определения толщин слоев образца и предложен метод их программного уточнения.
4. При помощи разработанных методик измерена комплексная диэлектрическая проницаемость в ТГц диапазоне для различных водных растворов гиперосмотических агентов для просветления биотканей, включая полиэтиленгликоль различной молекулярной массы, пропиленгликоль, диметилсульфоксид, глицерин, сахарозу, фруктозу, глюкозу, декстран различной молекулярной массы.
5. Разработана методика получения образцов лабораторных аналогов межзвездных и околозвездных льдов для ТГц импульсной спектроскопии с последующим восстановлением их комплексной диэлектрической проницаемости. Показана пространственная однородность морфологии выращиваемых образцов, приведены свидетельства постоянства скорости роста льда во времени. Восстановлена комплексная диэлектрическая проницаемость лабораторных аналогов межзвездного и околозвездного льда СО при температуре ~ 15 К в ТГц спектральном диапазоне и проанализированы ее особенности.
6. Проведена ТГц спектроскопия глиом мозга человека различной степени злокачественности, а также интактных тканей мозга человека. Результаты спектроскопии впервые выявили возможность дифференциации ТГц диэлектрического отклика здоровых тканей и глиом головного мозга человека различной степени злокачественности. Получена аппроксимация результатов моделями диэлектрической проницаемости Дебая и Лоренца. Выполнена оценка содержания и состояния воды в исследованных тканях, являющейся эндогенным маркером. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с

литературными данными магнитной резонансной томографии и других исследований.

Список литературы

1. Gavdush A. A. et al. Terahertz dielectric spectroscopy of human brain gliomas and intact tissues ex vivo: double-Debye and double-overdamped-oscillator models of dielectric response // *Biomed. Opt. Express*. 2021. Vol. 12, № 1. P. 69.
2. Ulitko V. E. et al. Nanoporous SiO₂ based on annealed artificial opals as a favorable material platform of terahertz optics // *Opt. Mater. Express*. 2020. Vol. 10, № 9. P. 2100.
3. Gavdush A. A. et al. Proof of concept for continuously-tunable terahertz bandpass filter based on a gradient metal-hole array // *Opt. Express*. 2020. Vol. 28, № 18. P. 26228.
4. Musina G. R. et al. Optical Properties of Hyperosmotic Agents for Immersion Clearing of Tissues in Terahertz Spectroscopy // *Opt. Spectrosc.* 2020. Vol. 128, № 7. P. 1026–1035.
5. Komandin G. A. et al. Electrodynamical Characteristics of α -Lactose Monohydrate in the Terahertz Range // *Opt. Spectrosc.* 2019. Vol. 126, № 5. P. 514–522.
6. Zaytsev K. I. et al. A method of studying spectral optical characteristics of a homogeneous medium by means of terahertz time-domain spectroscopy // *Opt. Spectrosc.* 2015. Vol. 118, № 4. P. 552–562.
7. Komandin G. A. et al. Optical cryostat with sample rotating unit for polarization-sensitive terahertz and infrared spectroscopy // *Opt. Eng.* 2019. Vol. 59, № 06. P. 1.
8. Musina G. R. et al. Optimal hyperosmotic agents for tissue immersion optical clearing in terahertz biophotonics // *J. Biophotonics*. 2020.
9. Zaytsev K. I. et al. The progress and perspectives of terahertz technology for diagnosis of neoplasms: a review // *J. Opt.* 2020. Vol. 22, № 1. P. 013001.
10. Komandin G. A. et al. Effect of moisture adsorption on the broadband dielectric response of SiO₂-based nanoporous glass // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, № 22. P. 224303.
11. Zaytsev K. I. et al. Accuracy of sample material parameters reconstruction using terahertz pulsed spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 19. P. 193105.
12. Gavdush A. A. et al. Terahertz spectroscopy of gelatin-embedded human brain gliomas of different grades: a road toward intraoperative THz diagnosis // *J. Biomed. Opt.* 2019.

Vol. 24, № 02. P. 1.

13. Giuliano B. M. et al. Broadband spectroscopy of astrophysical ice analogues: I. Direct measurement of the complex refractive index of CO ice using terahertz time-domain spectroscopy // *Astron. Astrophys.* 2019. Vol. 629. P. A112.
14. Zaytsev K. I. et al. Highly Accurate in Vivo Terahertz Spectroscopy of Healthy Skin: Variation of Refractive Index and Absorption Coefficient Along the Human Body // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2015. Vol. 5, № 5. P. 817–827.
15. Gavdush A. A. et al. A method for reconstruction of terahertz dielectric response of thin liquid samples // *Optical Methods for Inspection, Characterization, and Imaging of Biomaterials IV* / ed. Ferraro P. et al. SPIE, 2019. P. 52.
16. Musina G. R. et al. Terahertz spectroscopy of immersion optical clearing agents: DMSO, PG, EG, PEG // *Millimetre Wave and Terahertz Sensors and Technology XI* / ed. Salmon N. A., Gumbmann F. SPIE, 2018. P. 13.
17. Chernomyrdin N. V. et al. In vitro terahertz spectroscopy of gelatin-embedded human brain tumors: a pilot study // *Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX* / ed. Tuchin V. V. et al. SPIE, 2018. P. 187.
18. Yakovlev E. V. et al. Non-destructive testing of composite materials using terahertz time-domain spectroscopy / ed. Berghmans F., Mignani A. G. 2016. P. 98990W.
19. Ulitko V. E. et al. Novel promising terahertz optical material based on nanoporous SiO₂ // *Terahertz Emitters, Receivers, and Applications XI* / ed. Razeghi M., Baranov A. N. SPIE, 2020. P. 40.
20. Dolganova I. N. et al. Study of malignant brain gliomas using optical coherence tomography and terahertz pulsed spectroscopy aimed on advanced intraoperative neurodiagnosis // *Clinical and Preclinical Optical Diagnostics II* / ed. Brown J. Q., van Leeuwen T. G. SPIE, 2019. P. 26.
21. Musina G. R. et al. Terahertz pulsed spectroscopy of human brain tumors in a gelatin slab // *Novel Biophotonics Techniques and Applications V* / ed. Amelink A., Nadkarni S. K. SPIE, 2019. P. 42.
22. Chernomyrdin N. V. et al. Wavelet-domain de-noising technique for THz pulsed spectroscopy / ed. Awwal A. A. S. et al. 2014. P. 921611.

23. Zaytsev K. I. et al. In vivo spectroscopy of healthy skin and pathology in terahertz frequency range // *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 584. P. 012023.
24. Zaytsev K. I. et al. In vivo terahertz pulsed spectroscopy of dysplastic and non-dysplastic skin nevi // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. Vol. 735. P. 012076.
25. Zaytsev K. I. et al. Novel Algorithm for Sample Material Parameter Determination using THz Time-Domain Spectrometer Signal Processing // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. Vol. 486. P. 012018.
26. Zaytsev K. I. et al. A Comparison of Terahertz Pulsed Spectroscopy and Backward-Wave Oscillator Spectroscopy // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. Vol. 536. P. 012009.
27. Lee Y.-S. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Boston, MA: Springer US, 2009. 347 p.
28. Kimmitt M. F. Restrahlen to T-rays - 100 Years of terahertz radiation // *J. Biol. Phys.* 2003. Vol. 29, № 2–3. P. 77–85.
29. *Physical Principles of Far-Infrared Radiation*. 1st ed. / ed. Robinson L.C. Academic Press, 1973. 1–460 p.
30. Herschel W. Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the Sun (1800) // *The Scientific Papers of Sir William Herschel* / ed. Dreyer J. L. E. Cambridge: Cambridge University Press, 1800. Vol. 90. P. 70–76.
31. Hertz H. Ueber sehr schnelle elektrische Schwingungen // *Ann. der Phys. und Chemie.* 1887. Vol. 267, № 7. P. 421–448.
32. Rubens H., Nichols E. F. Heat Rays Of Great Wave Length // *Phys. Rev. (Series I)*. 1897. Vol. 4, № 4. P. 314–323.
33. Rubens H., Nichols E. F. Certain Optical and Electro-Magnetic Properties of Heat Waves of Great Wave-Length, I // *Phys. Rev. (Series I)*. 1897. Vol. 5, № 2. P. 98–112.
34. Rubens H., Nichols E. F. Certain Properties of Heat Waves of Great Wave-Length. II // *Phys. Rev. (Series I)*. 1897. Vol. 5, № 3. P. 152–169.
35. Rubens H., Kurlbaum F. On the Heat Radiation of Long Wave-Length Emitted by Black Bodies at Different Temperatures // *Astrophys. J.* 1901. Vol. 14. P. 335.
36. Jammer M. *The Conceptual Development of Quantum Mechanics (The History of Modern Physics 1880-1950, Vol 12)*. 2nd Revise. American Institute of Physics;

Subsequent edition, 1989. 436 p.

37. Rubens H., von Baeyer O. LXXX. On extremely long waves, emitted by the quartz mercury lamp // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1911. Vol. 21, № 125. P. 689–695.
38. Wood R. W. LXXXV. The echelette grating for the infra-red // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1910. Vol. 20, № 118. P. 770–778.
39. Hagen E., Rubens H. XVI. On some relations between the optical and the electrical qualities of metals // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1904. Vol. 7, № 38. P. 157–179.
40. Lodge O. J. Electrical Radiation from Conducting Spheres, an Electric Eye, and a Suggestion regarding Vision // Nature. 1890. Vol. 41, № 1064. P. 462–463.
41. Lebedew P. Ueber die Doppelbrechung der Strahlen electrischer Kraft // Ann. der Phys. und Chemie. 1895. Vol. 292, № 9. P. 1–17.
42. Glagolewa-Arkadiewa A. Short Electromagnetic Waves of Wave-length up to 82 Microns // Nature. 1924. Vol. 113, № 2844. P. 640–640.
43. Nichols E. F., Tear J. D. Short Electric Waves // Phys. Rev. 1923. Vol. 21, № 6. P. 587–610.
44. Langley S. P. The Bolometer // Nature. 1881. Vol. 25, № 627. P. 14–16.
45. Barnes R. B., Benedict W. S., Lewis C. M. The Far Infrared Spectrum of H₂O // Phys. Rev. 1935. Vol. 47, № 12. P. 918–921.
46. Randall H. M. et al. The Far Infrared Spectrum of Water Vapor // Phys. Rev. 1937. Vol. 52, № 3. P. 160–174.
47. Golay M. J. E. A Pneumatic Infra-Red Detector // Rev. Sci. Instrum. 1947. Vol. 18, № 5. P. 357–362.
48. Andrews D. H., Milton R. M., DeSorbo W. A Fast Superconducting Bolometer // J. Opt. Soc. Am. 1946. Vol. 36, № 9. P. 518–524.
49. Rosse E. of. On the radiation of heat from the moon // Proc. R. Soc. London. Royal Society, 1869. Vol. 17. P. 436–443.
50. Rosse E. of. On the Radiation of Heat from the Moon.--No. II // Proc. R. Soc. London. The Royal Society, 1870. Vol. 19. P. 9–14.

51. Rosse E. of. The Bakerian Lecture.— On the radiation of heat from the moon, the law of its absorption by our atmosphere, and of its variation in amount with her phases // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1873. Vol. 163. P. 587–627.
52. Sinton W. M. Taking the Temperature of the Moon and Planets // *Astron. Soc. Pacific Leaflet.* 1958. Vol. 7, № 345. P. 361–368.
53. Langley S. P. Researches on solar heat and its absorption by the earth's atmosphere. A report of the Mount Whitney expedition. Washington: Govt. print. off., 1884. 242 p.
54. Langley S. P. The temperature of the moon // *Science* 1886. Vol. ns-7, № 155. P. 79–79.
55. Langley S. P. The solar and the lunar spectrum. (From studies at the Allegheny observatory) // *Mem. Natl. Acad. Sci. Washington,* 1889. Vol. 4, № 2. P. 159–170.
56. Nichols E. F., Colton A. L., St. John C. E. On the heat radiation of Arcturus, Vega, Jupiter, and Saturn. // *Astrophys. J.* 1901. Vol. 13, № 2. P. 101–141.
57. Coblentz W. W. Note on the Radiation from Stars // *Publ. Astron. Soc. Pacific.* 1914. Vol. 26. P. 169.
58. Coblentz W. W. The Measurement of Solar, Sky, Nocturnal and Stellar Radiation // *J. Opt. Soc. Am.* 1921. Vol. 5, № 3. P. 269–278.
59. Pettit E., Nicholson S. B. Stellar radiation measurements. // *Astrophys. J.* 1928. Vol. 68. P. 279–308.
60. Hall J. S. Photo-Electric Photometry in the Infra-Red with the Loomis Telescope // *Astrophys. J.* 1934. Vol. 79. P. 145–182.
61. Lequeux J. Early infrared astronomy // *J. Astron. Hist. Herit.* 2009. Vol. 12, № 2. P. 125–140.
62. Turon-Lacarrieu P., Verdet J.-P. Quelques données sur l'absorption atmosphérique de 50 μ à 1 mm // *Ann. d'Astrophysique.* 1968. Vol. 31. P. 237–243.
63. Gay J. Balloon Observations in the Submillimeter Region // *Astron. Astrophys.* 1970. Vol. 6. P. 327–348.
64. Hoffmann W. F., Frederick C. L. Far-Infrared Observation of the Galactic-Center Region at 100 Microns // *Astrophys. J.* 1969. Vol. 155. P. L9.
65. Lequeux J. The Nature of the Far-Infrared Radiation of the Galactic Center // *Astrophys. J.* 1970. Vol. 159. P. 459–462.

66. Biraud Y. et al. Transmission atmosphérique et spectroscopie solaire en ondes submillimétriques // *Astron. Astrophys.* 1969. Vol. 2. P. 413–418.
67. Walker C. K. *Terahertz Astronomy*. 1st Editio. CRC Press, 2015. 367 p.
68. Farrah D. et al. Review: far-infrared instrumentation and technological development for the next decade // *J. Astron. Telesc. Instruments, Syst.* 2019. Vol. 5, № 2. P. 020901.
69. Dicke R. H. et al. Cosmic Black-Body Radiation // *Astrophys. J.* 1965. Vol. 142. P. 414–419.
70. Penzias A. A., Wilson R. W. A Measurement of Excess Antenna Temperature at 4080 Mc/s. // *Astrophys. J.* 1965. Vol. 142. P. 419–421.
71. Roll P. G., Wilkinson D. T. Cosmic Background Radiation at 3.2 cm-Support for Cosmic Black-Body Radiation // *Phys. Rev. Lett.* 1966. Vol. 16, № 10. P. 405–407.
72. Ratra B., Vogeley M. S. The Beginning and Evolution of the Universe // *Publ. Astron. Soc. Pacific*. 2008. Vol. 120, № 865. P. 235–265.
73. Page L. et al. Three-Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Polarization Analysis // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 2007. Vol. 170, № 2. P. 335–376.
74. Auston D. H. Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1975. Vol. 26, № 3. P. 101–103.
75. Hossain A., Rashid M. H. Pyroelectric detectors and their applications // *IEEE Trans. Ind. Appl.* 1991. Vol. 27, № 5. P. 824–829.
76. Beerman H. P. The pyroelectric detector of infrared radiation // *IEEE Trans. Electron Devices*. 1969. Vol. 16, № 6. P. 554–557.
77. Piestrup M. A., Fleming R. N., Pantell R. H. Continuously tunable submillimeter wave source // *Appl. Phys. Lett.* 1975. Vol. 26, № 8. P. 418–421.
78. Kawase K. et al. Coherent tunable THz-wave generation from LiNbO₃ with monolithic grating coupler // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68, № 18. P. 2483–2485.
79. Kawase K. et al. Unidirectional radiation of widely tunable THz wave using a prism coupler under noncollinear phase matching condition // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71, № 6. P. 753–755.
80. Imai K. et al. Injection-seeded terahertz-wave parametric oscillator // *Appl. Phys. Lett.*

2001. Vol. 78, № 8. P. 1026–1028.
81. Kawase K., Shikata J., Ito H. Terahertz wave parametric source // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2002. Vol. 35, № 3. P. R1–R14.
 82. Imai K. et al. Achromatically injection-seeded terahertz-wave parametric generator // *Opt. Lett.* 2002. Vol. 27, № 24. P. 2173.
 83. Shikata J. et al. Tunable terahertz-wave parametric oscillators using LiNbO₃ and MgO:LiNbO₃ crystals // *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 2000. Vol. 48, № 4. P. 653–661.
 84. Kawase K. et al. Transform-limited, narrow-linewidth, terahertz-wave parametric generator // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78, № 19. P. 2819–2821.
 85. Sato A. et al. Tabletop terahertz-wave parametric generator using a compact, diode-pumped Nd:YAG laser // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. Vol. 72, № 9. P. 3501–3504.
 86. Kawase K. et al. Injection-seeded terahertz-wave parametric generator with wide tunability // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80, № 2. P. 195–197.
 87. Edwards T. et al. Compact source of continuously and widely-tunable terahertz radiation. // *Opt. Express.* 2006. Vol. 14, № 4. P. 1582–1589.
 88. Hayashi S. et al. Output power enhancement of a palmtop terahertz-wave parametric generator // *Appl. Opt.* 2007. Vol. 46, № 1. P. 117–123.
 89. Hayashi S. et al. Tunability enhancement of a terahertz-wave parametric generator pumped by a microchip Nd:YAG laser // *Appl. Opt.* 2009. Vol. 48, № 15. P. 2899–2902.
 90. Brown E. R., Smith F. W., McIntosh K. A. Coherent millimeter-wave generation by heterodyne conversion in low-temperature-grown GaAs photoconductors // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73, № 3. P. 1480–1484.
 91. Verghese S., McIntosh K. A., Brown E. R. Highly tunable fiber-coupled photomixers with coherent terahertz output power // *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 1997. Vol. 45, № 8. P. 1301–1309.
 92. Komandin G. A. et al. BWO Generators for Terahertz Dielectric Measurements // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2013. Vol. 3, № 4. P. 440–444.
 93. Tan P. et al. Terahertz radiation sources based on free electron lasers and their applications // *Sci. China Inf. Sci.* 2012. Vol. 55, № 1. P. 1–15.

94. Schöllkopf W. et al. The new IR and THz FEL facility at the Fritz Haber Institute in Berlin / ed. Biedron S. G. 2015. P. 95121L.
95. Glyavin M. Y., Luchinin A. G., Golubiatnikov G. Y. Generation of 1.5-kW, 1-THz Coherent Radiation from a Gyrotron with a Pulsed Magnetic Field // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, № 1. P. 015101.
96. Carr G. L. et al. High-power terahertz radiation from relativistic electrons // *Nature*. 2002. Vol. 420, № 6912. P. 153–156.
97. Mathis Y.-L., Gasharova B., Moss D. Terahertz Radiation at ANKA, the New Synchrotron Light Source in Karlsruhe // *J. Biol. Phys.* 2003. Vol. 29. P. 313–318.
98. Williams B. S. et al. 3.4-THz quantum cascade laser based on longitudinal-optical-phonon scattering for depopulation // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, № 7. P. 1015–1017.
99. Mukherjee M. et al. GaN IMPATT diode: a photo-sensitive high power terahertz source // *Semicond. Sci. Technol.* 2007. Vol. 22, № 12. P. 1258–1267.
100. Ahi K. Review of GaN-based devices for terahertz operation // *Opt. Eng.* 2017. Vol. 56, № 09. P. 090901.
101. Dhillon S. S. et al. The 2017 terahertz science and technology roadmap // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017. Vol. 50, № 4. P. 043001.
102. Grischkowsky D. et al. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1990. Vol. 7, № 10. P. 2006–2015.
103. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62, № 23. P. 15764–15777.
104. Beard M. C., Turner G. M., Schmuttenmaer C. A. Size-Dependent Photoconductivity in CdSe Nanoparticles as Measured by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, № 9. P. 983–987.
105. Turner G. M., Beard M. C., Schmuttenmaer C. A. Carrier Localization and Cooling in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 45. P. 11716–11719.
106. Huber R. et al. How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an

- electron–hole plasma // *Nature*. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 286–289.
107. Jacobsen R. H., Mittleman D. M., Nuss M.C. Chemical recognition of gases and gas mixtures with terahertz waves // *Opt. Lett.* 1996. Vol. 21, № 24. P. 2011–2013.
 108. Mittleman D. M. et al. Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 1998. Vol. 67, № 3. P. 379–390.
 109. Mittleman D. M., Jacobsen R. H., Nuss M. C. T-ray imaging // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 1996. Vol. 2, № 3. P. 679–692.
 110. Amenabar I., Lopez F., Mendikute A. In Introductory Review to THz Non-Destructive Testing of Composite Mater // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*. 2013. Vol. 34, № 2. P. 152–169.
 111. Zhu Y.-K. et al. A Review of Optical NDT Technologies // *Sensors*. 2011. Vol. 11, № 8. P. 7773–7798.
 112. Yakovlev E. V. et al. Non-Destructive Evaluation of Polymer Composite Materials at the Manufacturing Stage Using Terahertz Pulsed Spectroscopy // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2015. Vol. 5, № 5. P. 810–816.
 113. Titova L. V. et al. Intense THz pulses down-regulate genes associated with skin cancer and psoriasis: a new therapeutic avenue? // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3, № 1. P. 2363.
 114. Son J.-H., Oh S. J., Cheon H. Potential clinical applications of terahertz radiation // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, № 19. P. 190901.
 115. Waters J. W. et al. The Earth observing system microwave limb sounder (EOS MLS) on the aura Satellite // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 2006. Vol. 44, № 5. P. 1075–1092.
 116. Federici J., Moeller L. Review of terahertz and subterahertz wireless communications // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107, № 11. P. 111101.
 117. Seeds A. J. et al. TeraHertz Photonics for Wireless Communications // *J. Light. Technol.* 2015. Vol. 33, № 3. P. 579–587.
 118. Nave R. Interaction of Radiation with Matter [Electronic resource]. URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html> (accessed: 10.12.2020).
 119. Bichsel H., Schindler H. The Interaction of Radiation with Matter // *Particle Physics Reference Library: Volume 2: Detectors for Particles and Radiation* / ed. Fabjan C. W.,

- Schopper H. Cham: Springer International Publishing, 2020. P. 5–44.
120. Braeuer A. Interaction of Matter and Electromagnetic Radiation. 2015. P. 41–192.
 121. Compton A. H. A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements // *Phys. Rev.* 1923. Vol. 21, № 5. P. 483–502.
 122. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, 2011. 230 p.
 123. Schrader B. Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications / ed. Schrader B. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995. 787 p.
 124. Griffiths P. R., de Haseth J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd Editio. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007. 535 p.
 125. Hashimoto K. et al. Complementary vibrational spectroscopy // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10, № 1. P. 4411.
 126. Pearson J. C. et al. Pressure Broadening of Gas Phase Molecular Ions at Very Low Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75, № 16. P. 2940–2943.
 127. Leahy-Hoppa M. R. et al. Wideband terahertz spectroscopy of explosives // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 434, № 4–6. P. 227–230.
 128. Strachan C. J. et al. Using terahertz pulsed spectroscopy to study crystallinity of pharmaceutical materials // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 390, № 1–3. P. 20–24.
 129. Strachan C. J. et al. Using Terahertz Pulsed Spectroscopy to Quantify Pharmaceutical Polymorphism and Crystallinity // *J. Pharm. Sci.* 2005. Vol. 94, № 4. P. 837–846.
 130. Kawase K. et al. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints // *Opt. Express.* 2003. Vol. 11, № 20. P. 2549–2554.
 131. Heyden M. et al. Long-Range Influence of Carbohydrates on the Solvation Dynamics of Water - Answers from Terahertz Absorption Measurements and Molecular Modeling Simulations // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 17. P. 5773–5779.
 132. Ahn J. et al. Quantum Phase Retrieval of a Rydberg Wave Packet Using a Half-Cycle Pulse // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86, № 7. P. 1179–1182.
 133. Wetzels A. et al. The dynamics of a THz Rydberg wavepacket // *Eur. Phys. J. D.* 2001. Vol. 14, № 2. P. 157–165.
 134. Wade C. G. et al. Real-time near-field terahertz imaging with atomic optical fluorescence

- // Nat. Photonics. 2017. Vol. 11, № 1. P. 40–43.
135. Nogues G. et al. Seeing a single photon without destroying it // Nature. 1999. Vol. 400, № 6741. P. 239–242.
 136. Sedlacek J. A. et al. Microwave electrometry with Rydberg atoms in a vapour cell using bright atomic resonances // Nat. Phys. 2012. Vol. 8, № 11. P. 819–824.
 137. Meyer D. H. et al. Assessment of Rydberg atoms for wideband electric field sensing // J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 2020. Vol. 53, № 3. P. 034001.
 138. Ashcroft N. W., Mermin N. D. Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, 1976. 826 p.
 139. Horng J. et al. Drude conductivity of Dirac fermions in graphene // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83, № 16. P. 165113.
 140. Luo X. et al. Plasmons in graphene: Recent progress and applications // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2013. Vol. 74, № 11. P. 351–376.
 141. Ulbricht R. et al. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy // Rev. Mod. Phys. 2011. Vol. 83, № 2. P. 543–586.
 142. Jepsen P. U., Cooke D. G., Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications // Laser Photon. Rev. 2011. Vol. 5, № 1. P. 124–166.
 143. Jepsen P. U., Cooke D. G., Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications [Laser Photon. Rev. 5, No. 124-166 (2011)] // Laser Photon. Rev. 2012. Vol. 6, № 3. P. 418–418.
 144. Hlinka J. et al. Coexistence of the Phonon and Relaxation Soft Modes in the Terahertz Dielectric Response of Tetragonal BaTiO₃ // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, № 16. P. 167402.
 145. Petzelt J. et al. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in Na^{1/2}Bi^{1/2}TiO₃ // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Vol. 16, № 15. P. 2719–2731.
 146. Slocum D. M. et al. Atmospheric absorption of terahertz radiation and water vapor continuum effects // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2013. Vol. 127. P. 49–63.
 147. Harde H. et al. THz Time-Domain Spectroscopy on Ammonia // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, № 25. P. 6038–6047.

148. Harde H., Cheville R. A., Grischkowsky D. Terahertz Studies of Collision-Broadened Rotational Lines // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, № 20. P. 3646–3660.
149. Van Vleck J. H., Weisskopf V. F. On the Shape of Collision-Broadened Lines // *Rev. Mod. Phys.* 1945. Vol. 17, № 2–3. P. 227–236.
150. Fischer B. M., Walther M., Jepsen P. U. Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy // *Phys. Med. Biol.* 2002. Vol. 47, № 21. P. 3807–3814.
151. Buixaderas E., Kamba S., Petzelt J. Lattice Dynamics and Central-Mode Phenomena in the Dielectric Response of Ferroelectrics and Related Materials // *Ferroelectrics*. 2004. Vol. 308, № 1. P. 131–192.
152. Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E. On the Polar Vibrations of Alkali Halides // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 59, № 8. P. 673–676.
153. Barker A. S., Hopfield J. J. Coupled-Optical-Phonon-Mode Theory of the Infrared Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃, and KTaO₃ // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 135, № 6A. P. A1732–A1737.
154. Nuzhnyy D. et al. Infrared, terahertz, and microwave spectroscopy of the soft and central modes in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ // *Phys. Rev. B*. 2017. Vol. 96, № 17. P. 174113.
155. Kirk C. T. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 38, № 2. P. 1255–1273.
156. Suzuki T., Shimano R. Time-Resolved Formation of Excitons and Electron-Hole Droplets in Si Studied Using Terahertz Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103, № 5. P. 057401.
157. Ellison W. J. Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0–25THz and the Temperature Range 0–100°C // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2007. Vol. 36, № 1. P. 1–18.
158. Rønne C., Keiding S. R. Low frequency spectroscopy of liquid water using THz-time domain spectroscopy // *J. Mol. Liq.* 2002. Vol. 101, № 1–3. P. 199–218.
159. Buchner R., Barthel J., Stauber J. The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 306, № 1–2. P. 57–63.
160. Wachter W. et al. Is There an Anionic Hofmeister Effect on Water Dynamics? Dielectric

- Spectroscopy of Aqueous Solutions of NaBr, NaI, NaNO₃, NaClO₄, and NaSCN // *J. Phys. Chem. A*. 2005. Vol. 109, № 39. P. 8675–8683.
161. Pickwell E. et al. Simulation of terahertz pulse propagation in biological systems // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, № 12. P. 2190–2192.
162. Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics // *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9, № 4. P. 341–351.
163. Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics // *J. Chem. Phys.* 1942. Vol. 10, № 2. P. 98–105.
164. Davidson D. W. Dielectric relaxation in liquids: I. The representation of relaxation behavior // *Can. J. Chem.* 1961. Vol. 39, № 3. P. 571–594.
165. Havriliak S., Negami S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems // *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 2007. Vol. 14, № 1. P. 99–117.
166. van Exter M., Grischkowsky D. Optical and electronic properties of doped silicon from 0.1 to 2 THz // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 56, № 17. P. 1694–1696.
167. Thoman A. et al. Nanostructured gold films as broadband terahertz antireflection coatings // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, № 19. P. 195405.
168. Walther M. et al. Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76, № 12. P. 125408.
169. Nakayama T. Boson peak and terahertz frequency dynamics of vitreous silica // *Reports Prog. Phys.* 2002. Vol. 65, № 8. P. 1195–1242.
170. Kabeya M. et al. Boson peak dynamics of glassy glucose studied by integrated terahertz-band spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2016. Vol. 94, № 22. P. 224204.
171. Markel V. A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial // *J. Opt. Soc. Am. A*. 2016. Vol. 33, № 7. P. 1244–1256.
172. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // *Ann. Phys.* 1935. Vol. 416, № 7. P. 636–664.
173. Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures // *Physica*. 1965. Vol. 31, № 3. P. 401–406.
174. Simpkin R. Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's

- Equations // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2010. Vol. 58, № 3. P. 545–550.
175. Lichtenecker K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper // Phys. Zeitschrift. 1926. Vol. 27. P. 115–158.
176. Lichtenecker K., Rother K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungs-gesetzes aus allegemeinen Prinzipien der stationären Stromung // Phys. Zeitschrift. 1931. Vol. 32. P. 255–260.
177. Zakri T., Laurent J.-P., Vauclin M. Theoretical evidence for 'Lichtenecker's mixture formulae' based on the effective medium theory // J. Phys. D. Appl. Phys. 1998. Vol. 31, № 13. P. 1589–1594.
178. Neelakantaswamy P. S. et al. A Dielectric Model of the Human Blood. Ein dielektrisches Modell des menschlichen Blutes // Biomed. Tech. Eng. 1983. Vol. 28, № 1–2. P. 18–22.
179. Zheng Y. et al. Measurement of the complex permittivity of dry rocks and minerals: application of polythene dilution method and Lichtenecker's mixture formulae // Geophys. J. Int. 2005. Vol. 163, № 3. P. 1195–1202.
180. Levy O., Cherkaev E. Effective medium approximations for anisotropic composites with arbitrary component orientation // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114, № 16. P. 164102.
181. Arsenjewa-Heil A., Hell O. Eine neue Methode zur Erzeugung kurzer, ungedämpfter, elektromagnetischer Wellen großer Intensität // Zeitschrift für Phys. 1935. Vol. 95, № 11–12. P. 752–762.
182. Varian R. H., Varian S. F. A High Frequency Oscillator and Amplifier // J. Appl. Phys. 1939. Vol. 10, № 5. P. 321–327.
183. Kompfner R., Williams N. Backward-Wave Tubes // Proc. IRE. 1953. Vol. 41, № 11. P. 1602–1611.
184. Naftaly M. Metrology Issues and Solutions in THz Time-Domain Spectroscopy: Noise, Errors, Calibration // IEEE Sens. J. 2013. Vol. 13, № 1. P. 8–17.
185. Neu J., Schmuttenmaer C. A. Tutorial: An introduction to terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) // J. Appl. Phys. 2018. Vol. 124, № 23. P. 231101.
186. Schneider A. et al. Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. Vol. 23, № 9. P. 1822–1835.

187. Duvillaret L., Garet F., Coutaz J.-L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 1996. Vol. 2, № 3. P. 739–746.
188. Duvillaret L., Garet F., Coutaz J.-L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy // *Appl. Opt.* 1999. Vol. 38, № 2. P. 409–415.
189. Dorney T. D., Baraniuk R. G., Mittleman D. M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy // *J. Opt. Soc. Am. A.* 2001. Vol. 18, № 7. P. 1562–1571.
190. Chang P. C. Y., Walker J. G., Hopcraft K. I. Ray tracing in absorbing media // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2005. Vol. 96, № 3–4. P. 327–341.
191. Chen J., Lu H. Generalized laws of reflection and refraction from real valued boundary conditions // *Opt. Commun.* 2011. Vol. 284, № 16–17. P. 3802–3807.
192. Withayachumnankul W. et al. Material parameter extraction for terahertz time-domain spectroscopy using fixed-point iteration // *Proceedings 5840, Photonic Materials, Devices, and Applications* / ed. Badenes G., Abbott D., Serpenguzel A. 2005. P. 221–231.
193. Nelder J. A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // *Comput. J.* 1965. Vol. 7, № 4. P. 308–313.
194. Scheller M. Real-time terahertz material characterization by numerical three-dimensional optimization // *Opt. Express.* 2011. Vol. 19, № 11. P. 10647–10655.
195. Krüger M. et al. Uncertainty and Ambiguity in Terahertz Parameter Extraction and Data Analysis // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves.* 2011. Vol. 32, № 5. P. 699–715.
196. Hejase J. A., Rothwell E. J., Chahal P. Self-calibrating technique for terahertz time-domain material parameter extraction // *J. Opt. Soc. Am. A.* 2011. Vol. 28, № 12. P. 2561–2567.
197. Mickan S. P. et al. Thin film characterization using terahertz differential time-domain spectroscopy and double modulation // *Proceedings 4591, Electronics and Structures for MEMS II* / ed. Bergmann N. W. et al. 2001. P. 197–209.
198. Mickan S. P. et al. Double modulated differential THz-TDS for thin film dielectric

- characterization // *Microelectronics J.* 2002. Vol. 33, № 12. P. 1033–1042.
199. Balakrishnan J., Fischer B. M., Abbott D. Low noise spinning wheel technique for THz material parameter extraction // *Opt. Commun.* 2010. Vol. 283, № 10. P. 2301–2307.
200. Balakrishnan J., Fischer B. M., Abbott D. Fixed Dual-Thickness Terahertz Liquid Spectroscopy Using a Spinning Sample Technique // *IEEE Photonics J.* 2009. Vol. 1, № 2. P. 88–98.
201. Jin Y.-S. et al. Fast scanning of a pulsed terahertz signal using an oscillating optical delay line // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. Vol. 78, № 2. P. 023101.
202. Kim G.-J. et al. High speed scanning of terahertz pulse by a rotary optical delay line // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. Vol. 79, № 10. P. 106102.
203. Sinyukov A. M. et al. Rapid-phase modulation of terahertz radiation for high-speed terahertz imaging and spectroscopy // *Opt. Lett.* 2008. Vol. 33, № 14. P. 1593–1595.
204. Ming Li et al. Dielectric constant measurement of thin films using goniometric terahertz time-domain spectroscopy // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2001. Vol. 7, № 4. P. 624–629.
205. Li M. et al. Time-domain dielectric constant measurement of thin film in GHz–THz frequency range near the Brewster angle // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74, № 15. P. 2113–2115.
206. Angeluts A. A. et al. Reconstruction of the spectrum of the relative permittivity of the plane-parallel plate from the angular dependences of its transmission coefficients // *JETP Lett.* 2011. Vol. 93, № 4. P. 191–194.
207. Nakanishi A. et al. Terahertz time domain attenuated total reflection spectroscopy with an integrated prism system // *Rev. Sci. Instrum.* 2012. Vol. 83, № 3. P. 033103.
208. Grognot M., Gallot G. Quantitative measurement of permeabilization of living cells by terahertz attenuated total reflection // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 107, № 10. P. 103702.
209. Zou Y. et al. Label-free monitoring of cell death induced by oxidative stress in living human cells using terahertz ATR spectroscopy // *Biomed. Opt. Express.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 14–24.
210. Ahmed O. S. et al. Efficient Optimization Approach for Accurate Parameter Extraction With Terahertz Time-Domain Spectroscopy // *J. Light. Technol.* 2010. Vol. 28, № 11. P.

1685–1692.

211. Ahmed O. S. et al. Accurate characterization of doped semiconductors with terahertz spectroscopy // Proceedings 8007, Photonics North 2011 / ed. Kashyap R., Têtu M., Kleiman R. N. 2011. P. 80071K.
212. Ahmed O. S. et al. Efficient material parameters estimation with terahertz time-domain spectroscopy // Proceedings 7938, Terahertz Technology and Applications IV / ed. Sadwick L. P., O'Sullivan C. M. M. 2011. P. 793805.
213. Li Z. et al. Linewidth Extraction From the THz Absorption Spectra Using a Modified Lorentz Model // J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves. 2013. Vol. 34, № 10. P. 617–626.
214. Franz M., Fischer B. M., Walther M. The Christiansen effect in terahertz time-domain spectra of coarse-grained powders // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 2. P. 021107.
215. Bandyopadhyay A. et al. Effects of Scattering on THz Spectra of Granular Solids // Int. J. Infrared Millimeter Waves. 2007. Vol. 28, № 11. P. 969–978.
216. Shen Y. C., Taday P. F., Pepper M. Elimination of scattering effects in spectral measurement of granulated materials using terahertz pulsed spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 5. P. 051103.
217. Sundberg G. et al. Modeling Rough-Surface and Granular Scattering at Terahertz Frequencies Using the Finite-Difference Time-Domain Method // IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. 2010. Vol. 48, № 10. P. 3709–3719.
218. Scheller M. et al. Applications for effective medium theories in the terahertz regime // 2009 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. IEEE, 2009. P. 1–2.
219. Ye D. et al. Pulsed terahertz spectroscopy combined with hybrid machine learning approaches for structural health monitoring of multilayer thermal barrier coatings // Opt. Express. 2020. Vol. 28, № 23. P. 34875–34893.
220. Tu W. et al. Neural network-based hybrid signal processing approach for resolving thin marine protective coating by terahertz pulsed imaging // Ocean Eng. 2019. Vol. 173. P. 58–67.
221. Sun X. et al. Generalized regression neural network association with terahertz

- spectroscopy for quantitative analysis of benzoic acid additive in wheat flour // *R. Soc. Open Sci.* 2019. Vol. 6, № 7. P. 190485.
222. Liu F. et al. Secure Deep Learning for Intelligent Terahertz Metamaterial Identification // *Sensors*. 2020. Vol. 20, № 19. P. 5673.
223. Mitsuhashi R. et al. Terahertz tag identifiable through shielding materials using machine learning // *Opt. Express*. 2020. Vol. 28, № 3. P. 3517–3527.
224. Li Y. et al. Terahertz spectroscopic material identification using approximate entropy and deep neural network // 2017 IEEE National Aerospace and Electronics Conference (NAECON). IEEE, 2017. P. 52–56.
225. Naftaly M., Dudley R. Methodologies for determining the dynamic ranges and signal-to-noise ratios of terahertz time-domain spectrometers // *Opt. Lett.* 2009. Vol. 34, № 8. P. 1213–1215.
226. Katayama I. et al. Electric field detection of phase-locked near-infrared pulses using photoconductive antenna // *Opt. Express*. 2013. Vol. 21, № 14. P. 16248–16254.
227. Tani M. et al. Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs // *Appl. Opt.* 1997. Vol. 36, № 30. P. 7853–7859.
228. Shen Y. C. et al. Generation and detection of ultrabroadband terahertz radiation using photoconductive emitters and receivers // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, № 2. P. 164–166.
229. Fourier J. B. J. *Théorie Analytique de la Chaleur*. Cambridge: Cambridge University Press, 1822. 640 p.
230. Kotel'nikov V. A. On the transmission capacity of “ether” and wire in electric communications // *Uspekhi Fiz. Nauk*. 2006. Vol. 176, № 7. P. 762–770.
231. Nyquist H. Certain Topics in Telegraph Transmission Theory // *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* 1928. Vol. 47, № 2. P. 617–644.
232. Shannon C. E. A Mathematical Theory of Communication // *Bell Syst. Tech. J.* 1948. Vol. 27, № 4. P. 623–656.
233. Harris F. J. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform // *Proc. IEEE*. 1978. Vol. 66, № 1. P. 51–83.

234. Naylor D. A., Tahic M. K. Apodizing functions for Fourier transform spectroscopy // *J. Opt. Soc. Am. A*. 2007. Vol. 24, № 11. P. 3644–3648.
235. Vázquez-Cabo J. et al. Windowing of THz time-domain spectroscopy signals: A study based on lactose // *Opt. Commun.* 2016. Vol. 366. P. 386–396.
236. Galvão R. K. H. et al. Optimization of apodization functions in terahertz transient spectrometry // *Opt. Lett.* 2007. Vol. 32, № 20. P. 3008–3010.
237. Bafluelos-Saucedo M. A. Compensation of THz spectrum spurious oscillations by local apodization // *2015 IEEE SENSORS*. IEEE, 2015. P. 1–4.
238. Hewitt E., Hewitt R. E. The Gibbs-Wilbraham phenomenon: An episode in fourier analysis // *Arch. Hist. Exact Sci.* 1979. Vol. 21, № 2. P. 129–160.
239. Gibbs J. W. Fourier's Series // *Nature*. 1898. Vol. 59, № 1522. P. 200–200.
240. Pei J., Ye P., Xie W. Optimal wavelet analysis for THz-TDS pulse signals // *Proceedings 7277, Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM) 2008: Terahertz Science and Technology* / ed. Yao J., Liu S., Zhang X.-C. 2009. P. 727708.
241. Chen Y., Huang S., Pickwell-MacPherson E. Frequency-wavelet domain deconvolution for terahertz reflection imaging and spectroscopy // *Opt. Express*. 2010. Vol. 18, № 2. P. 1177–1190.
242. Zaytsev K. I. et al. An approach for automatic construction of the wavelet-domain denoising procedure for THz pulsed spectroscopy signal processing // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. Vol. 486, № 1. P. 012034.
243. Dolganova I. N. et al. Nanoparticle-enabled experimentally trained wavelet-domain denoising method for optical coherence tomography // *J. Biomed. Opt.* 2018. Vol. 23, № 09. P. 091406.
244. Dong J. et al. Terahertz frequency-wavelet domain deconvolution for stratigraphic and subsurface investigation of art painting // *Opt. Express*. 2016. Vol. 24, № 23. P. 26972–26985.
245. Zaytsev K. I. et al. Invariant embedding technique for medium permittivity profile reconstruction using terahertz time-domain spectroscopy // *Opt. Eng.* 2013. Vol. 52, № 6. P. 068203.
246. Huang N. E., Wu Z. A review on Hilbert-Huang transform: Method and its applications

- to geophysical studies // *Rev. Geophys.* 2008. Vol. 46, № RG2006. P. 1–23.
247. Qiao X. et al. Mean estimation empirical mode decomposition method for terahertz time-domain spectroscopy de-noising // *Appl. Opt.* 2017. Vol. 56, № 25. P. 7138–7145.
248. Coleman T. F., Li Y. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds // *SIAM J. Optim.* 1996. Vol. 6, № 2. P. 418–445.
249. Coleman T. F., Li Y. On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds // *Math. Program.* 1994. Vol. 67, № 1–3. P. 189–224.
250. Dennis J. E. J. Nonlinear least squares and equations // *The State of the Art in Numerical Analysis* / ed. Jacobs D. London, England: Academic Press, 1977. P. 269–312.
251. Levenberg K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares // *Q. Appl. Math.* 1944. Vol. 2, № 2. P. 164–168.
252. Marquardt D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters // *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 1963. Vol. 11, № 2. P. 431–441.
253. Moré J. J. The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory // *Numerical Analysis. Lecture Notes in Mathematics*. Berlin: Springer Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1978. P. 105–116.
254. Byrd R. H., Gilbert J. C., Nocedal J. A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming // *Math. Program.* 2000. Vol. 89, № 1. P. 149–185.
255. Byrd R. H., Hribar M. E., Nocedal J. An Interior Point Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming // *SIAM J. Optim.* 1999. Vol. 9, № 4. P. 877–900.
256. Waltz R. A. et al. An interior algorithm for nonlinear optimization that combines line search and trust region steps // *Math. Program.* 2006. Vol. 107, № 3. P. 391–408.
257. Bonnans J. F. et al. *Numerical Optimization: Theoretical and practical aspects*. Second rev. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. xiv+490 p.
258. Nocedal J., Wright S. J. *Numerical Optimization*. Springer, New York, NY, 2006. xxii+664 p.
259. Koopmans L. H. *The Spectral Analysis of Time Series*. Elsevier, 1995. 366 p.
260. Nyquist H. Regeneration Theory // *Bell Syst. Tech. J.* 1932. Vol. 11, № 1. P. 126–147.

261. Castañeda-Uribe O. A. et al. Comparative study of equivalent circuit models for photoconductive antennas // *Opt. Express*. 2018. Vol. 26, № 22. P. 29017–29031.
262. Jepsen P. U., Jacobsen R. H., Keiding S. R. Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas // *J. Opt. Soc. Am. B*. 1996. Vol. 13, № 11. P. 2424–2436.
263. Khiabani N. et al. Theoretical Modeling of a Photoconductive Antenna in a Terahertz Pulsed System // *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2013. Vol. 61, № 4. P. 1538–1546.
264. Schneider J. B. Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method [Electronic resource]. 2010. URL: www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd.
265. Dai J. et al. Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2004. Vol. 21, № 7. P. 1379–1386.
266. Musina G. R. et al. A comparison of terahertz optical constants and diffusion coefficients of tissue immersion optical clearing agents // *Saratov Fall Meeting 2018: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine* / ed. Tuchin V. V., Genina E. A. SPIE, 2019. P. 97.
267. Gavdush A. A. et al. Terahertz time-domain spectroscopy of astrophysical ice analogs: A pilot study // *EPJ Web Conf.* / ed. Silaev A. A. 2018. Vol. 195. P. 06004.
268. Chernomyrdin N. V. et al. In vitro terahertz spectroscopy of malignant brain gliomas embedded in gelatin slab // *2018 International Conference Laser Optics (ICLO)*. IEEE, 2018. P. 520–520.
269. Krupka J. et al. Measurements of Permittivity, Dielectric Loss Tangent, and Resistivity of Float-Zone Silicon at Microwave Frequencies // *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 2006. Vol. 54, № 11. P. 3995–4001.
270. Zhou K. et al. Dielectric Constant and Loss Tangent of Silicon at 700–900 GHz at Cryogenic Temperatures // *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* 2019. Vol. 29, № 7. P. 501–503.
271. Fan S. et al. Gelatin embedding: a novel way to preserve biological samples for terahertz imaging and spectroscopy // *Phys. Med. Biol.* 2015. Vol. 60, № 7. P. 2703–2713.
272. Meng K. et al. Terahertz pulsed spectroscopy of paraffin-embedded brain glioma // *J.*

- Biomed. Opt. 2014. Vol. 19, № 7. P. 077001.
273. Formanek F., Brun M.-A., Yasuda A. Contrast improvement of terahertz images of thin histopathologic sections // Biomed. Opt. Express. 2011. Vol. 2, № 1. P. 58–64.
274. Sun Y., Fischer B. M., Pickwell-MacPherson E. Effects of formalin fixing on the terahertz properties of biological tissues // J. Biomed. Opt. 2009. Vol. 14, № 6. P. 064017.
275. Lepeshov S. et al. Enhancement of terahertz photoconductive antenna operation by optical nanoantennas // Laser Photon. Rev. 2017. Vol. 11, № 1. P. 1600199.
276. Yachmenev A. E. et al. Metallic and dielectric metasurfaces in photoconductive terahertz devices: a review // Opt. Eng. 2019. Vol. 59, № 06. P. 061608.
277. Morozov M. Y. et al. Optical pumping in graphene-based terahertz/far-infrared superluminescent and laser heterostructures with graded-gap black-PxA_{1-x} absorbing-cooling layers // Opt. Eng. 2019. Vol. 59, № 06. P. 061606.
278. Yachmenev A. E. et al. Arsenides-and related III-V materials-based multilayered structures for terahertz applications: Various designs and growth technology // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2020. Vol. 66, № 2. P. 100485.
279. Sun Q. et al. Exploiting Total Internal Reflection Geometry for Terahertz Devices and Enhanced Sample Characterization // Adv. Opt. Mater. 2020. Vol. 8, № 3. P. 1900535.
280. Manjappa M., Singh R. Materials for Terahertz Optical Science and Technology // Adv. Opt. Mater. 2020. Vol. 8, № 3. P. 1901984.
281. Islam M. S. et al. Terahertz optical fibers [Invited] // Opt. Express. 2020. Vol. 28, № 11. P. 16089–16117.
282. Podzorov A., Gallot G. Low-loss polymers for terahertz applications // Appl. Opt. 2008. Vol. 47, № 18. P. 3254–3257.
283. Atakaramians S. et al. Terahertz dielectric waveguides // Adv. Opt. Photonics. 2013. Vol. 5, № 2. P. 169–215.
284. Scherger B. et al. Terahertz lenses made by compression molding of micropowders // Appl. Opt. 2011. Vol. 50, № 15. P. 2256–2262.
285. Nielsen K. et al. Porous-core honeycomb bandgap THz fiber // Opt. Lett. 2011. Vol. 36, № 5. P. 666–668.

286. Bao H. et al. Fabrication and characterization of porous-core honeycomb bandgap THz fibers // *Opt. Express*. 2012. Vol. 20, № 28. P. 29507–29517.
287. Ma T. et al. Graded index porous optical fibers – dispersion management in terahertz range // *Opt. Express*. 2015. Vol. 23, № 6. P. 7856–7869.
288. Zhou F. et al. Additive Manufacturing of a 3D Terahertz Gradient-Refractive Index Lens // *Adv. Opt. Mater.* 2016. Vol. 4, № 7. P. 1034–1040.
289. Li J. et al. 3D printed hollow core terahertz Bragg waveguides with defect layers for surface sensing applications // *Opt. Express*. 2017. Vol. 25, № 4. P. 4126–4144.
290. Nazarov M. M. et al. Eight-Capillary Cladding THz Waveguide With Low Propagation Losses and Dispersion // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2018. Vol. 8, № 2. P. 183–191.
291. Ma T. et al. 3D Printed Hollow-Core Terahertz Optical Waveguides with Hyperuniform Disordered Dielectric Reflectors // *Adv. Opt. Mater.* 2016. Vol. 4, № 12. P. 2085–2094.
292. Guerboukha H. et al. Planar Porous Components for Low-Loss Terahertz Optics // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7, № 15. P. 1900236.
293. Dupuis A. et al. Spectral characterization of porous dielectric subwavelength THz fibers fabricated using a microstructured molding technique // *Opt. Express*. 2010. Vol. 18, № 13. P. 13813–13828.
294. Chalmers B., LaBelle H. E., Mlavsky A. I. Edge-defined, film-fed crystal growth // *J. Cryst. Growth*. 1972. Vol. 13–14. P. 84–87.
295. Antonov P. I., Kurlov V. N. A review of developments in shaped crystal growth of sapphire by the Stepanov and related techniques // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2002. Vol. 44, № 2. P. 63–122.
296. Abrosimov N. V., Kurlov V. N., Rossolenko S. N. Automated control of Czochralski and shaped crystal growth processes using weighing techniques // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2003. Vol. 46, № 1–2. P. 1–57.
297. Han D. et al. Terahertz lens made out of natural stone // *Appl. Opt.* 2013. Vol. 52, № 36. P. 8670–8675.
298. Nazarov M. M. et al. Terahertz response of a polymer composite with high concentration of silicon micro- and nanoparticles // *Nanotechnologies Russ.* 2015. Vol. 10, № 3–4. P.

- 247–253.
299. Wichmann M. et al. Terahertz plastic compound lenses // *Appl. Opt.* 2013. Vol. 52, № 18. P. 4186–4191.
300. Šindler M. et al. Bulk magnetic terahertz metamaterials based on dielectric microspheres // *Opt. Express*. 2016. Vol. 24, № 16. P. 18340–18345.
301. Nakanishi A., Satozono H. Terahertz optical properties of wood–plastic composites // *Appl. Opt.* 2020. Vol. 59, № 4. P. 904–909.
302. Guerboukha H. et al. Silk Foam Terahertz Waveguides // *Adv. Opt. Mater.* 2014. Vol. 2, № 12. P. 1181–1192.
303. Zhang J., Grischkowsky D. Terahertz Time-Domain Spectroscopy Study of Silica Aerogels and Adsorbed Molecular Vapors // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 48. P. 18590–18600.
304. Simovski C. R. et al. Wire Metamaterials: Physics and Applications // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24, № 31. P. 4229–4248.
305. Tuniz A. et al. Drawn metamaterials with plasmonic response at terahertz frequencies // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96, № 19. P. 191101.
306. Habib M. S. et al. A prism based magnifying hyperlens with broad-band imaging // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110, № 10. P. 101106.
307. Komlenok M. S. et al. All-carbon diamond/graphite metasurface: Experiment and modeling // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 113, № 4. P. 041101.
308. Komlenok M. S. et al. Fabrication and electrodynamic properties of all-carbon terahertz planar metamaterials by laser direct-write // *Laser Phys. Lett.* 2018. Vol. 15, № 3. P. 036201.
309. Zhokhov A. A. et al. Photonic crystal microspheres // *Opt. Mater. (Amst)*. 2015. Vol. 49. P. 208–212.
310. Somenkov V. A. et al. Phase transformations in opals under thermal and thermobaric actions // *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. Vol. 11, № 3. P. 634–638.
311. Yurchenko S. O. et al. Enhanced third-harmonic generation in photonic crystals at band-gap pumping // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2017. Vol. 50, № 5. P. 055105.

312. Hartlen K. D., Athanasopoulos A. P. T., Kitaev V. Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays // *Langmuir*. 2008. Vol. 24, № 5. P. 1714–1720.
313. Masalov V. M., Sukhinina N. S., Emel'chenko G. A. Colloidal particles of silicon dioxide for the formation of opal-like structures // *Phys. Solid State*. 2011. Vol. 53, № 6. P. 1135–1139.
314. Masalov V. M., Sukhinina N. S., Emel'chenko G. A. Synthesis of Monodisperse Silica Nanoparticles via Heterogeneous Tetraethoxysilane Hydrolysis Using L-Arginine as a Catalyst // *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54, № 2. P. 156–162.
315. Smolyanskaya O. A. et al. Terahertz biophotonics as a tool for studies of dielectric and spectral properties of biological tissues and liquids // *Prog. Quantum Electron.* 2018. Vol. 62. P. 1–77.
316. Nabil M. et al. Preparation of crystalline silica (quartz, cristobalite, and tridymite) and amorphous silica powder (one step) // *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. Vol. 121. P. 22–26.
317. Arasuna A. et al. Structural changes of synthetic opal by heat treatment // *Phys. Chem. Miner.* 2013. Vol. 40, № 9. P. 747–755.
318. Samarov É. N. et al. Structural modification of synthetic opals during thermal treatment // *Phys. Solid State*. 2006. Vol. 48, № 7. P. 1280–1283.
319. Yurchenko S. O., Zaytsev K. I. Spectroscopy of Nafion in terahertz frequency range // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116, № 11. P. 113508.
320. Belyanchikov M. A. et al. Vibrational states of nano-confined water molecules in beryl investigated by first-principles calculations and optical experiments // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 45. P. 30740–30748.
321. Cherkasova O. P. et al. THz Spectroscopy of Bound Water in Glucose: Direct Measurements from Crystalline to Dissolved State // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*. 2020. Vol. 41, № 9. P. 1057–1068.
322. Nistler A. et al. Production and characterization of long-term stable superparamagnetic iron oxide-shell silica-core nanocomposites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. Vol. 442. P. 497–503.
323. Khanadeev V. A. et al. Large-scale high-quality 2D silica crystals: dip-drawing

- formation and decoration with gold nanorods and nanospheres for SERS analysis // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25, № 40. P. 405602.
324. Dykman L. A., Khlebtsov N. G. Methods for chemical synthesis of colloidal gold // *Russ. Chem. Rev.* 2019. Vol. 88, № 3. P. 229–247.
325. Guerboukha H., Nallappan K., Skorobogatiy M. Toward real-time terahertz imaging // *Adv. Opt. Photonics*. 2018. Vol. 10, № 4. P. 843–938.
326. Ryzhii M. et al. Concepts of infrared and terahertz photodetectors based on vertical graphene van der Waals and HgTe-CdHgTe heterostructures // *Opto-Electronics Rev.* 2019. Vol. 27, № 2. P. 219–223.
327. Sim Y. C. et al. Terahertz imaging of excised oral cancer at frozen temperature // *Biomed. Opt. Express*. 2013. Vol. 4, № 8. P. 1413–1421.
328. Yang X. et al. Biomedical Applications of Terahertz Spectroscopy and Imaging // *Trends Biotechnol.* 2016. Vol. 34, № 10. P. 810–824.
329. Sun Q. et al. Recent advances in terahertz technology for biomedical applications // *Quant. Imaging Med. Surg.* 2017. Vol. 7, № 3. P. 345–355.
330. Woodward R. M. et al. Terahertz Pulse Imaging of ex vivo Basal Cell Carcinoma // *J. Invest. Dermatol.* 2003. Vol. 120, № 1. P. 72–78.
331. Wallace V. P. et al. Terahertz pulsed imaging of basal cell carcinoma ex vivo and in vivo // *Br. J. Dermatol.* 2004. Vol. 151, № 2. P. 424–432.
332. Joseph C. S. et al. Imaging of ex vivo nonmelanoma skin cancers in the optical and terahertz spectral regions Optical and Terahertz skin cancers imaging // *J. Biophotonics*. 2014. Vol. 7, № 5. P. 295–303.
333. Zaytsev K. I. et al. In vivo terahertz spectroscopy of pigmented skin nevi: Pilot study of non-invasive early diagnosis of dysplasia // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106, № 5. P. 053702.
334. Reid C. B. et al. Terahertz pulsed imaging of freshly excised human colonic tissues // *Phys. Med. Biol.* 2011. Vol. 56, № 14. P. 4333–4353.
335. Doradla P. et al. Detection of colon cancer by continuous-wave terahertz polarization imaging technique // *J. Biomed. Opt.* 2013. Vol. 18, № 9. P. 090504.
336. Hou D. et al. Terahertz spectroscopic investigation of human gastric normal and tumor

- tissues // *Phys. Med. Biol.* 2014. Vol. 59, № 18. P. 5423–5440.
337. Doradla P., Joseph C., Giles R. H. Terahertz endoscopic imaging for colorectal cancer detection: Current status and future perspectives // *World J. Gastrointest. Endosc.* 2017. Vol. 9, № 8. P. 346–358.
338. Fitzgerald A. J. et al. Terahertz Pulsed Imaging of Human Breast Tumors // *Radiology.* 2006. Vol. 239, № 2. P. 533–540.
339. Ashworth P. C. et al. Terahertz pulsed spectroscopy of freshly excised human breast cancer // *Opt. Express.* 2009. Vol. 17, № 15. P. 12444–12454.
340. Truong B. C. Q. et al. A Dielectric Model of Human Breast Tissue in Terahertz Regime // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2015. Vol. 62, № 2. P. 699–707.
341. Oh S. J. et al. Study of freshly excised brain tissues using terahertz imaging // *Biomed. Opt. Express.* 2014. Vol. 5, № 8. P. 2837–2842.
342. Ji Y. Bin et al. Terahertz reflectometry imaging for low and high grade gliomas // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 36040.
343. Fan S. et al. In vivo terahertz reflection imaging of human scars during and after the healing process // *J. Biophotonics.* 2017. Vol. 10, № 9. P. 1143–1151.
344. Wang J. et al. In vivo terahertz imaging to evaluate scar treatment strategies: silicone gel sheeting // *Biomed. Opt. Express.* 2019. Vol. 10, № 7. P. 3584–3590.
345. Smolyanskaya O. A. et al. Multimodal Optical Diagnostics of Glycated Biological Tissues // *Biochem.* 2019. Vol. 84, № S1. P. 124–143.
346. Cherkasova O., Nazarov M., Shkurinov A. Noninvasive blood glucose monitoring in the terahertz frequency range // *Opt. Quantum Electron.* 2016. Vol. 48, № 3. P. 217.
347. Hernandez-Cardoso G. G. et al. Terahertz imaging for early screening of diabetic foot syndrome: A proof of concept // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 42124.
348. Shchepetilnikov A. V. et al. Quantitative analysis of water content and distribution in plants using terahertz imaging // *Opt. Eng.* 2020. Vol. 59, № 06. P. 061617.
349. Bajwa N. et al. Non-invasive terahertz imaging of tissue water content for flap viability assessment // *Biomed. Opt. Express.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 460–474.
350. Zhao H. et al. High-sensitivity terahertz imaging of traumatic brain injury in a rat model // *J. Biomed. Opt.* 2018. Vol. 23, № 3. P. 036015.

351. Cao Y. et al. Qualitative and quantitative detection of liver injury with terahertz time-domain spectroscopy // *Biomed. Opt. Express*. 2020. Vol. 11, № 2. P. 982–993.
352. Oh S. J. et al. Measurement depth enhancement in terahertz imaging of biological tissues // *Opt. Express*. 2013. Vol. 21, № 18. P. 21299–21305.
353. Kolesnikov A. S. et al. THz monitoring of the dehydration of biological tissues affected by hyperosmotic agents // *Phys. Wave Phenom.* 2014. Vol. 22, № 3. P. 169–176.
354. Kolesnikov A. S. et al. In-vitro terahertz spectroscopy of rat skin under the action of dehydrating agents // *Proceedings 9031, Saratov Fall Meeting 2013: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XV; and Laser Physics and Photonics XV* / ed. Genina E. A. et al. 2014. P. 90310D.
355. Kolesnikov A. S. et al. In vitro terahertz monitoring of muscle tissue dehydration under the action of hyperosmotic agents // *Quantum Electron.* 2014. Vol. 44, № 7. P. 633–640.
356. Smolyanskaya O. A. et al. Glycerol dehydration of native and diabetic animal tissues studied by THz-TDS and NMR methods // *Biomed. Opt. Express*. 2018. Vol. 9, № 3. P. 1198–1215.
357. He Y. et al. Freeze-thaw hysteresis effects in terahertz imaging of biomedical tissues // *Biomed. Opt. Express*. 2016. Vol. 7, № 11. P. 4711–4717.
358. He Y. et al. Determination of terahertz permittivity of dehydrated biological samples // *Phys. Med. Biol.* 2017. Vol. 62, № 23. P. 8882–8893.
359. Hoshina H. et al. Terahertz pulsed imaging of frozen biological tissues // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94, № 12. P. 123901.
360. Sim Y. C. et al. Temperature-Dependent Terahertz Imaging of Excised Oral Malignant Melanoma // *IEEE J. Biomed. Heal. Informatics*. 2013. Vol. 17, № 4. P. 779–784.
361. Guo L. et al. Observation of dehydration dynamics in biological tissues with terahertz digital holography [Invited] // *Appl. Opt.* 2017. Vol. 56, № 13. P. F173–F178.
362. Png G. M. et al. The impact of hydration changes in fresh bio-tissue on THz spectroscopic measurements // *Phys. Med. Biol.* 2008. Vol. 53, № 13. P. 3501–3517.
363. Barer R. Spectrophotometry of Clarified Cell Suspensions // *Science*. 1955. Vol. 121, № 3151. P. 709–715.
364. Genina E. A. et al. Optical clearing of biological tissues: prospects of application in

- medical diagnostics and phototherapy // *J. Biomed. Photonics Eng.* 2015. Vol. 1, № 1. P. 22–58.
365. Tuchin V. V. *Optical Clearing of Tissues and Blood*. SPIE, 2005. 256 p.
366. Stolnitz M. M. et al. Mathematical modeling of clearing liquid penetration into the skin // *Proceedings 6535, Saratov Fall Meeting 2006: Optical Technologies in Biophysics and Medicine VIII* / ed. Tuchin V. V. 2007. P. 653520–653527.
367. Oliveira L. M. et al. The characteristic time of glucose diffusion measured for muscle tissue at optical clearing // *Laser Phys.* 2013. Vol. 23, № 7. P. 075606.
368. Genin V. D. et al. Polyethylene glycol diffusion in ex vivo skin tissue // *AIP Conference Proceedings* 1688. 2015. P. 030028.
369. Tuchina D. K. et al. Quantification of glucose and glycerol diffusion in myocardium // *J. Innov. Opt. Health Sci.* 2015. Vol. 08, № 03. P. 1541006.
370. Yanina I. Y. et al. Optical monitoring of adipose tissue destruction under encapsulated lipase action // *J. Biophotonics*. 2018. Vol. 11, № 11. P. e201800058.
371. Wollaston W. H. *A Method of Examining Refractive and Dispersive Powers, by Prismatic Reflection* // *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1802. Vol. 92. P. 365–380.
372. Fraunhofer J. Determination of the refractive and color-dispersing power of different types of glass, in relation to the improvement of achromatic telescopes // *Mem. R. Acad. Sci. Munich*. Vol. 5. P. 193–226.
373. Botschwina P. Spectroscopic properties of interstellar molecules: Theory and experiment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. Vol. 5, № 16. P. 3337–3348.
374. Herbst E., van Dishoeck E. F. Complex Organic Interstellar Molecules // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2009. Vol. 47, № 1. P. 427–480.
375. Thaddeus P. The prebiotic molecules observed in the interstellar gas // *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 2006. Vol. 361, № 1474. P. 1681–1687.
376. Cami J. et al. Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula // *Science* (80-.). 2010. Vol. 329, № 5996. P. 1180–1182.
377. Jørgensen J. K. et al. Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA // *Astrophys. J.* 2012. Vol. 757, № 1. P. L4.
378. McGuire B. A. et al. Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide

- (CH₃CHCH₂O) // *Science*. 2016. Vol. 352, № 6292. P. 1449–1452.
379. Tielens A. G. G. M. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2008. Vol. 46, № 1. P. 289–337.
380. Gibb E. L. et al. Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 2004. Vol. 151, № 1. P. 35–73.
381. Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Whittet D. C. B. Observations of the Icy Universe // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2015. Vol. 53, № 1. P. 541–581.
382. Tielens A. G. G. M. The molecular universe // *Rev. Mod. Phys.* 2013. Vol. 85, № 3. P. 1021–1081.
383. Allamandola L. J. et al. Evolution of Interstellar Ices // *Space Sci. Rev. Dordrecht: Springer Netherlands*, 1999. Vol. 90, № 1–2. P. 219–232.
384. Muñoz Caro G. M., Dartois E. Prebiotic chemistry in icy grain mantles in space. An experimental and observational approach // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 5. P. 2173–2185.
385. Öberg K. I. Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 17. P. 9631–9663.
386. Siegel P. H. THz Instruments for Space // *IEEE Trans. Antennas Propag.* 2007. Vol. 55, № 11. P. 2957–2965.
387. Doyle D., Pilbratt G., Tauber J. The Herschel and Planck Space Telescopes // *Proc. IEEE*. 2009. Vol. 97, № 8. P. 1403–1411.
388. Gehrz R. D. et al. A new window on the cosmos: The Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy (SOFIA) // *Adv. Sp. Res.* 2009. Vol. 44, № 4. P. 413–432.
389. Jeans S. J. H. I. The stability of a spherical nebula // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character.* 1902. Vol. 199, № 312–320. P. 1–53.
390. Dutrey A. et al. CO study of the GM Aurigae Keplerian disk // *Astron. Astrophys.* 1998. Vol. 338, № 2. P. L63–L66.
391. Caselli P. et al. CO Depletion in the Starless Cloud Core L1544 // *Astrophys. J.* 1999. Vol. 523, № 2. P. L165–L169.
392. Hudgins D. M. et al. Mid- and far-infrared spectroscopy of ices - Optical constants and integrated absorbances // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 1993. Vol. 86. P. 713–870.

393. Ehrenfreund P. et al. Infrared spectroscopy of interstellar apolar ice analogs // *Astron. Astrophys.* 1997. Vol. 328, № 2. P. 649–669.
394. Baratta G. A., Palumbo M. E. Infrared optical constants of CO and CO₂ thin icy films // *J. Opt. Soc. Am. A.* 1998. Vol. 15, № 12. P. 3076–3085.
395. Loeffler M. J. et al. CO₂ synthesis in solid CO by Lyman- α photons and 200 keV protons // *Astron. Astrophys.* 2005. Vol. 435, № 2. P. 587–594.
396. Dartois E. Spectroscopic evidence of grain ice mantle growth in YSOs // *Astron. Astrophys.* 2006. Vol. 445, № 3. P. 959–970.
397. Elisabetta Palumbo M. et al. The profile of the 2140 cm⁻¹ solid CO band on different substrates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8, № 2. P. 279–284.
398. Warren S. G., Brandt R. E. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave: A revised compilation // *J. Geophys. Res.* 2008. Vol. 113, № D14. P. D14220.
399. Mastrapa R. M. et al. Optical constants of amorphous and crystalline H₂O-ice: 2.5-22 μ m (4000-455 cm⁻¹) optical constants of H₂O-ice // *Astrophys. J.* 2009. Vol. 701, № 2. P. 1347–1356.
400. Anderson A., Leroi G. E. Far-Infrared Spectra of Crystalline Nitrogen and Carbon Monoxide // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 45, № 11. P. 4359–4360.
401. Ron A., Schnepf O. Lattice Vibrations of the Solids N₂, CO₂, and CO // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, № 10. P. 3991–3998.
402. Moore M. H. et al. Infrared spectra of crystalline phase ices condensed on silicate smokes at T less than 20 K // *Astrophys. J.* 1994. Vol. 428, № 2. P. L81–L84.
403. Giuliano B. M. et al. Interstellar ice analogs: band strengths of H₂O, CO₂, CH₃OH, and NH₃ in the far-infrared region // *Astron. Astrophys.* 2014. Vol. 565. P. A108.
404. Giuliano B. M. et al. Interstellar ice analogs: H₂O ice mixtures with CH₃OH and NH₃ in the far-IR region // *Astron. Astrophys.* 2016. Vol. 592. P. A81.
405. Allodi M. A. et al. The structure and dynamics of carbon dioxide and water containing ices investigated via THz and mid-IR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 8. P. 3442–3455.
406. Ioppolo S. et al. THz and mid-IR spectroscopy of interstellar ice analogs: methyl and carboxylic acid groups // *Faraday Discuss.* 2014. Vol. 168. P. 461–484.

407. McGuire B. A. et al. THz time-domain spectroscopy of mixed CO₂–CH₃OH interstellar ice analogs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 30. P. 20199–20207.
408. Urso R. G. et al. Combined infrared and Raman study of solid CO // *Astron. Astrophys.* 2016. Vol. 594. P. A80.
409. Baratta G. A., Palumbo M. E. The profile of the bending mode band in solid CO₂ // *Astron. Astrophys.* 2017. Vol. 608. P. A81.
410. Huang Z. et al. Breast cancer incidence and mortality: trends over 40 years among women in Shanghai, China // *Ann. Oncol.* 2016. Vol. 27, № 6. P. 1129–1134.
411. Karimkhani C. et al. Global Skin Disease Morbidity and Mortality // *JAMA Dermatology.* 2017. Vol. 153, № 5. P. 406–412.
412. Ostrom Q. T. et al. CBTRUS Statistical Report: Primary Brain and Other Central Nervous System Tumors Diagnosed in the United States in 2011–2015 // *Neuro. Oncol.* 2018. Vol. 20, № 4. P. iv1–iv86.
413. Bray F. et al. Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries // *CA. Cancer J. Clin.* 2018. Vol. 68, № 6. P. 394–424.
414. Siegel R. L., Miller K. D., Jemal A. Cancer statistics, 2019 // *CA. Cancer J. Clin.* 2019. Vol. 69, № 1. P. 7–34.
415. Arumi-Uria M., McNutt N. S., Finnerty B. Grading of Atypia in Nevi: Correlation with Melanoma Risk // *Mod. Pathol.* 2003. Vol. 16, № 8. P. 764–771.
416. Louis D. N. et al. The 2016 World Health Organization Classification of Tumors of the Central Nervous System: a summary // *Acta Neuropathol.* 2016. Vol. 131, № 6. P. 803–820.
417. Garzon-Muvdi T. et al. Intraoperative imaging techniques for glioma surgery // *Futur. Oncol.* 2017. Vol. 13, № 19. P. 1731–1745.
418. Møller U. et al. Terahertz reflection spectroscopy of Debye relaxation in polar liquids [Invited] // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2009. Vol. 26, № 9. P. A113–A125.
419. DiGirolamo M., Owens J. Water content of rat adipose tissue and isolated adipocytes in relation to cell size // *Am. J. Physiol. Content.* 1976. Vol. 231, № 5. P. 1568–1572.
420. Pickwell E. et al. Simulating the response of terahertz radiation to basal cell carcinoma

- using *ex vivo* spectroscopy measurements // *J. Biomed. Opt.* 2005. Vol. 10, № 6. P. 064021.
421. Walker G. C. et al. Modelling the propagation of terahertz radiation through a tissue simulating phantom // *Phys. Med. Biol.* 2004. Vol. 49, № 10. P. 1853–1864.
422. Pickwell E. et al. In vivo study of human skin using pulsed terahertz radiation // *Phys. Med. Biol.* 2004. Vol. 49, № 9. P. 1595–1607.
423. Ney M., Abdulhalim I. Modeling of reflectometric and ellipsometric spectra from the skin in the terahertz and submillimeter waves region // *J. Biomed. Opt.* 2011. Vol. 16, № 6. P. 067006.
424. Fitzgerald A. J., Pickwell-MacPherson E., Wallace V. P. Use of Finite Difference Time Domain Simulations and Debye Theory for Modelling the Terahertz Reflection Response of Normal and Tumour Breast Tissue // *PLoS One* / ed. Georgakoudi I. 2014. Vol. 9, № 7. P. e99291.
425. Truong B. C. Q. et al. The Potential of the Double Debye Parameters to Discriminate Between Basal Cell Carcinoma and Normal Skin // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2015. Vol. 5, № 6. P. 990–998.
426. Tielrooij K. J. et al. Dielectric Relaxation Dynamics of Water in Model Membranes Probed by Terahertz Spectroscopy // *Biophys. J.* 2009. Vol. 97, № 9. P. 2484–2492.
427. Torii T. et al. Measurements of glucose concentration in aqueous solutions using reflected THz radiation for applications to a novel sub-THz radiation non-invasive blood sugar measurement method // *Digit. Heal.* 2017. Vol. 3. P. 205520761772953.
428. Duponchel L. et al. Terahertz microfluidic sensor for in situ exploration of hydration shell of molecules // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2013. Vol. 123. P. 28–35.
429. Морозов Н. А. Периодические системы строения вещества: Теория образования химических элементов. Москва: Изд. т-ва И.Д. Сытина, 1907. 526 p.
430. Shiraga K. et al. Evaluation of the hydration state of saccharides using terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy // *Food Chem.* 2013. Vol. 140, № 1–2. P. 315–320.
431. Arikawa T., Nagai M., Tanaka K. Characterizing hydration state in solution using terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 2008.

Vol. 457, № 1–3. P. 12–17.

432. Stupp R. et al. Radiotherapy plus Concomitant and Adjuvant Temozolomide for Glioblastoma // *N. Engl. J. Med.* 2005. Vol. 352, № 10. P. 987–996.
433. Chang E. F. et al. Multiinstitutional validation of the University of California at San Francisco Low-Grade Glioma Prognostic Scoring System // *J. Neurosurg.* 2009. Vol. 111, № 2. P. 203–210.
434. Hefti M. et al. Fluorescence-Guided Surgery for Malignant Glioma: A Review on Aminolevulinic Acid Induced Protoporphyrin IX Photodynamic Diagnostic in Brain Tumors // *Curr. Med. Imaging Rev.* 2010. Vol. 6, № 4. P. 254–258.
435. Schatlo B. et al. Outcomes after combined use of intraoperative MRI and 5-aminolevulinic acid in high-grade glioma surgery // *Neuro. Oncol.* 2015. Vol. 17, № 12. P. 1560–1567.
436. Pustogarov N. et al. Hiding in the Shadows: CPOX Expression and 5-ALA Induced Fluorescence in Human Glioma Cells // *Mol. Neurobiol.* 2017. Vol. 54, № 7. P. 5699–5708.
437. Chen B. et al. Gross Total Resection of Glioma with the Intraoperative Fluorescence-guidance of Fluorescein Sodium // *Int. J. Med. Sci.* 2012. Vol. 9, № 8. P. 708–714.
438. Orringer D. A. et al. Rapid intraoperative histology of unprocessed surgical specimens via fibre-laser-based stimulated Raman scattering microscopy // *Nat. Biomed. Eng.* 2017. Vol. 1, № 2. P. 0027.
439. Kircher M. F. et al. A brain tumor molecular imaging strategy using a new triple-modality MRI-photoacoustic-Raman nanoparticle // *Nat. Med.* 2012. Vol. 18, № 5. P. 829–834.
440. Vasefi F. et al. Review of the potential of optical technologies for cancer diagnosis in neurosurgery: a step toward intraoperative neurophotonics // *Neurophotonics.* 2016. Vol. 4, № 1. P. 011010.
441. McIntyre G. I. Cell hydration as the primary factor in carcinogenesis: A unifying concept // *Med. Hypotheses.* 2006. Vol. 66, № 3. P. 518–526.
442. Yamaguchi S. et al. Brain tumor imaging of rat fresh tissue using terahertz spectroscopy // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 30124.

443. Yamaguchi S. et al. Origin and quantification of differences between normal and tumor tissues observed by terahertz spectroscopy // *Phys. Med. Biol.* 2016. Vol. 61, № 18. P. 6808–6820.
444. Chernomyrdin N. V. et al. Reflection-mode continuous-wave 0.15λ -resolution terahertz solid immersion microscopy of soft biological tissues // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 113, № 11. P. 111102.
445. Wesseling P., Capper D. WHO 2016 Classification of gliomas // *Neuropathol. Appl. Neurobiol.* 2018. Vol. 44, № 2. P. 139–150.
446. Jeong J.-W. et al. Multi-modal imaging of tumor cellularity and Tryptophan metabolism in human Gliomas // *Cancer Imaging.* 2015. Vol. 15, № 1. P. 10.
447. Abbas Z. et al. Quantitative water content mapping at clinically relevant field strengths: A comparative study at 1.5T and 3T // *Neuroimage.* 2015. Vol. 106. P. 404–413.
448. Neeb H., Zilles K., Shah N. J. A new method for fast quantitative mapping of absolute water content in vivo // *Neuroimage.* 2006. Vol. 31, № 3. P. 1156–1168.
449. Neeb H. et al. Fast quantitative mapping of absolute water content with full brain coverage // *Neuroimage.* 2008. Vol. 42, № 3. P. 1094–1109.
450. DiResta G. R., Lee J., Arbit E. Measurement of brain tissue specific gravity using pycnometry // *J. Neurosci. Methods.* 1991. Vol. 39, № 3. P. 245–251.