

20 Электродинамические характеристики α -лактозы моногидрата в терагерцовом диапазоне*

© Г.А. Командин^{1,¶}, А.А. Гавдуш^{1,2}, Ю.Г. Гончаров¹, О.Е. Породинков¹, В.С. Ноздрин¹, С.В. Чучупал¹, И.Е. Спектор¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

¶ e-mail: gakomandin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.

В окончательной редакции 25.12.2018 г.

Принята к публикации 31.01.2019 г.

Методами инфракрасной, терагерцовой и субмиллиметровой спектроскопии получены экспериментальные спектры пропускания и отражения α -лактозы моногидрата в диапазоне частот от 5 до 5000 cm^{-1} при комнатной температуре. Экспериментальные спектры плотных прессованных таблеток и порошкообразных образцов проанализированы в рамках модели классического осциллятора. Определенные параметры полос поглощения резонансного и квазирелаксационного типов являются маркерами, по которым может проводиться селекция компонент в гетерогенных фармакологических и органических препаратах с применением методов когерентной субмиллиметровой и импульсной терагерцовой спектроскопии.

DOI: 10.21883/OS.2019.05.47658.7-19

Введение

Глобальной тенденцией развития аналитических и диагностических методов, применяемых в естественно-научных дисциплинах, является освоение новых экспериментальных технологий, к которым, безусловно, можно отнести спектроскопию терагерцового (ТГц) диапазона. Более столетия прошло с тех пор, как были получены первые результаты в области фундаментальной физики с использованием излучения на этих частотах [1,2]. До недавнего времени ТГц излучение активно использовалось преимущественно для исследований в физике конденсированного состояния, плазмы и в астрономии. Накопленный за это время опыт позволяет проводить исследования в области биологии, химии, фармакологии и медицины. Долгое время применение ТГц излучения для этих исследований было ограничено технологическими возможностями ТГц спектроскопии, а также низкой энергией фотонов ТГц длин волн. Острота первой проблемы в настоящее время в значительной степени снята, в том числе за счет успешного решения многих задач в физике конденсированного состояния. Вторая особенность обернулась преимуществом, поскольку низкоэнергетические длинноволновые ТГц фотоны как нельзя лучше подходят для исследований деликатных процессов, в которых более интенсивное воздействие с

неизбежностью привело бы к радикальному изменению состояния изучаемых объектов.

Наблюдаемые для различных объектов, в том числе биологических, релаксационные и резонансные линии в ТГц диапазоне частот могут быть использованы в качестве маркеров для изучения изменения их диэлектрического отклика в зависимости от термодинамических и морфологических факторов. Изучение этого влияния необходимо для разработки эффективных методов визуализации, определения концентрации и пространственного распределения элементов в сложных многокомпонентных системах. К таким системам относятся биоткани [3,4], лекарственные препараты [5], а также элементы микроэлектроники. Для решения задач имиджинга [6] принципиально важным является определение дисперсионных параметров каждой компоненты, а также исследование зависимости этих параметров от различных внешних факторов: температуры, давления, влажности, магнитного поля.

Для обработки таких оптических методов и определения границ их применимости большое значение имеет правильный выбор модельных объектов. С этой точки зрения α -лактозы моногидрат (α -LM) имеет ряд важных преимуществ, поскольку в его ТГц спектре есть и высокодобротные линии [7,8], и широкое фоновое поглощение. α -LM относится к группе дисахаридов и состоит из молекул галактозы и глюкозы, соединенных гликозидной связью. В чистом виде α -LM представляет собой микрокристаллы моноклинной симметрии пространственной группы $P2_1$ [9] с характерным размером кристаллитов порядка десятков микрометров и является удобным модельным объектом для изучения

* The 22nd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2018 (SFM'18): VI International Symposium „Optics and Biophotonics“ and XXII International School for Junior Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics, September 24–29, 2018, Saratov, Russia. <https://www.sgu.ru/structure/fiz/saratov-fall-meeting/previous-conferences/sara>

функции диэлектрического отклика многокомпонентных гетерогенных сред. Важная роль α -ЛМ в метаболических процессах инициировала большое количество исследований его физико-химических характеристик в интересах биологии, фармакологии и пищевой индустрии. Вместе с тем накопленный в настоящее время большой объем экспериментального и аналитического материала нельзя назвать полным, поскольку в доступной литературе нет достаточного описания электродинамических параметров α -ЛМ в ТГц диапазоне частот. Моделируются либо отдельные линии [10], либо трансформация спектра рассматривается на качественном уровне [11]. Целью настоящей работы является экспериментальное изучение α -ЛМ с применением методов когерентной субмиллиметровой спектроскопии, широкополосной импульсной ТГц спектроскопии с временным разрешением, инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии и анализ полученных спектров с использованием аддитивных моделей дисперсии для полного описания поглощения в ТГц диапазоне.

Экспериментальные методы

Когерентная квазимонохроматическая ЛОВ-спектроскопия (лампа обратной волны (ЛОВ) используется как источник ТГц излучения) в настоящее время является единственным методом независимой регистрации амплитуды и фазы прошедшей волны как в широком частотном диапазоне, так и в квазимонохроматическом режиме. Это обеспечивается режимом работы генератора излучения, когда при приложении к ЛОВ постоянного катодного напряжения ширина полосы генерации $\Delta\nu/\nu$ достигает значений 10^{-4} – 10^{-5} [12]. Перестройка частоты ЛОВ осуществляется изменением катодного напряжения, что позволяет непрерывно изменять частоту генерации в пределах 30% отклонения от центрального значения. Набор из 13 ЛОВ перекрывает диапазон от 40 GHz до 1.4 THz. Когерентность излучения позволяет выполнять измерение фазового сдвига в образце, размещенном в одном из плеч двухлучевого интерферометра Маха–Цендера [13]. Динамический диапазон регистрируемого спектра пропускания зависит

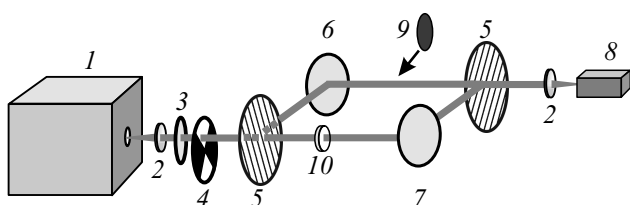


Рис. 1. Квазиоптическая схема когерентного субмиллиметрового ЛОВ-спектрометра с двухлучевым интерферометром Маха–Цендера. 1 — генератор излучения, 2 — линза, 3 — тонкопленочный аттенюатор, 4 — амплитудный модулятор, 5 — делители пучка, 6 — подвижное зеркало компенсатора фазового сдвига, 7 — фазовый модулятор, 8 — детектор, 9 — поглотитель излучения, 10 — образец.

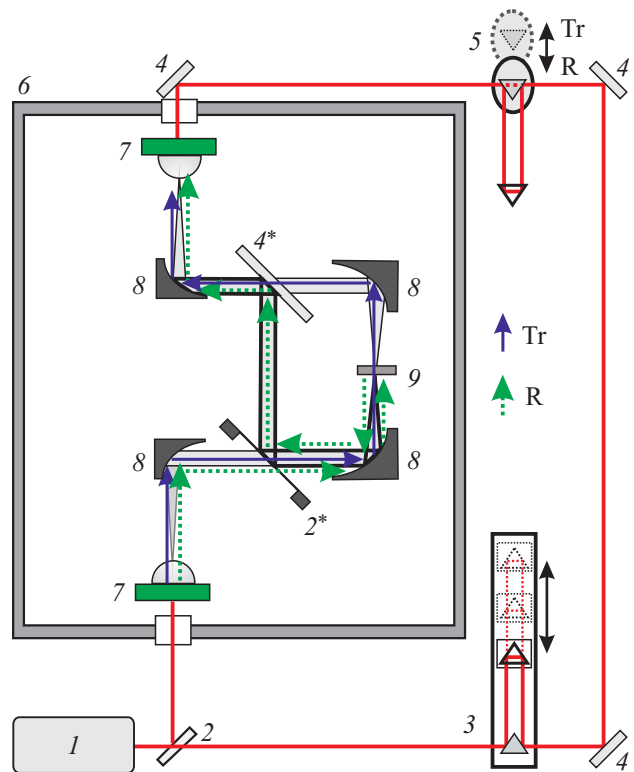


Рис. 2. Схема ТГц-спектрометра с временным разрешением, адаптированного для измерений спектров пропускания и отражения: 1 — фемтосекундный волоконный лазер накачки, 2 — делитель луча, 3 — линия задержки, 4 — зеркало, 5 — компенсатор, 6 — герметичная камера, 7 — фотопроводящая антенна, 8 — внеосевое параболическое зеркало, 9 — образец, 2* — делитель луча, 4* — зеркало (устанавливаются в ТГц оптический тракт при измерении спектров отражения). Пунктирная линия R — путь ТГц и лазерного лучей при измерении спектров отражения, сплошная линия Tr — путь ТГц и лазерного лучей при измерении спектров пропускания.

от особенностей генерации каждой ЛОВ. При усреднении по диапазону всей перестройки частоты ЛОВ он достигает 10^5 . На рис. 1 показана схема измерения комплексного коэффициента пропускания. Для измерения амплитуды второе плечо интерферометра перекрывается поглотителем 9, и измерения проводятся в переднем плече интерферометра в два этапа: с образцом 10 в тракте и без него. Измерения фазового сдвига в образце определяются по смещению зеркала компенсатора фазы 6. Этот сдвиг отслеживает изменение оптической толщины образца nd при его установке в переднее плечо интерферометра.

Спектрометр с временным разрешением (time-domain spectrometer — TDS) относится к классу светосильных широкополосных спектральных приборов, в которых для получения спектров требуется выполнение преобразований Фурье. Схема разработанного в ИОФ РАН TDS показана на рис. 2. В качестве источника и детектора ТГц излучения использованы фотопроводящие антенны 7

Fraunhofer IPM. Возбуждение фототока в антеннах обеспечивается фемтосекундными импульсами волоконного лазера 1 Toptica FemtoF Erb 780 с длиной волны излучения 780 nm и частотой следования импульсов 100 MHz. Отраженный от делителя 2 лазерный луч возбуждает фототок в излучающей антенне, а прошедший через систему зеркал 4 луч направляется к приемной антенне. Используемые антенны перекрывают частотный диапазон 0.1–4 THz. В силу различных потерь и искажений, в том числе и дифракционных, действительная и мнимая части комплексной проницаемости могут быть определены достоверно лишь в области частот 0.3–3 THz. Динамический диапазон регистрируемого пропускания в области максимального сигнала не хуже 10^6 и спадает к высокочастотному краю диапазона примерно до 10^3 . Разрешение спектрометра определяется диапазоном перемещения зеркала линии задержки 3 и составляет не более 0.1 cm^{-1} (3 GHz). TDS регистрирует амплитуду ТГц поля на приемной антенне в зависимости от времени, определяемого изменением длины оптического пути в линии задержки 3. Преобразование Фурье позволяет восстановить зависимость амплитуды регистрируемого сигнала от частоты. Спектр пропускания образца 9 получается по стандартной для ИК спектроскопии методике как отношение амплитудного спектра с образцом в оптическом тракте и опорного спектра без образца.

Большой проблемой измерений в ТГц и ИК диапазонах является поглощение излучения водяным паром атмосферы. В нашем спектрометре ТГц часть, включая антенны 7 и внеосевые параболические зеркала 8, размещена в герметичной камере 6, которая может быть вакуумирована до остаточного давления не более 10^{-3} mbar или заполнена любым сухим газом, например азотом или аргоном. Такое решение не только исключает влияние на спектр узких резонансных линий колебательно-вращательных переходов молекул H_2O [14], но и приводит к увеличению амплитуды регистрируемого сигнала на приемной антенне за счет снижения потерь на высокочастотном крыле дебаевской релаксации в водяном паре.

Точность определения дисперсионных параметров из спектров пропускания существенно выше, чем по данным измерений спектров отражения. Однако в случае сильного поглощения степень уменьшения толщины образца до величины, соответствующей уверенной регистрации прошедшего излучения, ограничивается хрупкостью материала, неоднородностью плотности и пространственного распределения его компонент. Кроме того, в многокомпонентных материалах морфология тонких 2D-образцов, а следовательно, и функция отклика может радикальным образом отличаться от объемных образцов эквивалентного состава. В этих случаях также необходимо измерение спектров отражения. Для измерения спектров отражения в стандартную оптическую схему измерения пропускания добавлены дополнительный делитель пучка 2* и зеркало 4*. Увеличение оптического пути ТГц излучения компенсируется дополнительной

длиной пути лазерного излучения 5. В такой конфигурации реализованы измерения спектров пропускания и с минимальными изменениями оптического тракта спектров отражения для нормального падения излучения на образец. В такой оптической схеме не происходит деление отраженного сигнала на *s*- и *p*-поляризованное излучение. На схеме сплошной стрелкой обозначен путь ТГц излучения при измерении спектров пропускания (Tr), а короткими штрихами — в конфигурации измерения отражения (R).

Измерения в области волновых чисел 20–4000 cm^{-1} выполнены на стандартном ИК фурье-спектрометре Bruker IFS-113v.

Анализ полос поглощения в экспериментальных спектрах отражения и пропускания выполнен с использованием аддитивной модели классического осциллятора:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_{j\text{TO}}^2}{\nu_{j\text{TO}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{TO}}}, \quad (1)$$

где ν_j — собственная частота, $\Delta\varepsilon_j$ — диэлектрический вклад, γ_j — константа затухания поперечной оптической (ТО) моды, ε_∞ — вклад высокочастотных механизмов дипольного поглощения. Параметры модели классического осциллятора определяются минимизацией отклонения расчетного спектра от экспериментальных данных. Эта модель хорошо описывает узкие резонансные полосы. В случае широких квазирелаксационных полос поглощения применение такой модели предпочтительнее модели релаксатора, поскольку позволяет избежать искажения расчетного спектра на высоких частотах из-за несоответствия релаксационной модели правилу сумм.

Для приготовления образцов использован порошок α -LM (SuperTab 30GR, DFE pharma). Были приготовлены два типа образцов: исходный порошок в кювете и спрессованные диски. Кювета представляла собой металлическую диафрагму с апертурой 9 mm и толщиной 2 mm. Окна кюветы изготовлены из майларовой пленки толщиной 3 μm . Порошок засыпался между окнами кюветы, после чего окна герметично приклеивались к диафрагме. Плоскопараллельные диски прессованной α -LM изготовлены в стандартной откачиваемой пресс-форме, помещенной в гидравлический пресс. Усилие прессования составило 24–30 kN. Была изготовлена серия таблеток диаметром 13 mm с толщинами от 0.36 до 3.8 mm.

Результаты и обсуждение

Методы ТГц спектроскопии позволяют регистрировать спектры α -LM в ограниченном частотном диапазоне по отношению к области внутри- и межмолекулярных колебаний [15]. В связи с этим возникает проблема описания дисперсии на высокочастотном крае рассматриваемого диапазона. Один из подходов описания высокочастотной дисперсии в ТГц диапазоне заключается в применении соотношений Зельмейера–Коши [16].

Он дает достаточно хорошее приближение для дальнейшего описания всего ТГц участка спектра. Однако близкорасположенные резонансы за пределами ТГц области формируют вклад, который может быть описан стандартным классическим осциллятором, параметры которого с хорошей достоверностью можно извлечь из ИК спектров. Для этого мы выполнили измерения спектров отражения прессованного образца α -LM на ИК фурье-спектрометре при остаточном давлении в камере 1–5 mbar при комнатной температуре. Для широкополосных ИК спектров присущи стандартные для ИК спектроскопии проблемы, связанные с измерением мелкодисперсных материалов. В первую очередь это рассеяние, область которого определена размерами кристаллитов. Сложность анализа колебательного спектра α -LM обусловлена низким коэффициентом отражения и сильным рассеянием. Рассеяние приводит к искажению спектра отражения на частотах выше 300–400 cm^{-1} . Для определения дисперсионных параметров путем моделирования спектров отражения потребовалось скорректировать экспериментальные результаты по известным и независимым данным, полученным из показателя преломления α -LM в оптическом и ближнем ИК диапазонах.

Моделирование спектра отражения с учетом данных ТГц спектров пропускания может быть выполнено сум-

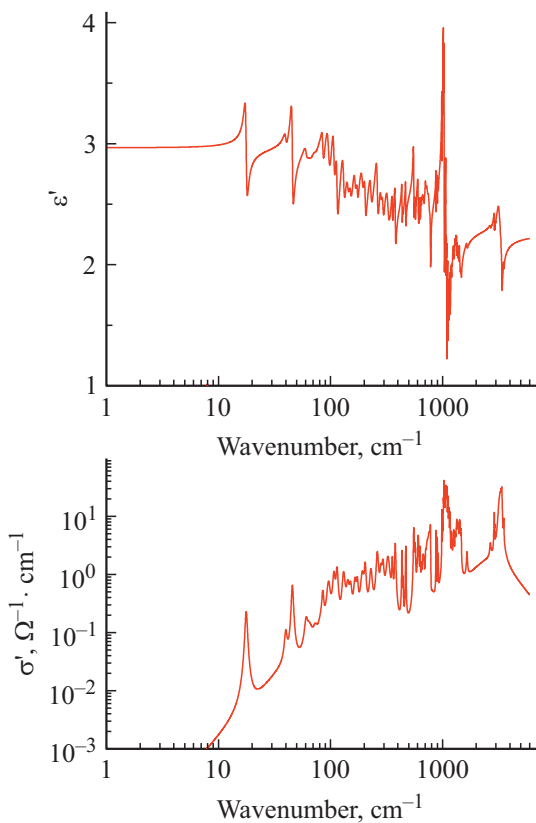


Рис. 3. Расчетные спектры диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и оптической проводимости $\sigma'(\nu)$ α -LM в ТГц — ИК диапазонах.

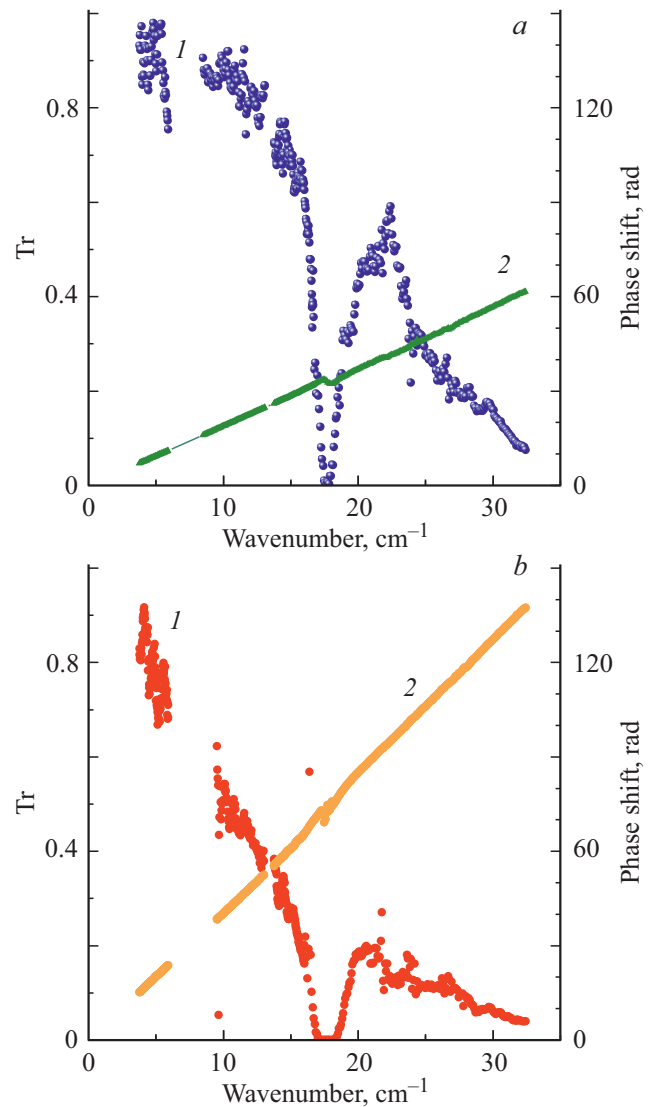


Рис. 4. Экспериментальные спектры коэффициента пропускания (1) и фазового сдвига (2) образцов α -LM: (a) порошка, (b) спрессованной таблетки.

мой, по меньшей мере, 81 гармонического осциллятора. Осцилляторы в ИК области представлены высокооборотными резонансными линиями (рис. 3). Поэтому для описания ТГц участка спектра допустимо использовать близлежащие ИК осцилляторы в диапазоне до 200 cm^{-1} . Все вышерасположенные полосы можно без потери точности заменить одним лоренцианом, дающим суммарный диэлектрический вклад высокочастотных колебаний.

Второй ТГц участок спектра, требующий калибровки, расположен ниже 300 GHz. Измерения на этих частотах выполнены с применением методов когерентной квази-монохроматической ЛОВ-спектроскопии. Определение оптических характеристик сыпучих материалов и пористых многокомпонентных таблеток является одним из перспективных направлений применения ТГц излучения в фармакологии [17,18]. Преимуществом ТГц диапазона

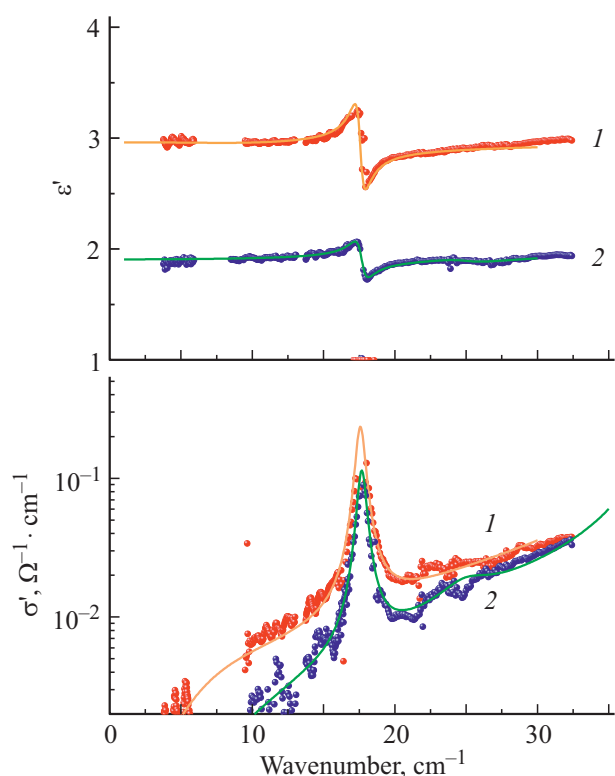


Рис. 5. Спектры диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(v)$ и оптической проводимости $\sigma'(v)$ прессованной таблетки (1) и порошка в кювете (2) α -LM, рассчитанные по формулам Френеля (точки) и по параметрам дисперсионного моделирования (сплошные линии).

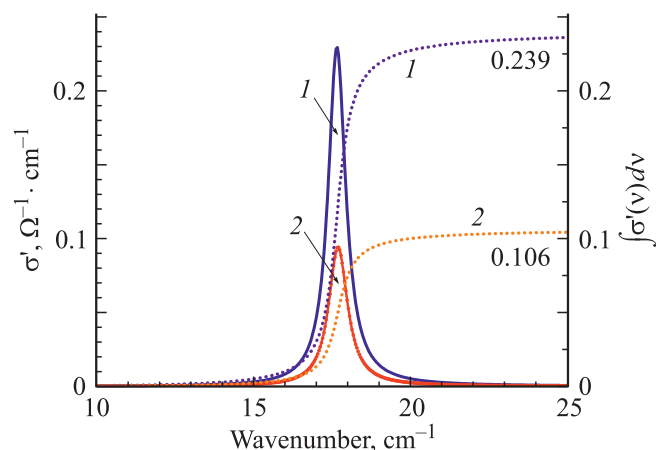


Рис. 6. Расчетный контур оптической проводимости $\sigma'(v)$ резонанса в области 17.6 cm^{-1} для прессованной таблетки (1) и порошка (2) α -LM. Правая шкала соответствует интегралу контуров спектров оптической проводимости.

по сравнению с ИК является незначительное влияние рассеяния на экспериментальные спектры. Помимо этого, уже хорошо проработаны вопросы применения приближения эффективной среды для анализа отклика релаксорных керамик [19] и композитов [20].

Оптические характеристики порошкообразных материалов могут быть получены из измерений композита, образованного прозрачной матрицей с внедренным в нее материалом, порошка в кювете и спрессованных дисков. Метод матрицы пригоден только для определения частот резонансных линий. Для расчетов спектров комплексных показателя преломления и диэлектрической проницаемости методы матрицы и порошка не пригодны, поскольку измеряются параметры многокомпонентной среды. Для такой системы диэлектрическая проницаемость является эффективной величиной. Связь между эффективной проницаемостью среды и проницаемостями компонентов задается эмпирическим соотношением Лихтенекера [21]:

$$\varepsilon_{\text{ef}} = \left(\sum_{i=1}^N V_i \varepsilon_i^\alpha \right)^{1/\alpha}, \quad (2)$$

где ε_{ef} — эффективная диэлектрическая проницаемость среды, ε_i — диэлектрическая проницаемость i -й компоненты, V_i — объемная доля i -й компоненты, N — число компонент, $-1 < \alpha < 1$ — подгоночная константа (коэффициент Лихтенекера), зависящая от морфологических особенностей и деполяризующих факторов компонентов.

Прозрачные полимерные материалы в ТГц диапазоне имеют показатель преломления больше единицы. В миллиметровом диапазоне длин волн для полиэтилена и майлара (полиэтилентерефталата) $n_{\text{PE}} = 1.41$ и $n_{\text{PTFE}} = 1.8$ соответственно [22]. В такой двухкомпонентной среде неизвестными остаются две величины: показатель преломления исследуемого материала и коэффициент Лихтенекера α . Другим методом является измерение порошка в кювете с окнами из полиэтилена или майлара. При толщине окон кюветы в несколько микрон и слое α -LM 2–3 мм погрешность, вносимая оптическими характеристиками окон в миллиметровом диапазоне длин волн, пренебрежимо мала. В этом случае второй компонентой образца является воздух с показателем преломления, близким к 1.

Экспериментальные спектры пропускания и фазового сдвига α -LM в виде порошка в кювете и спрессованного образца показаны на рис. 4, *a* и *b* соответственно. По этим данным рассчитаны спектры диэлектрического отклика с использованием формул Френеля для плоскопараллельного слоя и описанием полос поглощения по модели (1). Результаты показаны на рис. 5. Точки — данные расчетов по формулам Френеля, сплошная линия — подгонка по модели (1). Поскольку расчет по формулам Френеля выполняется напрямую, то в полученных спектрах содержатся все экспериментальные погрешности из амплитудных и фазовых спектров пропускания, а также искажения, привносимые геометрическими факторами. С учетом этого можно констатировать хорошее соответствие спектров, полученных обоими методами. Отметим, что в данных, полученных методом ЛОВ-спектроскопии, нет низкочастотного подъема поглощения, показанного,

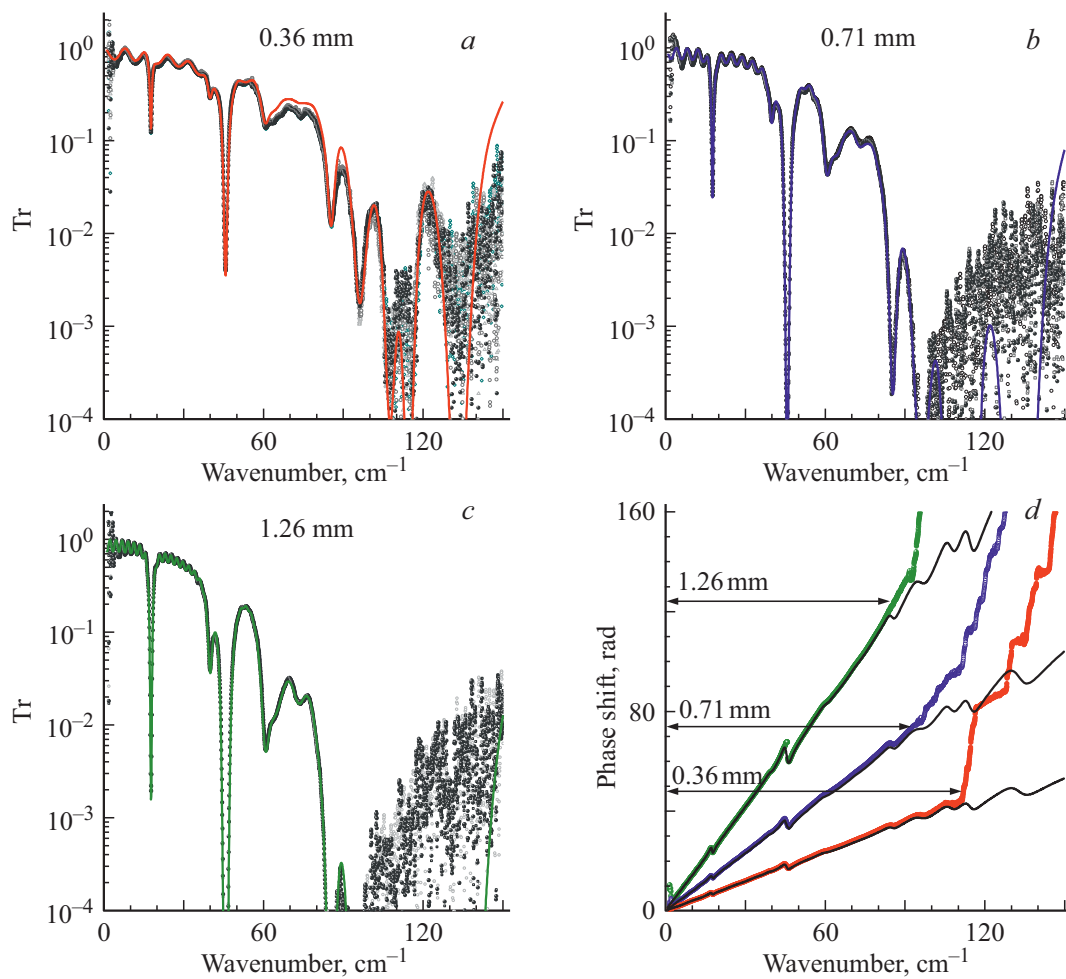


Рис. 7. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные кривые) спектры пропускания (*a, b, c*) и фазового сдвига (*d*) спрессованных таблеток α -LM разной толщины.

например, в работе [11]. Причина, на наш взгляд, заключается в низкой достоверности результатов TDS на низкочастотном краю диапазона из-за большой крутизны одноканального сигнала, получаемого после преобразования Фурье.

Расхождение в спектрах диэлектрической проницаемости $\epsilon'(v)$ прессованной таблетки и порошка составляет около 30%. Для определения коэффициента заполнения ϕ используется соотношение Бруггемана [23]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \phi \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}, \quad (3)$$

где n — измеренный показатель преломления пористой среды, n_D — показатель преломления плотного материала. Исходя из данных по диэлектрической проницаемости α -LM, приведенных на рис. 5, коэффициент заполнения порошка, рассчитанный в бездисперсионном участке спектра на частоте 5 cm^{-1} , составил $\phi \sim 0.56$.

Из дисперсионного анализа получены параметры резонанса на частоте 17.6 cm^{-1} . По ним рассчитаны спектры динамической проводимости для порошка и прессованной таблетки, представленные на рис. 6. Площадь

под контуром спектра проводимости пропорциональна квадрату эффективного заряда моды:

$$q^* \sim \int \sigma'(v) dv = \frac{2}{\pi} \sum_k \frac{(q_k^*)^2}{M_{\alpha,\beta}},$$

где $M_{\alpha,\beta}$ — приведенная масса ионов, участвующих в колебании. Интегрирование контуров резонанса 17.6 cm^{-1} дает значения 0.106 для порошка и 0.239 для таблетки. Отношение площадей контуров составляет 0.44 и указывает на объемную долю пор. Соответственно доля α -LM составляет 0.56, что совпадает с результатом, полученным по формуле (3).

Для измеренной в субмиллиметровом диапазоне величины эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{ef} и определенных объемных долей α -LM и пор коэффициент α определяется из соотношения (2): $(0.44 + 0.56 \cdot 2.99^\alpha)^{1/\alpha} = 1.86$. Это соотношение выполняется для $\alpha = 0.05$. Коэффициент Лихтенекера α зависит от деполяризующего фактора, который, в свою очередь, определяется геометрией кристаллитов, их пространственным распределением и значениями диэлек-

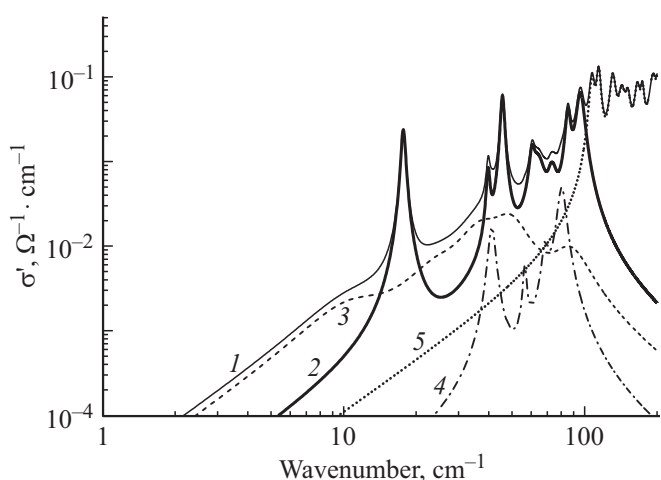


Рис. 8. Механизмы, формирующие функцию диэлектрического отклика α -LM в ТГц диапазоне. Разъяснение всех компонент спектра приведено в тексте.

трической проницаемости компонент смеси. В данном случае коэффициент α близок к нулю, что сводит уравнение (2) к среднегеометрической форме:

$$\varepsilon_{\text{ef}} = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i^{V_i}. \quad (4)$$

При подстановке в (4) измеренного значения диэлектрической проницаемости для прессованной α -LM $\varepsilon_L = 2.99$ и ее объемной доли $V_L = 0.56$ расчетная эффективная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{ef}} = 1.85$, что близко к измеренному значению 1.86. Близость коэффициента Лихтенекера к нулю является следствием низкого влияния деполяризации на ε_{ef} и указывает на изотропность распределения кристаллитов α -LM в образце.

Спектры пропускания и фазового сдвига спрессованных образцов α -LM в ТГц диапазоне при комнатной температуре показаны на рис. 7. Для количественного анализа и определения параметров полос поглощения мы выполнили измерения на образцах трех толщин. Широкодиапазонный спектр с охватом сильных полос поглощения оптимально измерять на тонком образце. Для регистрации слабых и широких полос измерения выполнены на толстых образцах. На рис. *a, b* и *c* приведены экспериментальные спектры пропускания для каждой отдельной частоты, на *d* — зависимости фазы от частоты для образцов всех трех толщин. Сплошными линиями на всех графиках показан расчет по модели (1). Подбор дисперсионных параметров проведен одновременно для спектров пропускания и фазового сдвига образцов всех толщин путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетного спектра от экспериментальных данных.

Моделирование спектров пропускания и фазового сдвига в таблетках α -LM позволило не только опре-

Параметры дисперсионного моделирования узких резонансных полос поглощения α -LM в ТГц диапазоне

N_{osc}	ν_j, cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_j$	γ_j, cm^{-1}	$\omega_{\text{xtl}}, \text{cm}^{-1}$ [15]	Assignment [15]
1	17.69	0.036	0.86	17.5	M. Rt
2	39.9	0.006	2.17	40.1	M. Tr
3	45.7	0.034	1.91	44.0	M. Rt
4	60.6	0.006	3.9	59.1	M. Tr
5	65.6	0.012	9.0	65.8	M. Rt
6	72.6	0.0013	4.2		
7	74.9	0.0028	6.6	77.4	Inter-rings

делить параметры резонансных полос, но и выявить дополнительные уширенные полосы, что иллюстрируется рис. 8. На этом рисунке спектр оптической проводимости α -LM для комнатной температуры показан кривой 1. Толстой кривой 2 показаны семь полос резонансного поглощения в ТГц диапазоне, однозначно определяемых из экспериментальных данных по пропусканию. Дополнительные вклады в виде широких полос 3 определены как расхождение между экспериментом и модельным спектром в широком частотном диапазоне. Природу этого дополнительного поглощения можно интерпретировать по аналогии с неорганическими поликристаллическими и керамическими образцами. В этих материалах подобное поглощение в значительной мере связано с морфологическими особенностями и относится к несобственным потерям из-за несовершенства структуры, дефектов и примесей. Слабые полосы 4, возможно связанные с откликом высших порядков, были выделены на заключительном этапе моделирования. Диэлектрические вклады $\Delta\varepsilon_j$ и силы $f_j = \Delta\varepsilon_j \nu_j^2$ этих полос малы, так что определение их параметров находится на грани чувствительности метода, и они получены с большой погрешностью. Их вклад в общий отклик показан штрихпунктирной линией 4. Насколько слабы эти полосы, можно судить, сравнивая их с низкочастотным крылом 5 ИК мод.

С точки зрения приложения к задачам биофотоники и визуализации биотканей актуальны параметры полос, однозначно характеризующие данный компонент. Для α -LM в ТГц области это выраженные в спектрах пропускания высокочастотные резонансы. Их параметры при комнатной температуре, полученные по модели (1), приведены в таблице. В работе [15] выполнен анализ колебательных мод с применением теории функционала плотности. В пятой колонке таблицы для сравнения приведены расчетные частоты для кристалла ω_{xtl} . Для соотнесения частот с типом колебаний в последней колонке приведены данные из работы [15] с использованными в ней обозначениями: M — молекулярное движение, inter-rings — движения пирановых колец глюкозы и галактозы, Rt — крутильные колебания, Tr — трансляционные движения.

Заключение

Проведенное исследование соединения α -ЛМ с применением экспериментальных и аналитических методов ЛОВ и импульсной ТГц спектроскопии позволило определить его электродинамические характеристики — спектры диэлектрического отклика и параметры полос поглощения. Для уточнения характера дисперсии на высокочастотном участке ТГц области были выполнены измерения с использованием стандартных методов ИК Фурье-спектроскопии. Область достоверных экспериментальных данных, необходимых для численного моделирования функции диэлектрического отклика α -ЛМ, охватывает диапазон волновых чисел $5\text{--}100\text{ см}^{-1}$. Показано, что в ТГц области для порошка α -ЛМ коэффициент Лихтенекера близок к нулю, что позволяет проводить экспресс-оценку электродинамических характеристик α -ЛМ в упрощенном среднегеометрическом приближении. Установлено, что спектр микрокристаллической α -ЛМ может быть представлен суперпозицией резонансных линий внутримолекулярных колебаний, межмолекулярных (фононных) мод и широких полос поглощения квазирелаксационного типа, зависящих главным образом от морфологических особенностей образца. Дисперсионные параметры резонансных и квазирелаксационных полос являются базовыми характеристиками идентификации органических соединений, по которым возможно проведение их регистрации и визуализации методами ЛОВ и TDS в многокомпонентных смесях и анализ кинетики их трансформации при изменении внешних условий.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-12-00328.

Список литературы

- [1] Nichols E.F. // Phys. Rev. (Ser. I). 1897. V. 4. N 4. P. 297–313. doi 10.1103/PhysRevSeriesI.4.297
- [2] Rubens H., Nichols E.F. // Phys. Rev. (Ser. I). 1897. V. 4. N 4. P. 314–323. doi 10.1103/PhysRevSeriesI.4.314
- [3] Cheon H., Yang H., Lee S.-H., Kim Y.A., Son J.-H. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37103. doi 10.1038/srep37103
- [4] Yamaguchi S., Fukushi Y., Kubota O., Itsuji T., Ouchi T., Yamamoto S. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 30124. doi 10.1038/srep30124
- [5] Nowak K., Pliński E.F., Karolewicz B., Jarzqb P.P., Plińska S., Fuglewicz B., Walczakowski M.J., Augustyn Ł., Sterczewsk Ł.A., Grzelczak M.P., Hruszowiec M., Beziuk G., Mikulic M., Pałka N., Szustakowski M. // Acta Pol. Pharm. 2015. V. 72. N 5. P. 851–866.
- [6] Fischer B., Hoffmann M., Helm H., Modjesch G., Jepsen P.U. // Sci. Technol. 2005. V. 20. N 7. P. S246–S253. doi 10.1088/0268-1242/20/7/015
- [7] Allis D.G., Fedor A.M., Korter T.M., Bjarnason J.E., Brown E.R. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 440. N 4. P. 203–209. doi 10.1016/j.cplett.2007.04.032
- [8] Jin B.B., Chen Z.X., Li Z., Ma J.L., Fu R., Zhang C.H., Chen J., Wu P.H. // 34th Int. Conf. on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 21–25 Sept. 2009. Busan. South Korea. doi 10.1109/ICIMW.2009.5324682
- [9] Noordik J.H., Beurskens P.T., Bennema P. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1984. V. 168. N 1–4. P. 59–65. doi 10.1524/zkri.1984.168.1-4.59
- [10] Brown E.R., Bjarnason J.E., Fedor A.M., Korter T.M. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. N 6. P. 061908. doi 10.1063/1.2437107
- [11] Yamauchi S., Hatakeyama S., Imai Y., Tonouchi M. // Am. J. Anal. Chem. 2013. V. 4. N 12. P. 756–762. doi 10.4236/ajac.2013.412092
- [12] Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Мальцев В.И. // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1984. № 11(371). С. 38–42.
- [13] Kozlov G.V., Prokhorov A.M., Volkov A.A. // Problems in Solid-State Physics / Ed. by Prokhorov A.M. and Prokhorov A.S. Moscow: Mir Publishers, 1984. P. 19–55.
- [14] Hall R.T., Dowling J.M. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N 7. P. 2454–2461. doi 10.1063/1.1703330
- [15] Saito S., Inerbaev T.M., Mizuseki H., Igarashi N., Note R., Kawazoe Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. N 43. P. L1156–L1158. doi 10.1143/JJAP.45.L1156
- [16] Shen Y.-C., Taday P.F. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2008. V. 14. N 2. P. 407–415. doi 10.1109/JSTQE.2007.911309
- [17] Chakraborty M., Ridgway C., Bawuah P., Markl D., Gane P.A.C., Ketolainen J., Zeitler J.A., Peiponen K.-E. // Int. J. Pharm. 2017. V. 525. N 1. P. 85–91. doi 10.1016/j.ijpharm.2017.03.093
- [18] Markl D., Wang P., Ridgway C., Karttunen A.-P., Chakraborty M., Bawuah P., Pääkkönen P., Gane P., Ketolainen J., Peiponen K.-E., Zeitler J.A. // J. Pharm. Sci. 2017. V. 106. N 6. P. 1586–1595. doi 10.1016/j.xphs.2017.02.028
- [19] Nuzhnyy D., Petzelt J., Rychetsky I., Trefalt G. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. N 21. P. 214307. doi 10.1103/PhysRevB.89.214307
- [20] Nuzhnyy D., Buixaderas E., Rychetsky I., Kadlec C., Petzelt J., Uršič H., Malič B. // J. Phys. D. 2014. V. 47. N 49. P. 495301. doi 10.1088/0022-3727/47/49/495301
- [21] Lichtenecker K. // Physik. Z. 1926. V. 27. P. 115–158.
- [22] Kozlov G., Volkov A. // Top. Appl. Phys. 1998. V. 74. P. 51–109. doi 10.1007/BFb0103420
- [23] Bruggeman D.A.G. // Annalen der Physik. 1935. V. 416. N 7. P. 636–664. doi 10.1002/andp.19354160705