

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.11.16>

УДК: 535.41 537.86

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ В КЮВЕТЕ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЗА, ИЗМЕРЕННОЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТГЦ СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Семенова<sup>1,2</sup>, А.А. Яблоков<sup>1</sup>, В.А. Анфертьев<sup>1,2</sup>, Т.Д. Князева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИФМ РАН, 603087, Нижегородская обл., д. Афоново, ул. Академическая, 7

<sup>2</sup> ННГУ им. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Статья поступила в редакцию 7 декабря 2022 г.

**Аннотация.** Кювета является важным компонентом терагерцевого (ТГц) спектрометра, предназначенного для исследования химического состава многокомпонентных газовых смесей, так как позволяет содержать газообразный образец при оптимальном давлении. Однако отражение электромагнитных волн от окон кюветы приводит к интерференции, которая может искажать измеренный детектором спектр. В настоящей работе проведено математическое моделирование влияния интерференции электромагнитных волн в кювете на измеренный спектр газообразного образца в терагерцевом частотном диапазоне. В качестве кюветы рассматривался резонатор Фабри-Перо с бесконечными плоскими диэлектрическими зеркалами. Дифракция электромагнитных волн, а также частотные зависимости мощности источника и чувствительности детектора были вынесены за рамки рассмотренной модели. Показано, что интерференция не только определяет медленную частотную зависимость спектра пропускания кюветы, но и влияет на контур линий поглощения газа, восстановленных из спектра кюветы в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Эти эффекты усложняют как обработку измеренного спектра, так и калибровку установки, необходимую для точных количественных измерений.

Если для исключения первого эффекта применяются методы модуляционной и нестационарной спектроскопии, то для второго они могут оказаться недостаточны. Предположительно обнаруженное искажение контура линий поглощения обусловлено смещением интерференционной картины и, соответственно, изменением коэффициента отражения кюветы из-за аномальной дисперсии образца. Выявлена корреляция искажений с производными от спектра пропускания пустой кюветы. Полученные результаты могут быть использованы для разработки алгоритмов калибровки измерительной установки и обработки экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** абсорбционная спектроскопия, аномальная дисперсия, интерференция, стоячие волны, ТГц.

**Финансирование:** Проект выполнен при поддержке РФФ, грант No.21-19-00357

**Автор для переписки:** Семенова Анна Владимировна, [semenanna@yahoo.com](mailto:semenanna@yahoo.com)

## Введение

Спектроскопические методы широко применяются как в фундаментальных исследованиях, так и для решения прикладных задач. Объяснение природы атомных спектров когда-то легло в основы квантовой механики – и в настоящее время спектральный анализ используется для определения энергии электронных термов [1, 2], колебательно-вращательного взаимодействия [3-5] и других квантовых свойств вещества. Спектроскопия открывает широкие возможности для исследований *in situ*: от определения состава межзвездных молекулярных облаков [6] до неинвазивного наблюдения за динамикой биомолекул [7-9].

Приложения спектроскопии, направленные на анализ химического состава многокомпонентных смесей, широко применяются для решения задач медицинской диагностики [10-16], а также контроля качества продуктов питания [17, 18], лекарственных препаратов [19, 20] и сельскохозяйственной продукции. Например, по некоторым источникам [10], в выдыхаемом пациентом воздухе обнаружено около 500 различных веществ, некоторые из которых могут являться

маркерами инфекционных и воспалительных процессов, а также социально-значимых заболеваний [11, 12]. Многие спектроскопические методы, с одной стороны, характеризуются простой и не требующей дорогостоящих реагентов пробоподготовкой образца, но с другой – требуют достаточно сложных и кропотливых калибровки и обработки результатов измерения. К факторам, затрудняющим обработку результатов, относятся перекрытие спектральных линий [21, 22], а также влияние кюветы для образца на измеренный спектр [23, 24].

В терагерцевой (ТГц) спектроскопии газообразных образцов первый фактор, как правило, несущественен благодаря малой ширине типичных линий поглощения [23]. Однако из-за довольно низкого поглощения разреженных газов в ТГц диапазоне при комнатной температуре, для повышения чувствительности спектроскопических измерений широко применяются резонаторы и многопроходовые кюветы, позволяющие увеличивать эффективную длину взаимодействия образца с излучением. При этом интерференция ТГц волн, отраженных от окон кюветы, может существенно искажать измеренный спектр. Проведенное в настоящей работе математическое моделирование направлено на исследование систематических ошибок, обусловленных интерференцией излучения в кювете. Показано влияние интерференции на интегральную интенсивность измеренных линий, а следовательно – на чувствительность спектроскопических измерений. Рассмотрена физическая природа обнаруженного феномена. Полученные результаты могут использоваться для разработки новых алгоритмов обработки спектроскопических данных и, таким образом, для повышения точности и чувствительности химического анализа многокомпонентной газовой смеси, основанного на ТГц спектроскопии.

## 1. Установка для абсорбционной ТГц спектроскопии

Рассмотрим некоторую обобщенную установку для абсорбционной ТГц спектроскопии, состоящую из источника излучения, кюветы с образцом и детектора. Измеренный детектором сигнал  $S$  может, в общем случае, определяться не только пропусканием кюветы с образцом (по мощности)  $T_s$ , но и такими факторами, как мощность источника, чувствительность детектора и юстировка установки. Кроме того,  $S$  в той или иной степени подвержен влиянию шумов. Экспериментальная оценка вклада каждого из факторов «при прочих равных» может быть затруднена, так как замена одного из компонентов установки может повлиять как на юстировку, так и на уровень шума; кроме того, в эксперименте практически невозможно полностью устранить случайные ошибки, обусловленные шумами. Математическое моделирование позволяет исследовать влияние таких факторов, как интерференция в кювете и юстировка источника с детектором, независимо друг от друга и, таким образом, оценить вклад каждого фактора в  $S$ .

## 2. Математическая модель

Изучим влияние интерференции волн в кювете на  $S$  на одной из простейших моделей. Рассмотрим в качестве кюветы резонатор Фабри-Перо с плоскими бесконечными диэлектрическими зеркалами (рис. 1), и допустим, что измеряемой величиной является непосредственно спектр пропускания резонатора  $T_s$  (1):

$$S(f) \equiv T_s(f, \varepsilon_3'(f), \varepsilon_3''(f)) \quad (1),$$

где  $f$  – частота ТГц излучения, а  $\varepsilon_3'$  и  $\varepsilon_3''$  – соответственно, действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости образца.

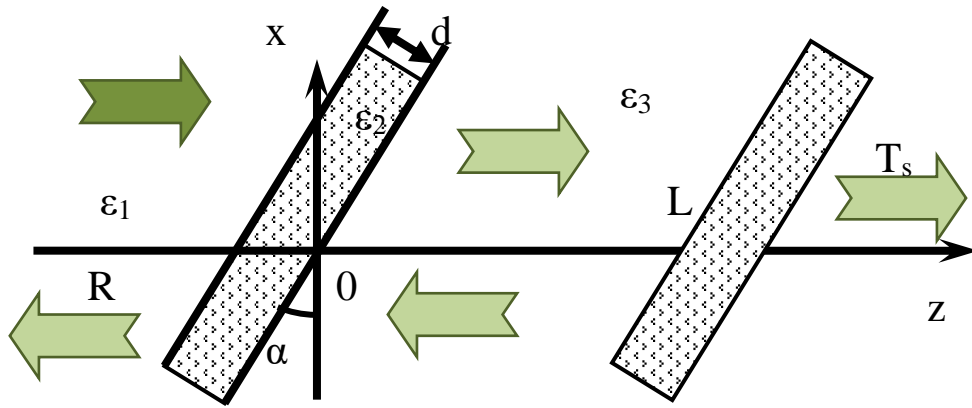


Рис. 1. Резонатор Фабри-Перо в качестве кюветы. Стрелками показано направление распространения электромагнитных волн; ось z выбрана вдоль распространения волн во внешней среде

Таким образом, из рассмотрения исключены эффекты, обусловленные зависимостью  $S$  от мощности источника, чувствительности детектора, юстировки или дифракции электромагнитных волн в установке. Заметим, что коэффициент пропускания резонатора Фабри-Перо определяется в том числе интерференцией волн, отраженных от зеркал кюветы. То есть, наша модель учитывает вклад интерференции в кювете, однако не учитывает вклады от интерференции и коэффициента стоячей волны (КСВ) в пространстве между источником или кюветой или кюветой и детектором.

Рассмотрим модельный образец, спектр поглощения которого представляет собой три серии по четыре линии Лоренца (2а, б):

$$\varepsilon_3''(f) = \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^4 \frac{\varepsilon_{mn}^0 (\Delta f_{mn})^2}{4(f - f_{mn}^0)^2 + (\Delta f_{mn})^2}, \quad (2a)$$

$$\varepsilon_3'(f) = 1 - 2 \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^4 \frac{\varepsilon_{mn}^0 (\Delta f_{mn})(f - f_{mn}^0)}{4(f - f_{mn}^0)^2 + (\Delta f_{mn})^2}, \quad (2б)$$

где конкретные значения параметров, использованных при моделировании, перечислены в табл. 1.

Предположим, что спектр внешней среды устроен аналогичным образом, однако каждая серия содержит по три линии поглощения, не перекрывающиеся с линиями поглощения образца. Конкретные значения параметров, использованных при моделировании, перечислены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры линий поглощения модельного газа в кювете

m, n	Значение параметра		
	$\varepsilon_{mn}^0 * 10^4$	$f_{mn}^0, ГГц$	$\Delta f_{mn}, МГц$
1, 1	1	132.3	0.6
1, 2	0.8	132.35	0.8
1, 3	0.6	132.4	1.0
1, 4	0.4	132.45	1.2
2, 1	1	134.2	0.6
2, 2	0.8	134.25	0.8
2, 3	0.6	134.3	1.0
2, 4	0.4	134.35	1.2
3, 1	1	139.4	0.6
3, 2	0.8	139.45	0.8
3, 3	0.6	139.5	1.0
3, 4	0.4	139.55	1.2

Таблица 2. Параметры линий поглощения модельного газа в кювете

m, n	Значение параметра		
	$\varepsilon_{mn}^0 * 10^4$	$f_{mn}^0, ГГц$	$\Delta f_{mn}, МГц$
1, 1	0.01	132.3	50
1, 2		132.35	
1, 3		132.4	
2, 1		134.2	
2, 2		134.25	
2, 3		134.3	
3, 1		139.4	
3, 2		139.45	
3, 3		139.5	

Следует заметить, что типичный материал для зеркал и окон кювет, используемых в ТГц диапазоне – кварц – анизотропен. Однако, поскольку результаты моделирования на качественном уровне практически не зависели от анизотропии зеркал, то все приведенные ниже графики были построены для изотропных зеркал толщиной  $d = 5$  мм с проницаемостью  $\varepsilon_2$  и тангенсом диэлектрических потерь  $tg \delta = 25 * 10^{-5}$ , расположенных на расстоянии  $L = 1000.5$  мм друг от друга.

На рис. 2 показан спектр пропускания описанной кюветы, угол наклона зеркал  $\alpha$  которой соответствует углу Брюстера (приблизительно  $64.5^\circ$ ). Заметим, что в данном случае волны ТМ-поляризации не отражаются от зеркал и, соответственно, не интерферируют. Поэтому сопоставление спектров для ТЕ- и ТМ-поляризации позволяет оценить значение интерференции.

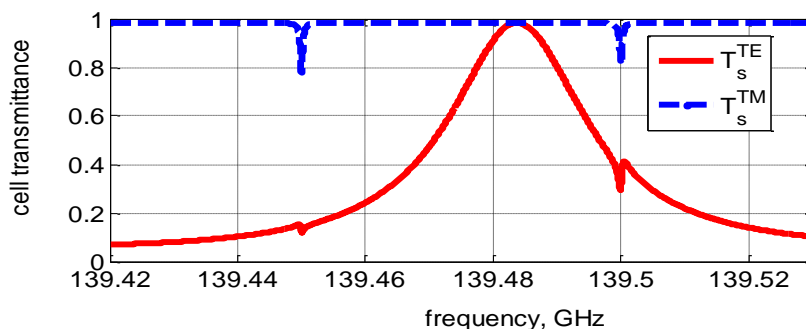


Рис. 2. Спектр пропускания резонатора Фабри-Перо, зеркала которого наклонены под углом Брюстера. Сплошная линия соответствует ТЕ-поляризации, штриховая - ТМ

Как видно из рис. 2, интерференция определяет плавно зависящий от частоты «фон», однако практически не влияет на центральную частоту и ширину линий поглощения. Поскольку на масштабах ширины линии «фон» меняется очень мало, представляется резонным предположение, что интерференционная картина в кювете также меняется мало и, соответственно, контур линии поглощения не зависит от интерференции (3):

$$S(f) \approx T_e(f) * \exp\{-\gamma_3(f)L\}, \quad (3)$$

где  $T_e$  – коэффициент пропускания пустой кюветы, а  $\gamma_3$  – коэффициент поглощения образца.

Чтобы выделить «быструю» часть спектра на обусловленном интерференцией «фоне», применяются методы модуляционной [23] и нестационарной [13, 14] спектроскопии. Первый основан непосредственно на предположении, что «фон» зависит от частоты значительно медленнее, чем резонансное поглощение газа; второй – на предположении, что добротность кюветы много меньше добротности резонансных колебаний молекул. Кроме того, в соответствии с формулой (3), при достаточном соотношении

«сигнал/шум» спектр поглощения среды можно рассчитать из спектров пропускания пустой кюветы и кюветы с образцом (4а):

$$\gamma_3(f) \approx \frac{\ln(T_e(f)/T_s(f))}{L}. \quad (4a)$$

Или, в приближении слабого поглощения (4б):

$$\gamma_3(f) \approx \frac{1-T_s(f)/T_e(f)}{L}. \quad (4б)$$

На рис. 3 приведены контуры линий поглощения  $\gamma_3(f)$ , рассчитанные по формуле (4б); для сравнения показан фрагмент спектра поглощения образца  $\gamma_3^0(f)$ , рассчитанного из  $\epsilon_3''$  (5):

$$\gamma_3^0(f) \approx 2\pi f \epsilon_3''(f)/c, \quad (5)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме.

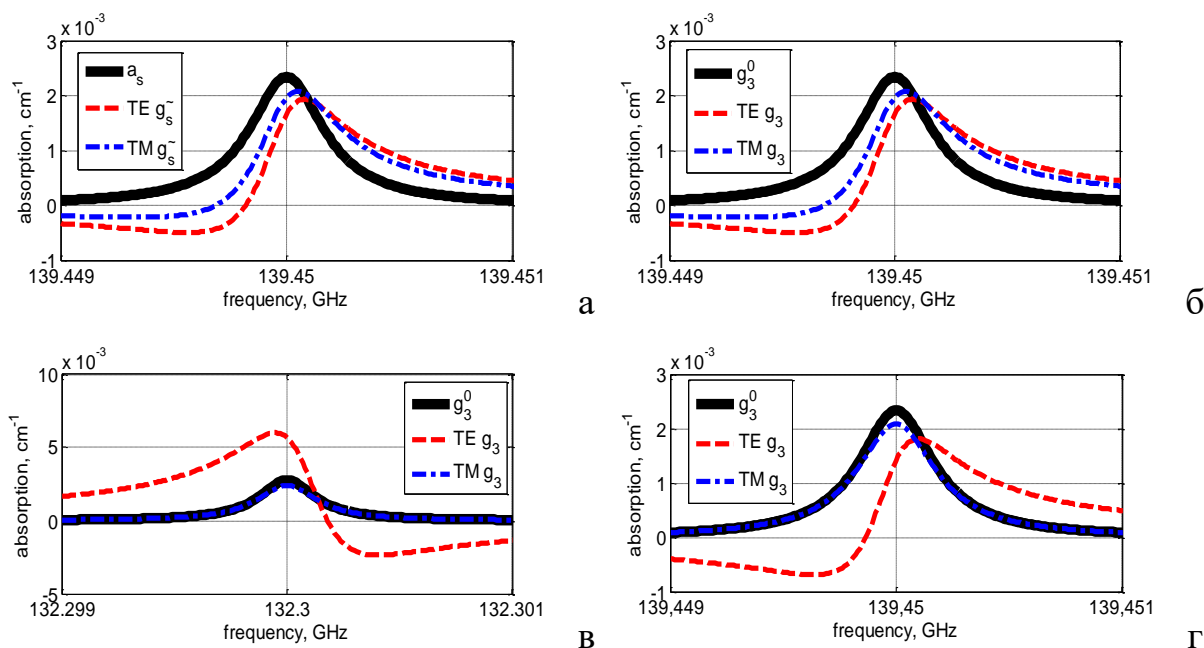


Рис. 3. Контуры линий поглощения  $\gamma_3(f)$ , рассчитанные по формуле (4 б) для резонаторов с углом наклона зеркал  $30^0$  (а, б) и  $64.5^0$  (в, г).

Штриховая линия соответствует ТЕ-поляризации волны, штрих-пунктирная – ТМ-поляризации.

Для сравнения приведены «неискаженные» контуры линий поглощения (сплошная линия), рассчитанные из диэлектрических параметров среды по (5)

Видно, что формула (4б) хорошо работает для ТМ-поляризации (интерференция отсутствует), однако применение (4б) для ТЕ-поляризации (при наличии интерференции) приводит к существенным систематическим ошибкам: контур линии поглощения, рассчитанный по (4б), асимметричен, более того, для



некоторых частот поглощение, рассчитанное по (4б), отрицательно. Чтобы численно охарактеризовать эти ошибки, введем для каждой линии два параметра (6а, б):

$$A_{mn}^{sym} = \frac{\int_0^{\Delta f_{mn}} (\gamma_3(f)(f_{mn}^0 + f) - \gamma_3(f)(f_{mn}^0 - f)) df}{2 \int_0^{\Delta f_{mn}} \gamma_3^0(f)(f_{mn}^0 + f) df} \quad (6a)$$

$$I_{mn}^{rel} = \frac{\int_0^{\Delta f_{mn}} \gamma_3(f)(f_{mn}^0 + f) df}{2 \int_0^{\Delta f_{mn}} \gamma_3^0(f)(f_{mn}^0 + f) df} \quad (6б)$$

Моделирование показало существенную корреляцию между этими параметрами и производными от спектра пропускания пустой кюветы (рис. 4, 5), не зависящую непосредственно от поляризации волны. Эта корреляция хорошо согласуется с предположением, что обнаруженные искажения контура линии поглощения обусловлены интерференцией волн в кювете, так как спектр пропускания пустой кюветы определяется в первую очередь интерференцией.

Определим физическую природу данного феномена. Ослабление прошедшего сквозь кювету сигнала обусловлено не только поглощением излучения образцом, но и отражением излучения от зеркал. Последнее определяется интерференцией отраженных волн и, соответственно, набегом фаз между зеркалами, который, в свою очередь, зависит от показателя преломления образца. Однако, согласно соотношениям Крамерса-Кронига, любая среда в окрестности линий поглощения характеризуется аномальной дисперсией. Из-за этой дисперсии набег фаз между зеркалами пустой кюветы и кюветы с образцом различен, соответственно, различно и отражение волн от кюветы. В частности, если образец срабатывает, как просветляющее покрытие, уменьшая отражение кюветы, этот эффект может пересилить ослабление прошедшего сигнала из-за

поглощения образца. Именно в этом случае использование (4б) приведет к нефизичному «отрицательному» поглощению.

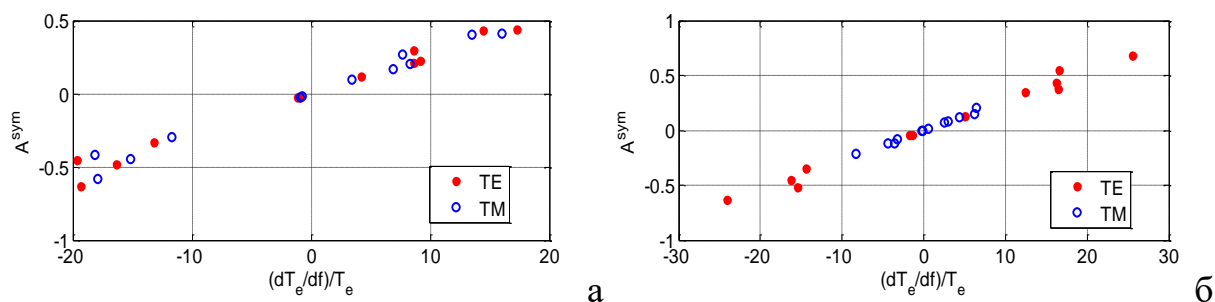


Рис. 4. Зависимость асимметрии контура линии поглощения, рассчитанного по (4 б), от первой производной спектра пропускания пустого резонатора. Расчет выполнен для значений угла наклона зеркал  $15^{\circ}$  (а) и  $45^{\circ}$  (б); сплошные кружочки соответствуют ТЕ-поляризации, полые – ТМ

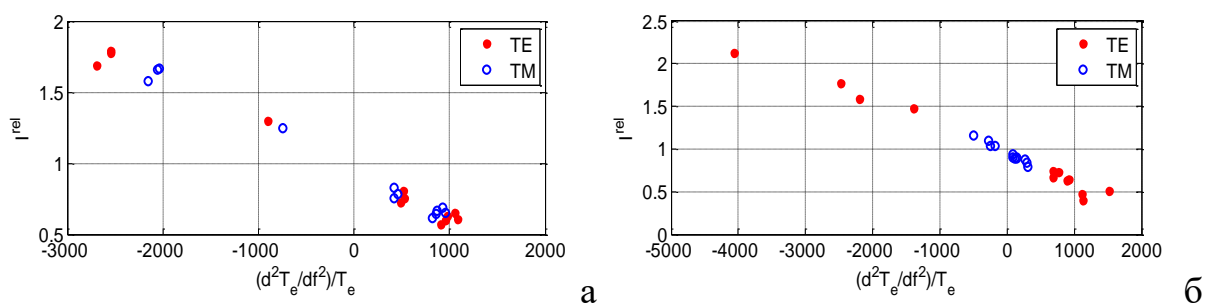


Рис. 5. Зависимость интенсивности контура линии поглощения, рассчитанного по (4 б), от второй производной спектра пропускания пустого резонатора. Расчет выполнен для значений угла наклона зеркал  $15^{\circ}$  (а) и  $45^{\circ}$  (б); сплошные кружочки соответствуют ТЕ-поляризации, полые – ТМ

## Заключение

Смещение интерференционной картины в кювете из-за аномальной дисперсии образца в окрестности центральных частот линий поглощения может приводить к искажению контура линий поглощения в измеренном спектре. Это искажение является такой же «быстрой» функцией частоты, как сам контур поглощения, и потому, вероятно, не может быть устранено методами модуляционной или нестационарной спектроскопии. Однако моделирование показало линейную корреляцию между данным искажением и производными от спектра пропускания пустой кюветы. Таким образом, на основании спектра пропускания пустой кюветы могут быть рассчитаны поправки, позволяющие

восстановить неискаженный контур линий поглощения и корректно оценить их интегральную интенсивность.

**Финансирование:** Проект выполнен при поддержке РФФ, грант No.21-19-00357.

### Литература

1. Sold S., Mummaneni B.C., Michenfelder N.C., Peng Y., Powell A.K., Unterreiner A.-N. et al. Experimental and Theoretical Study of the Ultrafast Dynamics of a Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>-Compound in DMF After UV/Vis Photoexcitation. *ChemistryOpen*. 2022. V.11. e202100153. <http://doi.org/10.1002/open.202100153>
2. Pathade S.S., Adole V.A., Jagdale B.S., Pawar Th.B. Molecular Structure, Electronic, Chemical and Spectroscopic (UV-Visible and IR) Studies of 5-(4-Chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole: Combined DFT and Experimental Exploration. *Mat. Sci. Res. India*. 2020. V.17. P.27-40. <http://doi.org/10.13005/msri.17.special-issue1.05>
3. Таунс Ч., Шавлов А. *Радиоспектроскопия*. Москва, Изд-во иностр. лит. 1959. 757 с.
4. Najib H. Experimental rovibrational constants and equilibrium structure of phosphorus trifluoride. *J. Mol. Spectrosc.* 2014. V.305. P.17-21. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2014.09.008>
5. Wu Q.Y., Tan T.L. Improved ground state and  $\nu_{12} = 1$  state rovibrational constants of formaldoxime (CH<sub>2</sub>NOH). *J. Mol. Spectrosc.* 2020. V.370. 111290. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2020.111290>
6. Hacar A., Alves J., Burkert A., and Goldsmith P. Opacity broadening and interpretation of suprathreshold CO linewidths: Macroscopic turbulence and tangled molecular clouds. *A&A*. 2016. V.591. A104. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527319>
7. Markelz A., Whitmire S., Hillebrecht J. and Birge R. THz time domain spectroscopy of biomolecular conformational modes. *Phys. Med. Biol.* 2002. V.47. P.3797-3805. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/47/21/318>

8. Sizov I., Rahman M., Gelmont B., Norton M.L., Globus T. Sub-THz spectroscopic characterization of vibrational modes in artificially designed DNA monocrystal. *Chem.Phys.* 2013. V.425. P.121-125. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.08.015>
9. Mancini T., Mosetti R., Marcelli A., Petrarca M., Lupi S., D'Arco A. Terahertz Spectroscopic Analysis in Protein Dynamics: Current Status. *Radiation.* 2022. V.2. P.100-123. <https://doi.org/10.3390/radiation2010008>
10. Risby T.H., Solga S.F. Current status of clinical breath analysis. *Appl. Phys. B.* 2006. V.85. P.421-426. <http://doi.org/10.1007/s00340-006-2280-4>
11. Selvaraj R., Vasa N.J., Nagendra S.M.S., Mizaikoff B. Advances in Mid-Infrared Spectroscopy-Based Sensing Techniques for Exhaled Breath Diagnostics. *Molecules.* 2020. V.25. 2227. <https://doi.org/10.3390/molecules25092227>
12. Tabalina A.S., Anfimov D.R., Fufurin I.L., Golyak I.S. Infrared quantum cascade laser spectroscopy as non-invasive diagnostic tests for human diseases. *Proc. of SPIE.* 2020. V.11359. 113591J-1
13. Vaks V., Aizenshtadt A., Anfertev V., Chernyaeva M., Domracheva E., Gavrilova K., et al. Analysis of the Thermal Decomposition Products of Pathological and Healthy Tissues in Paranasal Sinuses: A High-Resolution Terahertz Gas Spectroscopy Study. *Appl. Sci.* 2021. V.11. P.7562. <https://doi.org/10.3390/app11167562>
14. Vaks V., Anfertev V., Chernyaeva M., Domracheva E., Yablokov A., Maslennikova A., et al. Sensing nitriles with THz spectroscopy of urine vapours from cancers patients subject to chemotherapy. *Sci. Rep.* 2022. V.12. P.18117. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22783-z>
15. Kharitonov S.A., Barnes P.J. Exhaled Markers of Pulmonary Disease. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 2001. V.163. P.1693-1722. <https://doi.org/10.1164/ajrccm.163.7.2009041>
16. Du Zh., Zhang Sh., Li J., Gao N., Tong K. Mid-Infrared Tunable Laser-Based Broadband Fingerprint Absorption Spectroscopy for Trace Gas Sensing: A Review. *Appl. Sci.* 2019. V.9. 338. <https://doi.org/10.3390/app9020338>

17. Chen Z., Zhang Zh., Zhu R., Xiang Yu., Yang Yu., Harrington P.B. Application of terahertz time-domain spectroscopy combined with chemometrics to quantitative analysis of imidacloprid in rice samples. *J Quant Spectrosc Radiat Transf.* 2015. V.167. P.1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2015.07.018>
18. Kawase M. Application of Terahertz Waves to Food Science. *Food Sci. Technol. Res.* 2012. V.18. №5. P.601-609. <https://doi.org/10.3136/fstr.18.601>
19. Eerdenbrugh B.V., Taylor L.S. Application of mid-IR spectroscopy for the characterization of pharmaceutical systems. *Int. J. Pharm.* 2013. V.417. P.3-16. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.12.011>
20. Biancolillo A., Marini F. Chemometric Methods for Spectroscopy-Based Pharmaceutical Analysis. *Front. Chem.* 2018. V.6. 576. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00576>
21. Cahen C., Sassi M. Temperatures in a turbulent diffusion flame with and without exposure to an electric arc. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1993. V.49. №3. P.281-301. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(93\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0022-4073(93)90090-5)
22. Dinç E., Yazan Z. Wavelet Transform-Based UV Spectroscopy for Pharmaceutical Analysis. *Front. Chem.* 2018. V.6. P.503. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00503>
23. Lou M., Swearer D.F., Gottheim S., Phillips D.J., Simmons J.G. Jr., Halas N.J., et al. Quantitative analysis of gas phase molecular constituents using frequency-modulated rotational spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2019. V.90. P.053110. <https://doi.org/10.1063/1.5093912>
24. Semenova A.V., Anfertev V.A., Yablokov A.A., Knyazeva T.D. Systematic errors of THz absorption gas spectroscopy due to interference in a multi-pass cell. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2022. V.2172 P.012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2172/1/012010>

**Для цитирования:**

Семенова А.В., Яблоков А.А., Анфертьев В.А., Князева Т.Д. Исследование влияния интерференции в кювете на поглощение газа, измеренное с использованием метода нестационарной ТГц спектроскопии. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2022. №11. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.11.16> (In Russian)