

На правах рукописи

Смирнова Ирина Николаевна

**ИМПУЛЬСНЫЕ И НЕПРЕРЫВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ
ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ
И КРИСТАЛЛОВ**

01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов – 2013

Работа выполнена на Физическом факультете Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:

Доцент Физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кандидат физико-математических наук **Шкуринов Александр Павлович**

Официальные оппоненты:

Старший научный сотрудник Физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кандидат физико-математических наук **Доленко Татьяна Альдефонсовна**

Профессор Физического факультета Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, доктор физико-математических наук, профессор **Петров Владимир Владимирович**

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Защита состоится 23 сентября 2013 г. в 15 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.243.05, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 3, ауд. 34.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета (Саратов, ул. Университетская, 42).

Автореферат разослан «__» _____ 2013г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.243.05

д. ф.-м. н. Дербов В. Л.

Общая характеристика работы

Данная диссертационная работа посвящена применению оптической спектроскопии в терагерцовом диапазоне частот для исследования молекул в различных агрегатных состояниях.

Актуальность работы. В настоящее время в мире активно ведутся работы по развитию методов спектроскопии, работающих в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот, для решения различных задач безопасности, медицины, дефектоскопии и других приложений. Прежде всего, это связано с тем, что в этом диапазоне лежат сильные линии поглощения многих веществ (например, воды и аминокислот). Кроме того, ТГц излучение не является ионизирующим и, следовательно, опасным для биологических объектов, что дает возможность использовать его *in vivo*.

Среди методов оптической спектроскопии в ТГц диапазоне частот большое внимание уделяется развитию методов импульсной ТГц спектроскопии и фурье-спектроскопии. Особенности этих методов являются, во-первых, использование преобразования Фурье при обработке первичных экспериментальных данных, а также широкий спектральный диапазон получаемых спектров.

Развитие метода импульсной ТГц спектроскопии тесно связано с развитием нелинейной оптики. Создание мощных пико- и фемтосекундных лазерных источников в конце 80-х гг. XX века позволило реализовать оптические методы генерации и детектирования ТГц излучения. Рабочий диапазон импульсных ТГц спектрометров существенно определяется свойствами как лазерного излучения, так и выбранными способами генерации и детектирования ТГц излучения. Отношение сигнал/шум спектрометра может быть увеличено путем использования оптимального сценария проведения эксперимента, поэтому анализ влияния различных параметров проведения эксперимента на отношение сигнал/шум является важной задачей для повышения информативности метода импульсной ТГц спектроскопии.

Метод фурье-спектроскопии позволяет получать спектр в результате обратного преобразования Фурье интерферограммы исследуемого излучения, зависящей от оптической разности хода двух лучей. Рабочий диапазон фурье-спектрометров определяется, главным образом, спектром используемого источника излучения. Традиционно используемые ртутные лампы имеют крайне низкую интенсивность в ТГц диапазоне частот. Представляется перспективным использовать в этих целях излучение синхротронных источников, интенсивность которого в ТГц области частот в 10 раз выше, чем интенсивность традиционных источников излучения, кроме того, малая расходимость синхротронного излучения позволяет реализовать схемы с многопроходными кюветами, благодаря чему длина пути взаимодействия излучения с веществом может достигать сотни метров. Таким образом, создание фурье-спектрометров с синхротронным источником излучения открывает широкие перспективы по исследованию спектров слабо поглощающих веществ в ТГц диапазоне частот.

Развитие методов генерации и регистрации ТГц излучения и совершенствование характеристик создаваемых спектрометров сопровождается развитием методов обработки экспериментальных данных, их анализа и интерпретации. В методе импульсной ТГц спектроскопии первичная информация представляет собой временной профиль ТГц импульса, прошедшего через изучаемый образец. Извлечение спектральной информации об изучаемом образце является математической процедурой, использующей преобразование Фурье. Оптимизация алгоритма обработки первичных данных является необходимым шагом для развития метода импульсной ТГц спектроскопии.

Метод оптической спектроскопии в ТГц диапазоне частот позволяет исследовать вещества в различных агрегатных состояниях. Но на основе предварительно проведенных исследований и анализе литературных данных было установлено, что отдельные полосы поглощения наблюдаются лишь в газовой и кристаллической фазах. В связи с этим в диссертационной работе в качестве объектов были выбраны газы и молекулярные кристаллы. Интерпретация спектров поглощения в ТГц диапазоне частот в случае исследования веществ с большим числом атомов в молекуле является трудоемким процессом в связи со сложностью анализируемого ансамбля атомов. Основным методом интерпретации наблюдаемых спектров поглощения является сравнение экспериментальных результатов с результатами квантово-механических расчетов колебательных спектров исследуемых веществ. Ранее из-за нехватки вычислительных ресурсов доступной компьютерной техники такие расчеты проводились только для изолированных молекул, что позволяло интерпретировать спектры молекул в газовой фазе и не могло в полной мере объяснить колебательные свойства молекул в молекулярном кристалле, так как в ТГц диапазоне частот лежат частоты не только внутримолекулярных колебаний, но и частоты межмолекулярных колебаний. Благодаря развитию методов квантовой химии и совершенствованию компьютерной техники в последнее время появились первые работы, в которых спектры поглощения в ТГц диапазоне частот веществ в форме молекулярных кристаллов успешно интерпретируются с помощью квантово-механических расчетов и анализа колебательных мод в кристаллах этих веществ. Таким образом, исследование влияния межмолекулярного и внутримолекулярного строения вещества на спектры поглощения в ТГц диапазоне частот может быть проведено на более глубоком уровне благодаря использованию последних достижений квантовой химии и компьютерной техники.

На основании предварительных исследований и обзора литературных данных **целью диссертационной работы** являлось применение оптической спектроскопии в терагерцовом диапазоне частот для исследования молекул в двух наиболее информативных для терагерцового диапазона частот агрегатных состояниях – в виде молекулярных кристаллов и газов.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Сформулировать общие требования к технике генерации и регистрации терагерцового излучения и к обработке спектров поглощения в терагерцовой области частот для исследования молекул в газовом и твердотельном фазовых состояниях.
2. Разработать и создать технику генерации импульсного терагерцового излучения, основанную на преобразовании фемтосекундного лазерного излучения из ближнего ИК диапазона (длина волны 800 нм) в терагерцовый диапазон в нелинейных кристаллах и/или фотопроводящих антеннах. Разработать схему широкополосной спектрометрии на основе источников импульсного терагерцового излучения в целях ее применения для исследования поликристаллических сред. Разработать методику обработки данных импульсной терагерцовой спектроскопии и создать специализированное программное обеспечение для ее реализации. Охарактеризовать параметры спектрометра.
3. Охарактеризовать параметры фурье-спектрометра, использующего в качестве источника излучения излучение станции «AILES» синхротронного ускорителя «SOLEIL».
4. На примере ряда модельных соединений исследовать взаимосвязь структуры молекул в кристаллической фазе с изменениями в спектрах поглощения в терагерцовом диапазоне частот. Провести квантово-механические расчеты колебательных спектров выбранных молекулярных кристаллов методом теории функционала плотности.
5. На примере ряда модельных соединений показать наличие влияния пространственной структуры молекул в газовой фазе на спектры поглощения в терагерцовом диапазоне частот. С помощью расчетов методом теории функционала плотности провести интерпретацию наблюдаемых пиков поглощения. Определить характеристические частоты или группы частот, которые могут быть приняты в качестве «отпечатков пальцев» исследуемых молекул.

Научная новизна работы определяется результатами впервые проведенных экспериментов, развитии новых методов исследования оптических спектров в терагерцовом диапазоне частот, создании адекватной им экспериментальной техники и обнаружении ряда новых эффектов и закономерностей, а именно:

1. Впервые в России создан импульсный терагерцовый спектрометр на основе источника фемтосекундного лазерного излучения, оптимизированы его параметры, определены границы применимости.
2. Впервые систематически исследованы различные типы колебаний в терагерцовом диапазоне частот, характерные для молекулярных кристаллов и молекул в газовой фазе.
3. Впервые показана адекватность использования расчетов колебательных спектров методом теории функционала плотности для интерпретации спектров поглощения для молекулярных кристаллов и газов в терагерцовом диапазоне частот.

4. Впервые показана возможность измерения спектров поглощения мало поглощающих газов методом фурье-спектроскопии с синхротронным источником излучения.

Практическая значимость работы. В диссертационной работе получен ряд результатов, способных найти свое применение при исследовании спектров поглощения различных молекулярных кристаллов и газов в терагерцовом диапазоне частот, а также для решения целого ряда прикладных и фундаментальных задач. Полученные результаты, касающиеся оптимизации параметров измерений методом импульсной терагерцовой спектроскопии, могут быть использованы в научных лабораториях и промышленности для подбора оптимальных параметров проводимых измерений. Спектроскопические данные, полученные в работе, могут быть использованы в базах данных при разработке приборов для создания систем идентификации веществ и дефектоскопии, для анализа состояния окружающей среды и биологической защиты.

Основные положения, выносимые на защиту

1. В спектрах поглощения молекул в молекулярных кристаллах в терагерцовом диапазоне частот проявляются как внешние колебательные моды, так и внутримолекулярные моды, при этом диапазоны проявления этих колебаний зависят от природы межмолекулярных связей.
2. В терагерцовом диапазоне частот в спектрах поглощения молекул в газовом состоянии проявляются вклады различных пространственных конформеров молекул.
3. Зависимость положения пиков полос поглощения от температуры в спектрах поглощения терагерцового диапазона частот молекулярных кристаллов связана с природой колебаний соответствующих пиков поглощения.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: 5-ый Терагерцовый день (Лиль, Франция, 2009 г.), 5-ый Международный семинар по инфракрасной микроскопии и спектроскопии на базе ускорительных источников (Канада, 2009 г.), Международная конференция Ломоносов (Москва, 2011 г.), 8-ой Международный симпозиум «Мощные микроволны и терагерцовые волны: источники и приложения» (Санкт-Петербург – Нижний Новгород, 2011 г.), 7-ая международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2011» (Санкт-Петербург, 2011 г.), 2-ая международная конференция «Тера-2012» (Москва, 2012 г.).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 6 статей в научных рецензируемых журналах из списка ВАК России и тезисы 5 докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех оригинальных глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Материал работы изложен на 147 страницах, содержит 41 рисунок и 13 таблиц. Список литературы включает 154 наименования.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор создал используемый в работе импульсный терагерцовый спектрометр на основе фемтосекундного лазера, разработал сценарий измерений, осуществил постановку и проведение экспериментов по измерению спектров поглощения изучаемых веществ, провел анализ результатов и интерпретацию наблюдаемых спектров поглощения.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность работы, формулируются её цели, кратко излагается содержание диссертации, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава «Техника терагерцовой спектроскопии, методы обработки и интерпретации спектральной информации» содержит подробное описание экспериментальных техник и методов моделирования, использованных при выполнении диссертационной работы. Глава состоит из трех параграфов.

В *первом параграфе* подробно рассматривается метод импульсной ТГц спектроскопии: обсуждаются физические основы генерации и детектирования импульсного ТГц излучения, приводится схема созданного импульсного ТГц спектрометра и его параметры, обсуждается первичная информация, получаемая с помощью импульсного ТГц спектрометра и методика обработки этих данных в спектроскопических исследованиях.

Схема созданного импульсного ТГц спектрометра представлена на рис. 1. В качестве источника оптического излучения используется фемтосекундный твердотельный титан-сапфировый лазер с накачкой от твердотельного лазера на основе иттрий-алюминиевого граната. В качестве генератора ТГц излучения использовался кристалл ZnTe (толщина 2 мм). Детектирование осуществлялось электро-оптическим методом в кристалле ZnTe. Изменение задержки по времени между оптическим и ТГц импульсами с помощью линии задержки позволяет зарегистрировать форму поля ТГц сигнала как функцию времени. Параметры созданного спектрометра приведены в таблице 1.

Первичной информацией, получаемой при использовании импульсного ТГц спектрометра, являются временные профили импульсов опорного излучения и излучения, прошедшего через образец. При переходе с помощью Фурье-преобразования к спектральному представлению сигналов удается получить информацию об амплитуде и о фазе полей как функций частоты, что позволяет

определить как спектры коэффициентов поглощения, так и спектры показателей преломления вещества. В тексте диссертации подробно рассмотрен алгоритм обработки данных. Для удобства использования разработанного алгоритма была создана компьютерная программа, описание которой приведено в Приложении А.

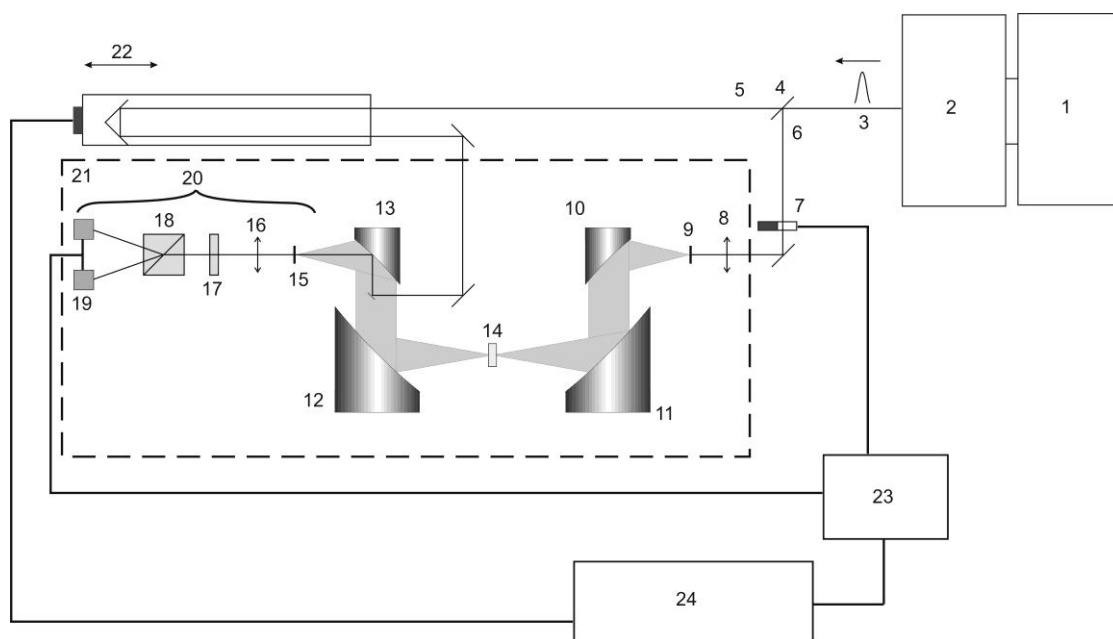


Рис. 1. Импульсный ТГц спектрометр. 1 – лазер накачки; 2 - титан-сапфировый лазер; 3 – выходящий луч; 4 - делитель; 5 – детектирующий луч; 6 – основной луч; 7 – модулятор; 8 – фокусирующая линза; 9 – генератор ТГц излучения; 10-13 – параболические зеркала; 14 – исследуемый образец; 15 – электрооптический кристалл; 16 – фокусирующая линза; 17 – пластинка $\lambda/4$; 18 – призма Волластона; 19 – балансный детектор; 20 – детектор ТГц; 21 – кожух для удаления паров воды; 22 – линия задержки; 23 – синхронный детектор; 24 – персональный компьютер

Табл. 1.

Основные параметры импульсного ТГц спектрометра

Временное представление	
длительность главного пика импульса	1 пс
длительность выборки	до 70 пс
величина шага	от 80 фс
отношение сигнал/шум	220
динамический диапазон	1050
Спектральное представление	
спектральный диапазон	0,5-3 ТГц
спектральное разрешение	от 14 ТГц ($0,4 \text{ см}^{-1}$)

Анализ влияния различных параметров измерений на шум в спектрах измеряемых сигналов позволил разработать оптимальный сценарий проведения измерений,

который позволяет получить спектры поглощения молекулярных кристаллов с резонансами, имеющими ширину от 0,1 ТГц, наилучшего качества за фиксированное время: длина выборки 60 пс; 1024 точки в выборке; время накопления сигнала синхронным детектором составляет 100 мс. Время измерения одного временного профиля при разработанных условиях составляет 5 минут.

Исходя из спектров динамического диапазона и соотношения сигнал/шум, было показано, что созданный для выполнения кандидатской диссертации импульсный ТГц спектрометр позволяет измерять спектры поглощения веществ в диапазоне от 0,5 до 3 ТГц при комнатной температуре. Возможное детектируемое значение коэффициента пропускания составляет 2-40 дБ в области максимальной чувствительности детектора (1ТГц).

Во *втором параграфе* описан метод фурье-спектроскопии, который был использован в работе для спектроскопии поглощения газов. Метод фурье-спектроскопии был реализован с помощью спектрометра Brucker IFS 125, при этом источником излучения являлась станция AILES синхротрона SOLEIL (Париж, Франция). Основные характеристики излучения и спектрометра представлены в табл. 2. Было показано, что метод фурье-спектроскопии с синхротронным источником излучения станции AILES синхротрона SOLEIL оптимален для работы с образцами в газовой фазе в диапазоне частот 15-1500 см⁻¹. При этом детектируемое значение коэффициента поглощения составляет 10⁻⁵ - 10⁻³ см⁻¹ как в области максимальной чувствительности детектора в ТГц диапазоне частот (2 ТГц), так и в дальнем ИК диапазоне (6 ТГц) при длине оптического пути 150 м.

Табл. 2.

Характеристики синхротронного излучения и фурье-спектрометра

Синхротронное излучение	
спектральный диапазон	15 - 50000 см ⁻¹
интенсивность (сравнение с глобаром)	1500 см ⁻¹ < ν < 3000 см ⁻¹ : I _{синхр} ≈ I _{глобар}
	ν < 1500 см ⁻¹ : I _{синхр} /I _{глобар} > 10
Фурье-спектрометр	
диапазон работы	15-3000 см ⁻¹
длина оптического пути	150 м
максимальное разрешение	10 ⁻³ см ⁻¹ = 30 МГц

В *третьем параграфе* рассмотрены основы метода теории функционала плотности и его особенности при моделировании колебаний молекул в случае газовой фазы и в случае молекулярных кристаллов. Задача вычисления частот нормальных колебаний молекул в этих двух случаях состоит из двух частей: определение равновесного положения атомов и расчет колебательных частот полученной конфигурации. В качестве начальной геометрии молекул для молекулярных кристаллов были использованы данные рентгеноструктурного анализа, т.е. оптимизация структуры молекул была выполнена в окрестностях экспериментально определенных координат

атомов. Для газовой фазы был проведен поиск минимумов функционала энергии молекулы в зависимости от положения функциональных групп. Таким образом были определены основные конформеры исследуемых молекул в газовой фазе и рассчитаны их параметры. После этого для каждого конформера решалась задача о собственных частотах колебаний молекул.

В конце первой главы сделаны выводы по этой главе.

Вторая глава «Импульсная терагерцовая спектроскопия кортикостероидных гормонов в форме молекулярных кристаллов» посвящена ТГц спектроскопии молекулярных кристаллов на примере ряда гормонов: прогестерона, 17 α -гидроксипрогестерона (17-ГП), кортизона, кортизола и ацетат кортизона. Глава состоит из 5 параграфов.

В первом параграфе приводится общая информация о химической структуре гормонов и их роли в биологических процессах в организме человека и животных. Приводятся данные рентгеноструктурного анализа гормонов, выбранных для проведения исследования. Обосновывается выбор прогестерона, 17 α -гидроксипрогестерона (17-ГП), кортизона, кортизола и ацетат кортизона для проведения исследований.

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы указанных гормонов относятся к орторомбической группе симметрии $P2_12_12_1$, элементарные ячейки которых представляют собой прямоугольные параллелепипеды с 4 молекулами в ячейке. Выбранные гормоны обладают близким химическим строением, при этом межмолекулярные связи в кристаллах различны. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле прогестерона отсутствуют водородные связи, в кристалле 17-ГП каждая молекула образует одну межмолекулярную водородную связь со своим окружением и, таким образом, связана с двумя соседними молекулами, в кристалле кортизона каждая молекула связана водородными связями с четырьмя соседними молекулами. Близость пространственной структуры всех исследуемых молекулярных систем позволила планомерно исследовать влияние структуры самих молекул и межмолекулярных связей на спектры поглощения в ТГц диапазоне частот.

Во втором параграфе приведен обзор литературы, посвященной спектроскопии гормонов. Показано, что подробных исследований этих веществ в ТГц диапазоне не проводилось.

В третьем параграфе приведены параметры компьютерных расчетов спектров поглощения кристаллов изучаемых веществ. Расчеты были выполнены методом теории функционала плотности с помощью квантово-химического программного пакета DMol³ 4.4. При вычислениях был использован нелокальный обменно-корреляционный функционал PBE и расширенный двойной набор базисных функций DNP. Интенсивности ИК колебаний, приводимые в данной работе, были вычислены через квадрат изменения дипольного момента элементарной ячейки, при

перемещении атомов вдоль каждой координаты с использованием анализа распределения плотности по Хёршфилду.

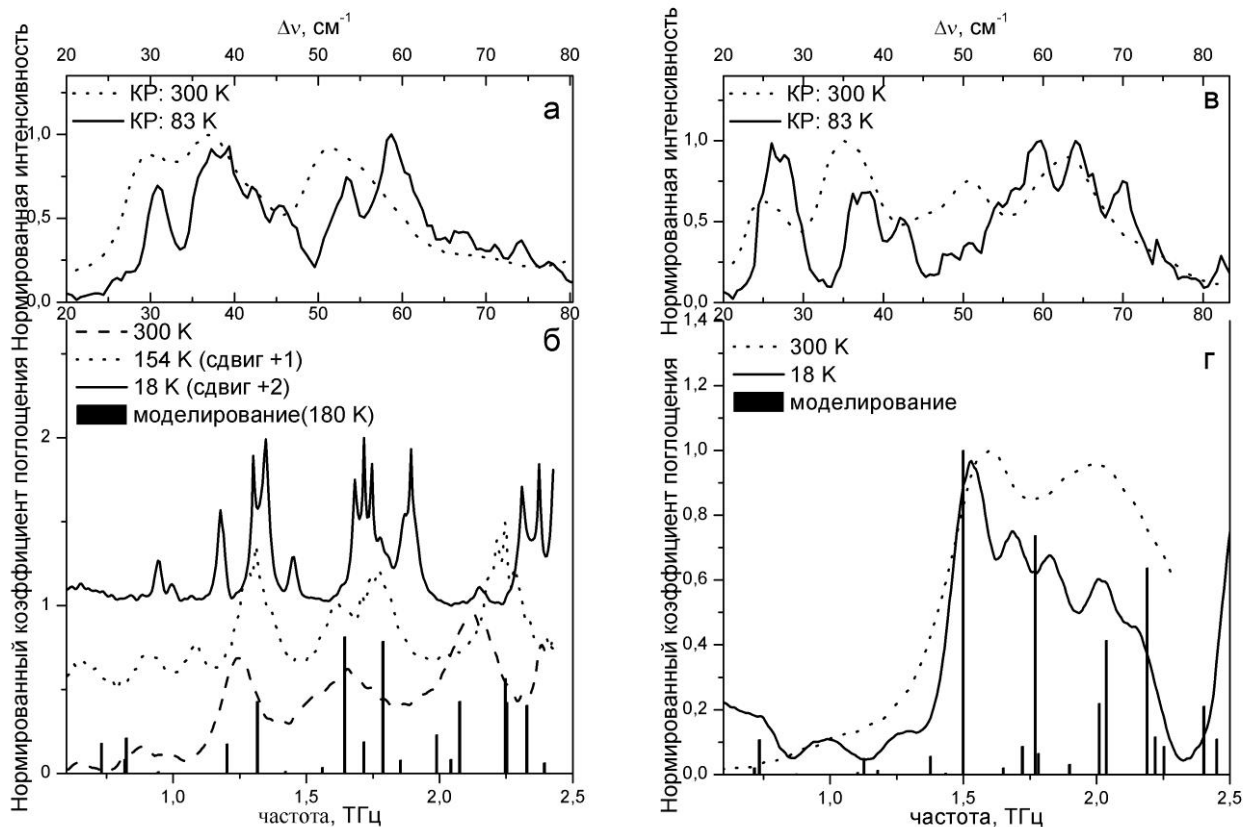


Рис. 2. а: спектры КР прогестерона при 300 К (пунктирная линия) и 83 К (сплошная линия); б: теоретические расчеты для кристалла прогестерона (вертикальные столбики), спектр поглощения прогестерона при 300 К (пунктирная линия), 154 К (точки) и 18 К (сплошная линия); в и г: аналогичные графики для 17-ГП

В *четвертом параграфе* приведены спектры поглощения и комбинационного рассеяния света изученных веществ в ТГц диапазоне частот. Спектры поглощения были дополнительно измерены в широком диапазоне температур 20-300 К с шагом 40 К. КР спектры этих веществ были измерены при температурах 300 К и 83 К (рис. 2). Результаты численного счета представлены на рис. 2 в виде столбчатых диаграмм. Все наблюдаемые пики поглощения и пики КР, а так же результаты численного счета были собраны в таблицы. Благодаря тому, что в расчетах рассматривалась не изолированная молекула, а молекулярный кристалл, при компьютерном моделировании удалось получить частоты как внешних, так и внутренних мод кристалла. Как видно из представленных результатов (рис. 2б, г), наблюдалось хорошее соответствие расчетов и эксперимента, что позволяет проводить дальнейший анализ полученных результатов.

Пятый параграф посвящен анализу полученных результатов и состоит из 4 пунктов.

В *первом пункте* рассмотрено влияние межмолекулярных водородных связей на колебательные свойства молекулярных кристаллов. Основываясь на проведенном расчете частот нормальных колебаний кристаллов изучаемых веществ, вычисленные

нормальные моды были классифицированы по типам соответствующих молекулярных движений. Внешние колебания (также называемые колебаниями решетки) подразделялись на трансляционные и ориентационные. Внутренние колебания подразделялись на изгибные и скручивающие. На рис. 3 представлены диапазоны проявления различных типов колебаний в каждой изученной молекуле. Классификация рассчитанных мод сделана на основе визуализации соответствующих молекулярных движений в программе Material Studio. При проводимом анализе интенсивности колебаний и их проявление в каких-либо спектрах не учитывались.

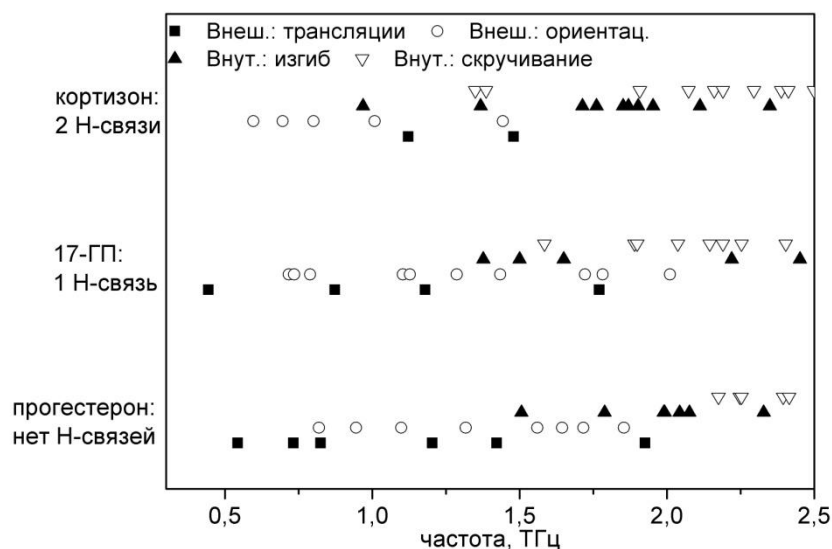


Рис. 3. Диапазоны проявления различных типов колебаний, полученные на основе визуализации численного моделирования колебаний кристаллов. Разный тип точек соответствует разным типам колебаний. Для наглядности колебания различных молекул разнесены по вертикали.

В диссертационной работе были обнаружены закономерности в расположении диапазонов колебаний различных типов на шкале частот в зависимости от межмолекулярных связей. Так, было обнаружено, что увеличение количества межмолекулярных водородных связей приводит к сдвигу в низкие частоты диапазонов проявления трансляционных, изгибных и скручивающих колебаний. Заметим, что изменение диапазонов колебаний не может объясняться изменениями масс молекул, т.к. они отличаются незначительно.

Во втором пункте проводится сравнительный анализ классификации внешних нормальных мод колебаний по типам симметрии на основе теории групп и на основе результатов численных расчетов. Показано, что для прогестерона результаты, предсказанные теорией групп, совпадают с данными, полученными в результате квантово-механических расчетов колебаний кристалла. Для кристалла 17-ГП теория групп предсказывает большее число внешних колебательных мод, чем получается в результате квантово-механического моделирования. Высказано предположение, что это различие объясняется ролью межмолекулярных связей, существующих в кристалле 17-ГП.

В третьем пункте исследовано влияние температуры на спектры поглощения молекулярных кристаллов. Исследование температурной динамики спектров для прояснения природы пика поглощения является достаточно распространенным методом получения информации о колебательных процессах в веществе без дополнительно компьютерного моделирования колебаний молекул. В данной части работы был проведен поиск наличия взаимосвязи между смещением пика поглощения и природой соответствующей колебательной моды на примере спектров поглощения прогестерона. Было показано, что несмотря на то, что существует корреляция между наклоном зависимости положения пиков поглощения от температуры и природой линии поглощения, невозможно было бы сделать вывод о природе линии поглощения только по измеренной температурной зависимости положения пиков поглощения без компьютерных квантово-механических расчетов колебательных спектров вещества.

В *конце второй главы* сделаны выводы по этой главе.

Третья глава «Терагерцовая спектроскопия молекул в газовой фазе на примере алкилфосфатных и алкилфосфонатных соединений» посвящена исследованию чувствительности спектроскопии поглощения в ТГц диапазоне частот к конформациям молекул в газовой фазе. В вступлении к третьей главе отмечено важное прикладное значение проводимых исследований. Так, фосфатные и фосфонатные соединения содержатся в пестицидах и могут вступать в реакции с компонентами воздуха, поэтому мониторинг содержания этих веществ в атмосфере, основанный на спектроскопических исследованиях, важен с точки зрения экологии. Глава состоит из 4 параграфов.

В *первом параграфе* приведены химические формулы исследуемых молекул и данные по давлению насыщенных паров указанных веществ при нормальных условиях. В качестве образцов для исследований были выбраны два алкилфосфата (ТМФ (триметилфосфат), ТЭФ (триэтилфосфат) и два алкилфосфоната (ДММФ (диметилметилфосфат) и ДЭМаФ (диэтил(2-метилаллил)фосфонат). При нормальных условиях указанные вещества представляют собой жидкости с очень низким давлением насыщенных паров (менее 0,01 мбар), поэтому для измерений спектров поглощения был использован фурье-спектрометр с синхротронным источником излучения. Молекулярное строение выбранных веществ обеспечивает наличие нескольких пространственных конформеров и делает возможным конформационный анализ спектров поглощения.

Второй параграф посвящен обзору литературы по колебательной спектроскопии в дальнем ИК и ТГц диапазонах выбранных алкилфосфатов и алкилфосфонатов. Показано, что в ТГц диапазоне частот спектроскопические исследования ТЭФ, ТМФ и ДЭМаФ не проводились.

В *третьем параграфе* приводятся экспериментально измеренные спектры пропускания изучаемых веществ в ТГц и дальнем ИК диапазонах.

Четвертый параграф посвящен результатам квантово-механических расчетов для определения стабильных конформеров молекул в газовой фазе и расчета колебательных спектров. Расчеты были выполнены методом теории функционала плотности с использованием трехпараметрического гибридного обменного функционала Бекка и корреляционного функционала Ли-Янг-Парр (B3LYP).

Учет 9 торсионных осей, включающих $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ и $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, позволил описать конформационную подвижность молекулы ТЭФ. Для определения положения минимума было выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Каждый минимум, наблюдаемый на ППЭ сканах, использовался в качестве начальной геометрии для геометрической оптимизации в рамках теории B3LYP/6-311G++(3df,2p). Точно такой же метод и ряд базисных функций был использован для геометрической оптимизации и вычислений гармонических частот. В заключение, было проверено отсутствие мнимых частот для уверенности, что оптимизированная структура действительно соответствует минимуму ППЭ.

Для молекулы ДЭМаФ структурная оптимизация и вычисления гармонических частот были также выполнены в приближении теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка (MP2) с ограниченным базисным рядом 6-311G+(d,p). Метод MP2 позволил получить лучшее соответствие вычисленных и измеренных частот и интенсивностей мод.

В работе было определено, что молекула ДЭМаФ имеет 4 стабильных конформера, а молекула ТЭФ – 6. Для каждого конформера были рассчитаны его параметры (характерные углы, вращательные константы, дипольные моменты, энергии, населенности) и колебательные спектры.

В *пятом параграфе* проводится сопоставление экспериментально измеренных спектров поглощения и результатов квантово-механических расчетов. На рис. 4 четыре гауссовых полосы, которые были использованы для описания ТГц спектров ДММФ и ТМФ, могут быть отнесены к низшим модам конформеров I и II. Как видно из рис. 4, было получено очень хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными. Вклад конформера II значителен в спектре поглощения ТМФ в ТГц диапазоне частот.

На рис. 4 представлены теоретические спектры 4 самых стабильных конформеров ТЭФ, населенности которых превышают 5%. Отметим, что максимумы в рассчитанном спектре сдвинуты в высокие частоты по сравнению с максимумами в экспериментальном спектре. Сильное поглощение, наблюдаемое ниже 80 см^{-1} , может быть объяснено лишь вкладом других конформеров, которые представляют более чем 45% всего конформационного разнообразия.

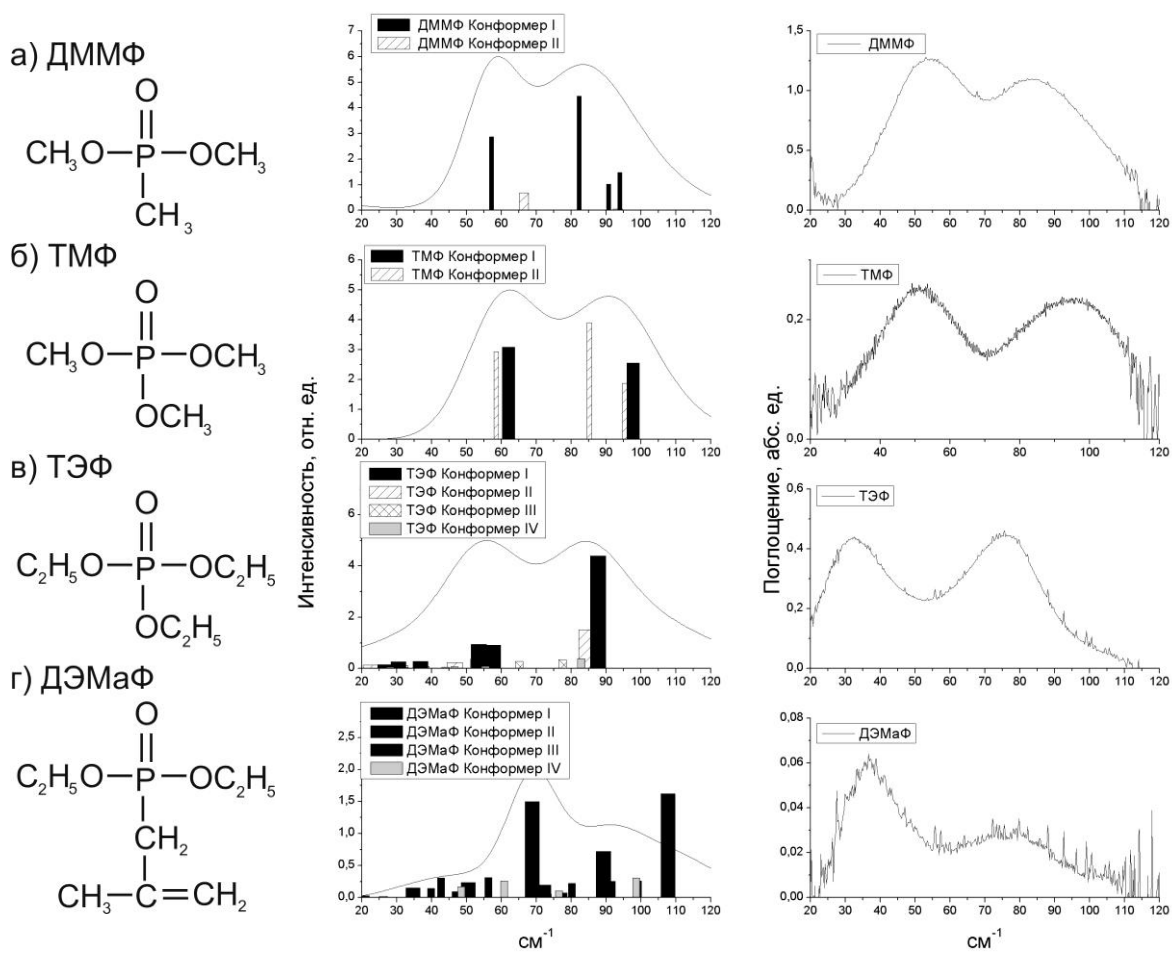


Рис. 4. Сравнение теоретических расчетов и экспериментальных спектров ДММФ, ТМФ, ТЭФ и ДЭМаФ в ТГц диапазоне частот. Слева: химические формулы. В центре: вычисленные гармонические частоты и их интенсивности основных конформеров (столбчатые диаграммы), а также огибающая (черная линия), представляющая собой сумму гауссовых профилей, частоты и площади которых соответствуют рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний соответственно, полуширины подобраны вручную. Справа: экспериментально измеренные спектры.

Вклад различных стабильных конформеров ясно виден в диапазоне $150\text{-}320\text{ см}^{-1}$ спектра дальнего ИК ТЭФ, где наблюдаемые колебательные полосы связаны с низкочастотными свойствами конформеров II, III и IV. Разложение сильных полос с центром 538 см^{-1} на два гауссовых профиля выявляет вклад основного конформера (конформера I) и других конформеров (II, III, IV), соответственно, в «синей» и «красной» части полосы.

Проведенная нами работа позволила существенно уточнить и теоретически объяснить частоты колебаний ТЭФ в дальнем ИК и ТГц диапазонах.

Для ДЭМаФ, в соответствии с теоретическими расчетами, экспериментальные спектры ТГц и дальнего ИК диапазонов объясняются вкладом конформера I, который представляет более 55% всего конформационного разнообразия. Так же как и для

ТЭФ, на рис. 4 представлен важный систематический «синий» сдвиг ТГц теоретических частот ДЭМаФ, полученный с помощью метода МР2. Еще больший «синий» сдвиг был получен с помощью вычислений методом теории функционала плотности. Тем не менее, разложение ТГц спектра позволяет приписать самые сильные моды стабильного конформера ДЭМаФ.

Перечень наблюдаемых пиков поглощения содержится в **Приложении Б** диссертации.

В конце третьей главы сделаны выводы по этой главе.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. На основе анализа имеющегося у научных групп из МГУ имени М.В. Ломоносова опыта работы в области терагерцовой спектроскопии, развитых в научной группе методических и технических подходах и анализа литературных данных сформулированы общие требования к технике генерации, регистрации и обработки данных спектров поглощения в терагерцовой области частот для исследования молекул в газовой и кристаллической фазах.

2. Разработан и создан импульсный терагерцовый спектрометр, принцип работы которого основан на преобразовании фемтосекундного лазерного излучения из ближнего ИК диапазона (длина волны 800 нм, средняя мощность 1,5 Вт, центральная длина волны 780 нм, длительность импульса 80 фс) в излучение пикосекундной длительности терагерцового диапазона частот в нелинейном кристалле ZnTe. Разработан метод импульсной терагерцовой спектрометрии в целях его применения для исследования поликристаллических сред. Разработана методика обработки данных импульсной терагерцовой спектроскопии и создано специализированное программное обеспечение для ее реализации. Проведена характеристика параметров спектрометра: рабочий диапазон спектрометра составляет 0,5-3 ТГц, возможное детектируемое значение коэффициента поглощения составляет 0,3-50,0 см⁻¹ в области максимальной чувствительности детектора (1ТГц) для образца толщиной 1 мм. Определены оптимальные параметры экспериментов, позволяющие получать данные наилучшего качества за наименьшее время для исследования молекулярных кристаллов: длина выборки 60 пс; 1024 точек в выборке; время накопления сигнала синхронным детектором 100 мс. Время измерения одного временного профиля составляет 5 минут.

3. Впервые экспериментально измерены спектры поглощения и комбинационного рассеяния света в терагерцовом диапазоне частот кортикостероидных гормонов (прогестерона, кортизона, 17 α -гидроксипрогестерона, кортизола и ацетата кортизола) в форме молекулярных кристаллов.

4. Впервые с помощью квантово-механических расчетов колебательных спектров молекулярных кристаллов методом теории функционала плотности (функционал PBE в базисе DNP) получено однозначное соответствие между расчетом и экспериментом и успешно проанализированы внешние и внутренние колебательные моды терагерцового диапазона частот молекулярных кристаллов ряда кортикостероидных гормонов (прогестерон, кортизон, 17 α -гидроксипрогестерон) и показано их распределение на шкале частот.

5. В спектрах поглощения молекулярного кристалла прогестерона в диапазоне 0,5-2,5 ТГц наблюдается корреляция между наклоном зависимости положения пика от температуры и природой линии поглощения. При этом для установления природы пика поглощения необходимо проведение компьютерных расчетов колебательных спектров методами квантовой химии.

6. На примере гормонов прогестерона, кортизона и 17 α -гидроксипрогестерона показано, что спектры поглощения молекулярных кристаллов в спектральном диапазоне 0,5-2,4 ТГц чувствительны к различным типам межмолекулярных взаимодействий. В частности, хорошо проявляется присутствие межмолекулярных водородных связей в кристаллах 17-ГП и кортизона. Показано, что наличие межмолекулярных водородных связей в молекулярных кристаллах кортикостероидных гормонов группы симметрии P2₁2₁2₁ приводит к сдвигу в низкие частоты более чем на 10 см⁻¹ диапазонов проявления колебаний трансляционного, ориентационного и изгибного типов, уменьшению числа колебательных полос и к их уширению.

7. Проведена апробация фурье-спектрометра с синхротронным источником излучения для исследования слабо поглощающих молекул в газовой фазе. Экспериментально измерены спектры поглощения газовой фазы молекул ряда алкилфосфатов (триметилфосфат, триэтилфосфат) и алкилфосфонатов (диметилметилфосфонат, диэтил(2-метилаллил)фосфонат) в двух спектральных диапазонах 0,5-3 ТГц (15-100 см⁻¹) и в диапазоне 3-18 ТГц (100-600 см⁻¹). Показано, что метод фурье-спектроскопии с синхротронным источником излучения станции AILES синхротрона SOLEIL оптимален для работы с образцами в газовой фазе в диапазоне частот 15-1500 см⁻¹. При этом детектируемое значение коэффициента поглощения составляет 10⁻⁵ - 10⁻³ см⁻¹ как в области максимальной чувствительности детектора в терагерцовом диапазоне частот (2 ТГц), так и в дальнем ИК диапазоне (6 ТГц) при длине оптического пути 150 м. На примере ряда модельных соединений (молекул алкилфосфатной и алкилфосфонатной групп) показано наличие влияния пространственной структуры молекул в газовой фазе на спектры поглощения в терагерцовом диапазоне частот. С помощью расчетов методом теории функционала плотности проведена интерпретация всех наблюдаемых пиков поглощения в ТГц и ИК спектральных диапазонах. Определены характеристические группы частот, которые могут быть приняты в качестве «отпечатков пальцев» исследуемых молекул.

8. Методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP в базисе 6-311G++(3df,2p) рассчитаны структуры 6 основных конформеров молекулы триэтилфосфата в газовой фазе: определены энергии конформеров, их дипольные моменты, вращательные константы, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре газовой фазы.

9. Методом теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка (MP2) в базисе 6-311G+(d,p) рассчитаны структуры 4 основных конформеров молекулы диэтил(2-метилаллил)фосфоната в газовой фазе: определены энергии конформеров, их дипольные моменты, вращательные константы, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре.

10. На примере спектров поглощения триметилфосфата, триэтилфосфата, диметилметилфосфоната и (диэтил(2-метилаллил)фосфонат) показано, что для правильной интерпретации спектров поглощения в терагерцовом диапазоне частот молекул в газовой фазе необходимо определение всех основных конформеров молекул с последующим анализом их колебательных свойств. Учет только основного конформера в некоторых случаях не позволяет объяснить все наблюдаемые спектральные особенности. Так, было установлено, что в спектре триэтилфосфата спектральные особенности в периферийных диапазонах от 20 до 80 см⁻¹ и в диапазоне от 250 до 300 см⁻¹ определяются редко наблюдаемыми конформационными состояниями молекулы.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. **Smirnova I.N.**, Cuisset A., Hindle F., Mouret G., Bocquet R., Pirali O., Roy P. Gas-Phase Synchrotron FTIR Spectroscopy of Weakly Volatile Alkyl Phosphonate and Alkyl Phosphate Compounds: Vibrational and Conformational Analysis in the Terahertz/Far-IR Spectral Domain // *J. Phys. Chem. B*. 2010. Vol. 114. Pp 16936–16947.

2. **Smirnova I.N.**, Sapozhnikov D.A., Kargovsky A.V., Volodin V.A., Cherkasova O.P., Bocquet R., Shkurinov A.P. Lowest-lying vibrational signatures in corticosteroids studied by terahertz time-domain and Raman spectroscopies // *Vib. Spectrosc.* 2012. Vol. 62. Pp. 238-247.

3. Brandt N.N., Chikishev A.Y., Kargovsky A.V., Nazarov M.M., Parashchuk O.D., Sapozhnikov D.A., **Smirnova I.N.**, Shkurinov A.P., Sumbatyan N.V. Terahertz time-domain and Raman spectroscopy of the sulfur-containing peptide dimers: Low-frequency markers of disulfide bridges // *Vib. Spectrosc.* 2008. Vol. 47. Pp. 53-58.

4. Бородин А.В., Гайворонский В.Я., Качковский О.Д., Простота Я.А., Карговский А.В., Назаров М.М., Сапожников Д.А., Сломинский Ю.Л., **Смирнова И.Н.**, Шкуринов А.П. Структурно-чувствительные изменения в спектрах терагерцового поглощения производных мероцианиновых красителей // *Оптика и спектроскопия*. 2009. Т. 107. С. 535-545.

5. **Смирнова И.Н.**, Федулова Е.В., Назаров М.М., Черкасова О.П. Структурно-чувствительные изменения в спектрах терагерцового поглощения ряда кортикостероидных гормонов // *Вестник Новосибирского государственного университета: Физика*. 2010. Том 5. С. 171-175.

6. Cuisset A., Nanobashvili L., **Smirnova I.**, Bocquet R., Hindle F., Mouret G., Pirali O., Roy P., Sadovskii D.A. Far-infrared high resolution synchrotron FTIR spectroscopy of the ν_{11} bending vibrational fundamental transition of dimethylsulfoxide // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 492. Pp. 30-34.
7. Cuisset A., **Smirnova I.**, Bocquet R., Hindle F., Mouret G., Yang C., Pirali O., Roy P. Gas phase THz spectroscopy of toxic agent simulant compounds using the AILES synchrotron beamline // Proc. of WIRMS, 13-17 Sept. 2009, Banff, Alberta, Canada, pp. 20091-20093.
8. **Smirnova I.N.**, Cuisset A., Kargovsky A.V., Nazarov M.M., Sapozhnikov D.A., Cherkassova O.P., Bocquet R., Shkurinov A.P. Low-frequency Molecular Motions: Gaseous and Solid State Approaches // Proc. of "8th International Workshop "Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications", Nizhny Novgorod – St. Petersburg, Russia, 9-16 July 2011, pp. 267-268.
9. Cherkasova O.P., Kargovsky A.V., Nazarov M.M., Sapozhnikov D.A., **Smirnova I.N.**, Shkurinov A.P., Fedulova E.V. Analysis of Spectral Features of Cyclopentaphenanthrene Derivatives in THz Frequency Range // Proc. of "8th International Workshop "Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications", Nizhny Novgorod – St. Petersburg, Russia, 9-16 July 2011, pp. 269-270.
10. Fedulova E.V., **Smirnova I.N.**, Kargovsky A.V., Sapozhnikov D.A., Nazarov M.M., Cherkasova O.P., Shkurinov A.P. Temperature dynamics of corticosteroid hormones in THz frequency range // Proc. of III International Symposium Topical Problems of Biophotonics, St. Petersburg - Nizhny Novgorod, 16-22 July 2011, pp. 278-279.
11. Федулова Е.В., **Смирнова И.Н.** Температурная динамика спектров поглощения прогестерона и 17 α -гидроксипрогестерона в терагерцовом диапазоне частот // Международная конференция студентов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 11-15 апреля 2011.