

Spektroskopia w dziedzinie fal dalekiej podczerwieni.

mgr inż. Kacper Nowak

Czerwiec 2012

Promotor:

dr hab. prof. nadzw. PWr E. F. Pliński

Raport nr I28/PRE-003/2012

Niniejszą pracę dedykuję mojej ukochanej córeczce:

Isabelli Nowak

Spis treści

1.	Wstęp.....	1
1.1.	Właściwości promieniowania terahercowego.	2
1.2.	Tezy.	4
2.	Źródła promieniowania terahercowego.....	5
2.1.	Źródła próżniowe.....	5
2.1.1.	Synchrotron.	5
2.1.2.	Laser na swobodnych elektronach (FEL).....	7
2.1.3.	Żyrottron.....	10
2.2.	Źródła półprzewodnikowe.....	13
2.2.1.	Anteny fotoprzewodzące.....	13
2.2.2.	Fotomikser – okresowa zmiana przewodnictwa.	15
2.2.3.	Optyka impulsowa – TDS – impuls przewodnictwa.....	17
2.2.4.	Laser kaskadowy.....	19
2.3.	Kryształy molekularne – prostowanie optyczne.....	20
2.3.1.	Kryształ organiczny DAST.....	23
2.3.2.	Kryształ organiczny – m-NA (m-nitroalanina).	23
3.	Metody/technika wykrywania promieniowania.....	24
3.1.	Bolometry.....	24
3.2.	Cela Golay’a.....	25
3.3.	Elementy półprzewodnikowe – anteny fotoprzewodzące.....	26
3.4.	Detekcja homodynowa.....	27
3.4.1.	Fotomikser.....	28
3.4.2.	Spektroskopia w dziedzinie czasu – metoda impulsowa – TDS.....	32
4.	Fotomikser – źródło ciągłe (CW) promieniowania terahercowego.....	35
4.1.	Podstawy teoretyczne.....	36
4.1.1.	Dudnienie dwóch źródeł.....	36
4.1.2.	Napięcie polaryzacji anteny.....	39
4.1.3.	Pulsacja mocy optycznej na powierzchni anteny.....	40
4.1.4.	Detekcja homodynowa.....	42
4.2.	Wyprowadzenie fali terahercowej z anteny fotoprzewodzącej.....	43
4.3.	Budowa układu.....	45

4.4.	Pomiar spektroskopowy oraz analiza danych.....	49
4.5.	Wyznaczanie częstotliwości dudnienia.....	56
5.	Spektrometr CW – wyniki pomiarów.....	65
5.1.	Pomiar pary wodnej.....	65
5.2.	Pomiar w argonie.....	69
5.3.	Pomiar plastiku [4.22].....	70
6.	Spektrometr TDS – źródło impulsowe promieniowania terahercowego.....	75
6.1.	Budowa spektrometru TDS.....	75
6.2.	Algorytm akwizycji danych.....	77
6.3.	Analiza danych pomiarowych.....	78
6.4.	Odwijanie fazy.....	82
6.5.	Analiza danych pomiarowych – podsumowanie.....	82
7.	Spektrometr TDS – wyniki pomiarów.....	84
7.1.	Spektroskopia materiałów farmakologicznych.....	86
7.1.1.	Substancje pomocnicze – Glukoza, laktoza, pluronic 127.....	89
7.1.2.	Substancje aktywne – Ranitydyna, Famotydyna, Fenofibrat, kwas acetylosalicylowy – Apiryna, Lowastatyna, Ketokonazol.....	93
7.1.3.	Mieszaniny.....	100
7.1.4.	Polimorfizm.....	111
7.1.5.	Pseudo-polimorfizm – Hydratacja.....	114
7.1.6.	Próba modelowania komputerowego cząsteczki famotydyny.....	117
7.2.	Testowanie tezy o addytywności widm w mieszaninie.....	118
7.3.	Ocena możliwości automatycznej analizy jakościowej produktów farmaceutycznych na podstawie danych spektrometrycznych zmierzonych w zakresie od 20 do 100 cm ⁻¹ ...	120
7.4.	Próba pomiaru dinitrobenzenu – pomiary wykonane na Politechnice w Brunshwiku (Niemcy).....	127
7.5.	Pomiar pary wodnej.....	128
7.6.	Pomiar plastików.....	129
7.7.	Wnioski.....	130
8.	Podsumowanie.....	132
9.	Podziękowania.....	135
10.	Referencje.....	136

1. Wstęp.

Zakres częstotliwości od 100 GHz do 300 THz jest obszarem najnowszych badań mających na celu odkrywanie nowych technologii. Około 20 lat temu wykrywanie i wytwarzanie fal terahercowych stanowiło duży problem dla większości ośrodków badawczych. Było to spowodowane tym, że z jednej strony metody wytwarzania fali elektromagnetycznej w sposób elektroniczny były zbyt wolne (elementy półprzewodnikowe), by wygenerować falę o częstotliwości powyżej 1 THz, a moc nadawcza przy tak wysokich częstotliwościach była za mała do praktycznych zastosowań. Z drugiej zaś strony metody optyczne, patrz gazowe lasery dalekiej podczerwieni oraz półprzewodnikowe lasery kaskadowe (QCL), wytwarzały częstotliwości wyższe niż dziesiątki i setki teraherców (średnia podczerwień i promieniowanie optyczne). Co więcej, lasery QCL do pracy w paśmie teraherowym potrzebują kriogenicznego chłodzenia. Źródła BWO (*Backward Wave Oscillators*) i mikrofalowe są urządzeniami o niepraktycznie dużych rozmiarach i działają tylko do kilkuset GHz, a także nie można ich przestrajac. Tym samym powstała luka wynikająca z ograniczeń technologicznych. Z tego względu poznanie właściwości fal terahercowych rokuje nadzieję na odkrycie nowych możliwości oraz wdrożenie innowacyjnych technologii.

Odkrycia techniczne dokonane w dziedzinie optoelektroniki pozwoliły stworzyć układy zdolne wytwarzać i wykrywać falę terahercową w warunkach laboratoryjnych, nie wymagających chłodzenia ciekłym azotem, czy użycia urządzeń niebezpiecznych. Wraz z rozwojem technik laserowych obniżona została również cena stosowanych rozwiązań, co przyczyniło się do popularyzacji techniki terahercowej. W przeciągu ostatnich 10 lat powstało wiele zespołów naukowych zajmujących się tą tematyką, których celem jest poszukiwanie nowych zastosowań dla odkrywanych właściwości fal terahercowych.

Najefektywniejszym podejściem w wytwarzaniu i wykrywaniu fal terahercowych pod kątem kosztów, przestrajalności, rozmiaru nadal pozostają rozwiązania oparte o fotoprzewodzące anteny przełączane impulsami lasera femtosekundowego lub sygnałem z heterodyny laserowej.

Pierwsze podejście polega na wytworzeniu szerokopasmowej wiązki terahercowej poprzez oddziaływanie szerokopasmowego (inaczej wąskiego w dziedzinie czasu – poniżej 100 fs) impulsu z lasera femtosekundowego. Takie rozwiązania są popularne w produktach

komercyjnych kilku firm na świecie. Cenę urządzenia drastycznie podnosi koszt zakupu lasera. Zakres częstotliwości dostępny dla tej metody zaczyna się od około 200 GHz i sięga aż do 3 THz.

W drugim podejściu fotoprzewodząca antena jest przełączana (*optical switch*) poprzez sygnał dudnieniowy heterodyny laserów o częstotliwościach optycznych pracujących w trybie ciągłym (CW – *continuous wave*). Lasery mają nieco inne częstotliwości pracy, a ich różnicowa częstotliwość zdudnienia jest częstotliwością wytwarzanej fali terahercowej. Jest to podejście znacznie tańsze od pierwszego oraz pozwala przestrajac układ w szerokim zakresie częstotliwości od 200 GHz do 1 THz.

Należy jednak pamiętać, że w obu przypadkach wraz z częstotliwością drastycznie maleje moc emitowanej fali THz, co w praktyce stanowi górne ograniczenie dla częstotliwości pracy układu.

Najpopularniejsze stosowane źródła promieniowania terahercowego to:

- Synchrotron,
- Laser na swobodnych elektronach (FEL),
- Żyrotron,
- Lampa o fali wstecznej (BWO),
- Rozwiązania wykorzystujące antenę fotoprzewodzącą LT-GaAs i podobne,
- Kryształy molekularne – prostowanie optyczne.

1.1. Właściwości promieniowania terahercowego.

Promieniowanie terahercowe ma tą charakterystyczną cechę, że jest silnie pochłaniane przez molekuly wody. Z tego względu pomiary substancji rozpuszczonych w roztworach wodnych są trudne i wykonuje się je z wykorzystaniem efektu fali zanikającej. Głębokość wnikania fali w roztwór wodny jest uzależniona przede wszystkim od częstotliwości promieniowania, kąta pod jaki fala pada na granicę ośrodków, mocy promieniowania i kilku mniej istotnych czynników. To powoduje z kolei problemy z wykryciem molekuł ze względu na małe stężenie substancji w objętości przenikanej przez falę zanikającą.

Para wodna również ma negatywny wpływ na wyniki pomiarów terahercowych, ponieważ posiada kilka silnych linii absorpcyjnych w paśmie od 200 GHz do 3 THz i powoduje zniekształcenie widma mierzonej substancji. Metodami analitycznym nie da się odzyskać informacji utraconej z powodu obecności pary wodnej podczas pomiaru. Z tego względu stosuje się osuszacze powietrza lub wypełnia komorę pomiarową gazem atomowym, najczęściej jest to azot, aby usunąć wpływ pary wodnej i powietrza atmosferycznego.

Kolejnym skutkiem tego, że molekuły wody silnie pochłaniają promieniowanie terahercowe jest to, że płytko wnika ono w tkankę organiczną, a przy mocach rzędu nanowatów można powiedzieć, że jest blokowane przez powierzchnię skóry. Ten fakt został wykorzystany i jest stale badany do celów diagnostyki medycznej. Okazuje się, że komórki rakowe trudne do odróżnienia innymi metodami są łatwo rozróżnialne dzięki technice obrazowania terahercowego ze względu na to, że zawierają mniej wody w odróżnieniu od komórek zdrowych. Jest to obiecujące odkrycie, które w przyszłości może zaowocować stworzeniem kamery terahercowej umożliwiającej chirurgowi precyzyjne wycinanie chorej tkanki. Inne zastosowanie tej własności fali terahercowej jest takie, że obrazując człowieka stojącego przed skanerem terahercowym widzimy kształt jego ciała, gdyż promieniowanie terahercowe przenika przez większość tkanin i materiałów stosowanych w przemyśle odzieżowym, natomiast jest całkowicie blokowane przez elementy metalowe oraz silnie tłumione przez części porcelanowe. To umożliwia wykrycie obiektów niebezpiecznych schowanych pod ubraniem w aplikacjach z dziedziny bezpieczeństwa publicznego.

Fale terahercowe ze względu na niską energię są niejonizujące. To szczególnie ważne w niektórych zastosowaniach spektroskopowych. Z tego samego względu również spektroskopia terahercowa impulsowa TDS lub pracy ciągłej CW jest bezpieczna zarówno dla eksperymentatora, jak i dla próbki – jest to badanie nieniszczące w odróżnieniu od np. spektroskopii Ramanowskiej, gdzie stosuje się względnie silne impulsy optyczne.

Ze względu na częstotliwość 200 GHz do 3 THz fale terahercowe są stosowane w wykrywaniu drgań całych wiązań atomowych lub fragmentów molekuł poprzez monitorowanie ich obrazu spektroskopowego. To powoduje, że w tym paśmie większość substancji posiada swoje unikalne widma, tzw. „linie papilarne” (*finger prints*). Ten fakt stanowi podstawę badań opisanych w niniejszej dysertacji i w ogólnym przypadku badań nad zastosowaniami techniki terahercowej w przemyśle farmaceutycznym.

1.2. Tezy.

- Dzięki technice terahercowej możliwe jest rozpoznawanie badanych komponentów chemicznych (molekuł), które w paśmie terahercowym pozostawiają swoje charakterystyczne widmo (obraz spektroskopowy), często zwane „liniami papilarnymi”,
- Możliwe jest rozpoznawanie składników mieszanin związków farmaceutycznych,
- Możliwe jest rozróżnianie form polimorficznych (pseudo-polimorficznych),
- Możliwe jest rozpoznanie uwodnienia oraz poziomego uwodnienia komponentów farmaceutycznych,
- Możliwe jest estymowanie widma mieszaniny (przez dodawanie - widma są addytywne), jeśli znane są widma oraz proporcje substancji składowych,
- Charakterystyki widmowe posiadają trend, będący wynikiem stosowania techniki pomiarowej spektroskopii THz.

2. Źródła promieniowania terahercowego.

Pierwszym źródłem promieniowania terahercowego, począwszy od „wielkiego wybuchu” jest przestrzeń kosmiczna. W skład promieniowania kosmicznego wchodzi również interesujące nas „zapomniane pasmo” kilkuset gigaherców do kilkudziesięciu teraherców. Źródła promieniowania podzielono na grupy ze względu na cechy charakterystyczne budowy lub fizykę wykorzystywanych zjawisk.

2.1. Źródła próżniowe.

Światło jest określeniem, które ewoluowało wraz z rozwojem nauki, a niewątpliwie jest to pojęcie określające najważniejszy nośnik informacji odbieranych przez człowieka. Niegdyś określano tym mianem zakres fal widzialnych, niemniej zaczynając od około roku 1800 zaczęło to się zmieniać. Odkrycia takie jak obserwacja efektów cieplnych przez Williama Herschela w 1800 roku (promieniowanie podczerwone), rozpad chlorku srebra pod wpływem promieniowania (ultrafioletowego) przez Johana Wilhem Rittera w 1801 roku, a następnie słynne doświadczenie z interferencją Thomasa Younga także w 1801 roku, wykazało falowy charakter zjawiska. Dopiero w połowie XIX wieku teoria sformułowana przez Jamesa Clerka Maxwella uściśliła obraz zjawisk elektrycznych i magnetycznych oraz przewidziała możliwość rozchodzenia się w przestrzeni zaburzeń tych pól, czyli fal elektromagnetycznych. Te odkrycia nieodwracalnie rozszerzyły definicję światła jako zjawiska. Z uwagi na znaczenie promieniowania elektromagnetycznego poszukiwanie nowych źródeł jest naturalnym następstwem. Wykorzystanie zjawiska promieniowania synchrotronowego stanowi kolejny krok „milowy” w poznawaniu i wykorzystaniu możliwości jakie daje fala elektromagnetyczna [2.1].

2.1.1. Synchrotron.

Promieniowanie synchrotronowe jest to zjawisko emisji fal elektromagnetycznych przez obdarzone ładunkiem elektrycznym cząsteczki, poruszające się po zakrzywionym torze. Wypromieniowane fale mają szeroki zakres długości, czyli obejmują duże przedziały energii

fotonów [2.2]. W tym zakresie zawiera się również promieniowanie terahercowe. Elektrodynamika klasyczna przewiduje, że ładunek elektryczny poruszający się z przyspieszeniem jest źródłem promieniowania elektromagnetycznego. Przyspieszenie może działać przeciwnie do kierunku ruchu cząsteczki, wtedy mamy do czynienia z promieniowaniem hamowania (Bremsstrahlung), lub może zmieniać kierunek wektora prędkości (również hamowanie) poruszającego się ładunku i wtedy jest to promieniowanie synchrotronowe [2.3]. Całkowita moc promieniowania synchrotronowego może być wyrażona za pomocą zależności [2.1]:

$$P \sim \beta^2 \frac{1}{R^2} \left(\frac{E_e}{m_0 c^2} \right)^4 \text{ lub } P \sim \beta^2 \frac{1}{R^2} (\gamma)^4, \quad (2.1)$$

gdzie: $\beta \equiv \frac{v}{c} \approx 1$ – dla cząsteczek poruszających się z prędkością bliską prędkości światła

współczynnik ten przyjmuje wartość bliską jedności,

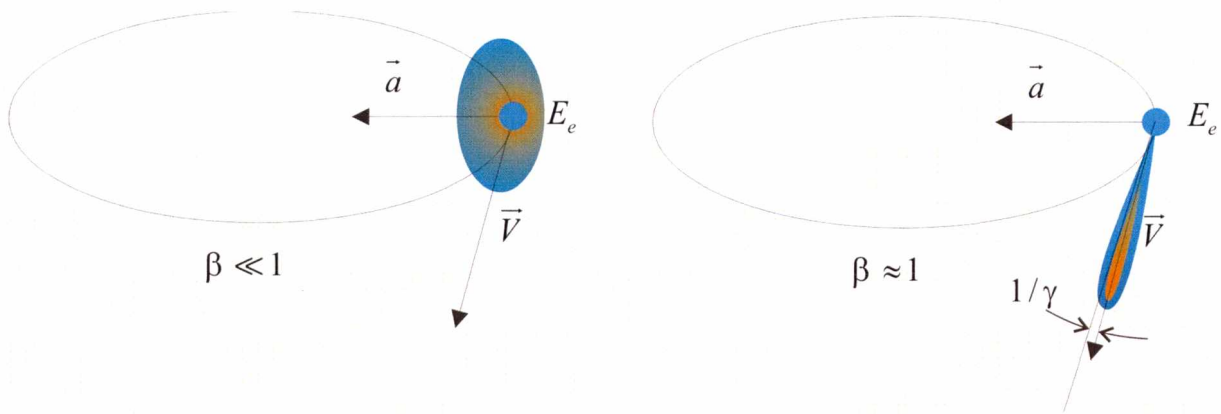
R – promień krzywizny toru,

$E_e = mc^2$ – całkowita energia cząsteczki,

m_0 – masa spoczynkowa cząsteczki,

$\gamma = \frac{m}{m_0}$ – relatywistyczny współczynnik Lorentza.

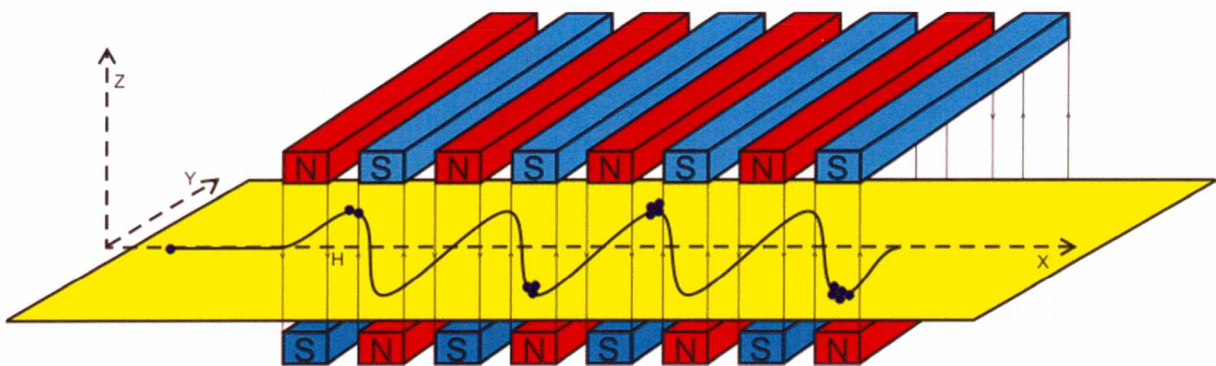
Współczynnik γ przyjmuje wartość tym większą im mniejsza jest masa spoczynkowa cząsteczek. Z tego względu stosowanie w synchrotronie cząsteczek lekkich (elektronów lub pozytonów) jest korzystniejsze. Związany z masą cząsteczki, a tym samym jej prędkością współczynnik γ , determinuje także stopień rozwartości promieniowania emitowanego przez cząsteczkę. Im większa prędkość cząsteczki, tym β jest bliższe jedności oraz maleje iloraz $1/\gamma$ co powoduje zawężenie kąta promieniowania (co pokazano na Rys. 2.1).



Rys. 2.1. Efekt relatywistyczny – wpływ na kąt skupienia promieniowania synchrotronowego.

Budowa synchrotronu.

Głównym elementem budowy synchrotronu jest pierścień akumulujący, zdolny do utrzymania krążących cząstek o energii z zakresu kilkuset MeV do kilku GeV. Cząstki mogą być dla większej sprawności skupione w grupy (paczki, pęczki, pęczki, grudki - *bunches*), nie stanowią ciągłego strumienia. Promieniowanie synchrotronowe uzyskuje się za pomocą magnesów odchylających lub w konstrukcjach bardziej nowoczesnych, w urządzeniach nazywanych „*insertion devices*” – tworzonych przez liniowy układ specjalnie dobranych magnesów (wiggler, undulator) [2.4].

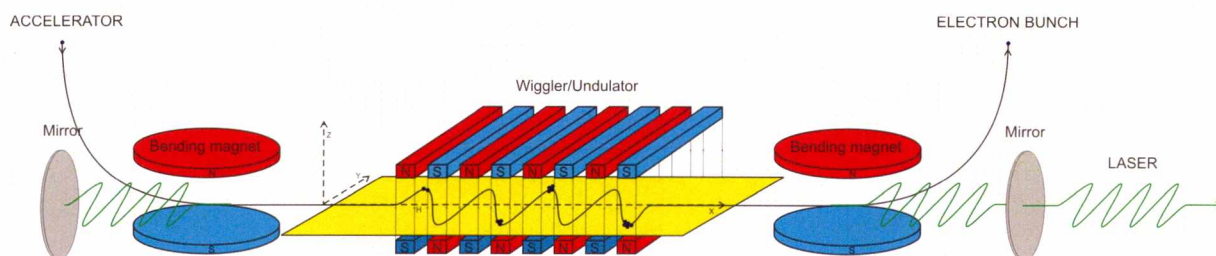


Rys. 2.2 Ondulator/Wiggler

2.1.2. Laser na swobodnych elektronach (FEL).

Free Electron Laser, czyli laser na wolnych elektronach, jest uważany za źródło promieniowania IV generacji, w odróżnieniu od synchrotronu, który jest nazywany źródłem III generacji. Największymi zaletami lasera FEL są ogromna moc wyjściowa (dziesiątki MW) oraz jakość promieniowania laserowego [2.5]. Jak widać, jego głównym elementem

konstrukcyjnym jest wspomniany wyżej undulator. Modyfikując konstrukcję undulatora oraz parametry elektronów wejściowych możemy generować fale o różnych częstotliwościach, zaczynając od mikrofal, przez światło widzialne, aż po promieniowanie rentgenowskie.



Rys. 2.3 Schemat budowy FEL [2.6].

Zasada działania.

Elektrony przyspieszane w akceleratorach liniowych lub synchrotronie osiągają prędkości relatywistyczne. Następnie emitowane w paczkach trafiają do undulatora, w którym następuje emisja promieniowania – efekt synchrotronowy. Urządzenie to składa się z magnesów o przeciwnej biegunowości ułożonych tak aby elektrony były odchylane raz w jedną, raz w drugą stronę. Pole magnetyczne jest statyczne w czasie, ale zmienia się sinusoidalnie w przestrzeni [2.7]. Fałisty tor ruchu elektronu powoduje, że jest on przyspieszany i hamowany naprzemiennie. Z zasad elektrodynamiki wynika, że podczas hamowania emitowane jest stożkowo w kierunku ruchu elektronu promieniowanie hamowania (to samo zjawisko zachodzi w synchrotronie). Kąt rozwarcia stożka jest odwrotnie proporcjonalny do relatywistycznego współczynnika Lorentza, który wyraża poniższy wzór:

$$\gamma = \sqrt{1 - v^2 / c^2}$$

Promieniowanie wyemitowane porusza się szybciej niż prędkość elektronu, dlatego wyprzedza ono cząstkę z której zostało wypromieniowane i dogania elektron znajdujący się z przodu wchodząc z nim w interakcje. Ponieważ zarówno promieniowanie jak i elektrony nie poruszają się po linii prostej, elektron i fala elektromagnetyczna mogą być w fazie lub w przeciw fazie [2.8]. Elektron jest wtedy dodatkowo przyspieszany lub spowalniany. Z tego względu elektrony poruszające się w undulatorze zagęszczają się w punktach oddległych od siebie o jedną długość fali (różnica fazy 2π). Pole magnetyczne powstałe między lustrami rezonatora w undulatorze przyczynia się jednocześnie do zwiększenia emisji fali z

poruszających się elektronów poprzez wywołanie tzw. emisji stymulowanej (stąd nazwa „laser”) [2.9].

Podsumowując zalety lasera na wolnych elektronach możemy z pewnością powiedzieć, że są to: szeroki zakres przestrajania, krótki impuls, wysoka moc, wysoka jasność fotonów. Wadą urządzenia jest jego koszt oraz duże rozmiary. Zastosowania są bardzo szerokie, podobne jak w przypadku synchrotronu lub żyrotronu. Głównie są to badania materii, spektroskopia i pochodne. NASA prowadzi próby wykorzystania FEL do zasilania windy kosmicznej, która miałaby poruszać się między ziemią, a stacją kosmiczną [2.10].

2.1.3. Żyrottron.

Rozwój żyrotronów został zainicjowany przez potrzeby wojskowe. Armii potrzebne było źródło promieniowania do zastosowań radarowych. Nieco później społeczeństwo fizyków plazmowych zauważyło, że żyrottron stanowi dobre źródło promieniowania milimetrowego dużej mocy, które można zastosować do ogrzewania magnetycznie ograniczonej plazmy (ECRH) Electron Cyclotron Resonance Heating. Aktualnie żyrottron to sztandarowe urządzenie wykorzystywane w aplikacjach związanych z fuzją jądrową w plazmie, ze względu na możliwość bezstratnego przekazywania energii do plazmy - wykorzystując zjawisko określane w literaturze jako „*electron-cyclotron resonance*”. Od pewnego czasu jednak jest stosowany również do przetwarzania materiałów, a także w innych dziedzinach nauki i techniki. Zainteresowanie żyrottronem w dziedzinach takich jak spektroskopia, czy analiza atmosfery jest spowodowane wieloma zaletami fali milimetrowej i submilimetrowej nad mikrofalami. Równomierność i precyzyjne ogrzewanie są głównymi zaletami użycia fali milimetrowej w przetwarzaniu i nagrzewaniu materiałów. Ponieważ jest to fala krótka, może być skupiona do wielkości „ołówka” (*pencil beam*) i wykorzystana do powierzchniowej obróbki materiałów [2.11]. Promieniowanie 35 GHz z powodu istnienia naturalnego okna atmosferycznego (absorpcja promieniowania dla tej częstotliwości w powietrzu atmosferycznym jest niska) jest wykorzystywane w aplikacjach telekomunikacyjnych, w komunikacji satelitarnej lub kosmicznej dalekiego zasięgu oraz w prognozowaniu pogody.

Żyrotrony projektowane są na częstotliwości od 30 GHz aż do teraherców [2.12]. Istnieje możliwość takiej konstrukcji, która umożliwia skokowe przestrajania żyrotronu w pewnym zakresie – poprzez zmianę modu na którym urządzenie pracuje [2.13]. Wysokie moce uzyskiwane w żyrotronach (do 4 MW) oraz bardzo wysoka gęstość mocy promieniowania milimetrowego (15 KW/mm^2), a jednocześnie stosunkowo małe wymiary instalacji powodują, że żyrottron stał się bardzo wszechstronnym urządzeniem. Możliwość formowania wiązki przy pomocy optyki sprawia, iż jedna instalacja żyrotronowa może zastąpić kilka linii produkcyjnych – np. wykonując różne etapy produkcji na tym samym stanowisku. Na potrzeby przemysłu formuje się wiązki tnące, zgrzewające, hartujące, etc. Materiał może być ogrzewany równomiernie z obu stron, a wysokie temperatury (rzędu 2500 st. C) osiąga się w czasie kilku sekund. Promieniowanie submilimetrowe przenika przez polietylen i wiele innych materiałów, dlatego możliwe jest zgrzewanie elementów np. wewnątrz

tapicerowanych mebli (fotele samochodowe) etc. Pojedynczy żyrotron ze względu na wysoką moc wyjściową i łatwość prowadzenia wiązki, może zasilać kilka linii produkcyjnych równolegle. Możliwe jest także łączenie równoległe układu żyrotronów dla uzyskania jeszcze większej mocy. Urządzenie to wprowadza również oszczędność energii. Sprawność obecnie wdrażanych żyrotronów oscyluje wokół 50%, a nawet osiąga 70%. To kompensuje koszty związane z kłopotliwym chłodzeniem ciekłym azotem lub helem. Małe wymiary żyrotronu stanowią ogromną zaletę nad instalacją synchrotronową. Żyrotron umożliwia produkcję w małych partiach, gdyż nie potrzebna jest instalacja specjalistycznych kotłów grzewczych, które wymagają wykonywania skomplikowanych i kosztownych procedur rozgrzewania i chłodzenia. Czas użytkowy katody w żyrotronie szacowany jest na około 5 lat.

Zasada działania żyrotronu.

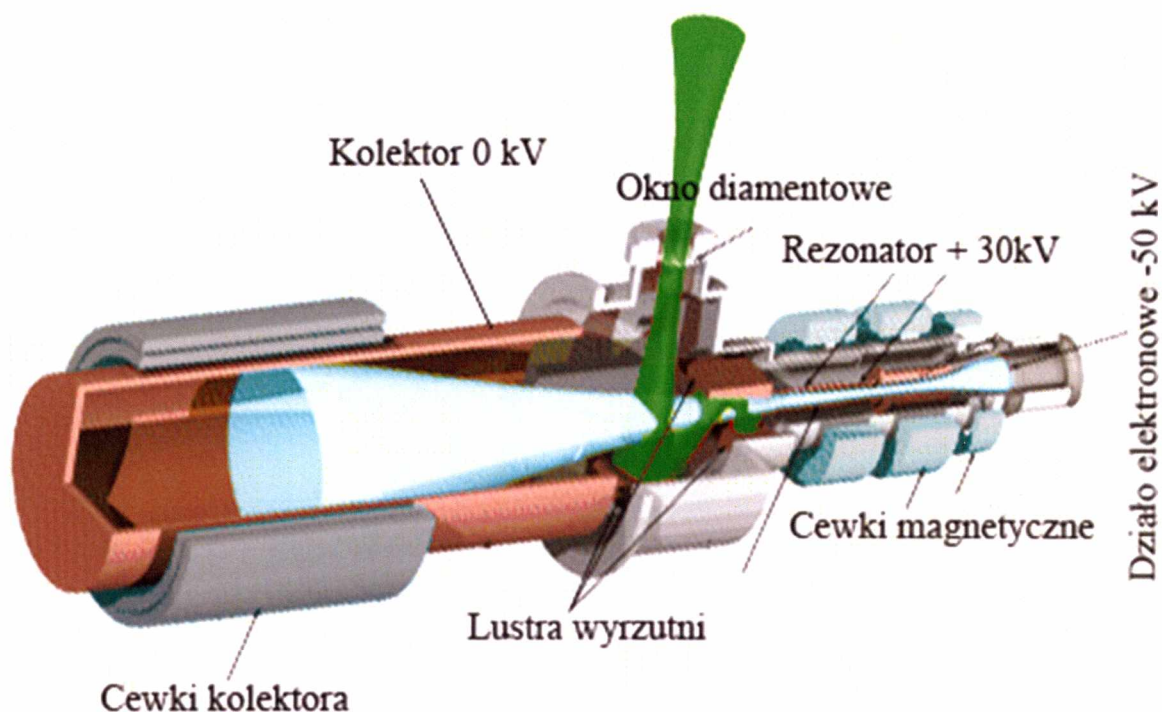
Typowy ruch naładowanych cząstek w polu magnetycznym wygląda w ten sposób, że cząsteczki te krążą wokół linii pola elektromagnetycznego po torze kołowym. Te ruchy nazywamy ruchem cyklotronowym lub „Larmor rotation” (*gyration, cyclotron motion*) [2.14]. Działając na poruszające się elektrony silnym polem elektrycznym lub magnetycznym nadaje się im odpowiednie przyśpieszenie powodujące powstanie promieniowania synchrotronowego lub inaczej nazywanego „*bremsstrahlung*”. Ten fenomen polega na wypromieniowaniu przez elektron fali elektromagnetycznej w przypadku zadziałania na niego dużą siłą (nadaniu przyśpieszenia).

W żyrotronie na elektron działają trzy pola. Pole magnetyczne odpowiedzialne za kołowy ruch elektronów o małym promieniu „Larmor radius” (stąd nazwa „żyro”) oraz dwa pola elektryczne. Należy w tym momencie zauważyć, że aby elektrony rozpoczęły ruch cyklotronowy wokół linii pola magnetycznego muszą zostać wprowadzone w to pole pod pewnym kątem, (nie równoległe do linii pola magnetycznego). Takie warunki stwarza odpowiedni kształt elektrody działa elektronowego. Im bliżej rezonatora znajduje się elektron tym linie pola magnetyczne stają się gęstsze, co powoduje zmniejszanie promienia ruchu kołowego elektronów. Krzywizna ruchu po promieniu jest deformowana w wyniku zachodzących zjawisk relatywistycznych i zmiany masy elektronu – co wymusza zmianę promienia ruchu kołowego. W wyniku tych zjawisk elektrony zbijają się tzw. grudki. Pierwsze pole elektryczne powstaje w wyniku różnicy potencjałów między anodą, która stanowi powierzchnia działa elektronowego (MIG), a katodą – czyli wnęką rezonansową żyrotronu. Jest to pole odpowiedzialne za rozpędzenie elektronu wzdłuż osi podłużnej

urządzenia, czyli nadaje prędkość początkową cząsteczce. To pole jest obecne na całej drodze po której porusza się elektron, aż do kolektora.

Drugie pole elektryczne powstaje i jest obecne tylko we wnętrzu rezonatora. Jego źródłem jest fala stojąca powstała w rezonatorze, który można potraktować jako falowód, na którego końcach mamy inną impedancję. Powstanie fali stojącej przed włączeniem urządzenia jest zainicjowane szumem otoczenia. Wartość jej amplitudy jest nie wielka, ale wystarczająca do tego, aby elektrony zaczęły się grupować w tzw. grudki („bunching”) – wynik efektu relatywistycznej zmiany masy. Zgrupowane elektrony wypromieniowują energię. Energia ta tylko częściowo zostaje wyprowadzona na zewnątrz urządzenia (Rys. 2.4 kolor zielony). Jej część pozostaje we wnętrzu rezonatora zasilając i wzmacniając tym samym falę stojącą w rezonatorze. Efekt zbijania elektronów w grudki staje się silniejszy, a tym samym i wydajniejszy. Istotą działania żyrotronu jest zapewnienie takiej długości wnęki rezonatora, aby elektrony opuściły jego przestrzeń tuż po tym jak zgrupowały się i oddały energię. W przeciwnym wypadku elektrony ponownie rozgrupują się, pobierają z pola elektrycznego energię, którą chwilę wcześniej wypromieniowały. To pole elektryczne pochodzące od fali stojącej odpowiedzialne jest za wyhamowywanie elektronów, które tracą energię i tym samym wypromieniowując falę. Zasada działania jest identyczna jak w przypadku lasera na wolnych elektronach (FEL – Free Electron Laser) oraz synchrotronu. Różnica polega na kierunku działania siły przyspieszającej i sposobie realizacji technicznej tego oddziaływania.

Częstotliwość pracy żyrotronu uzależniona jest bezpośrednio od promienia wirowania elektronów - „Larmor radius”. Z tej zależności wynika zapotrzebowanie na bardzo silne pole magnetyczne, do którego wytworzenia niezbędne jest chłodzenie uzwojeń selenoidu helem lub azotem, tak aby cewka pracowała jako nadprzewodnik [2.15]. Im wyższa częstotliwość pracy żyrotronu tym konieczne jest silniejsze pola magnetyczne.



Rys. 2.4 - Żyrotron – schemat budowy.

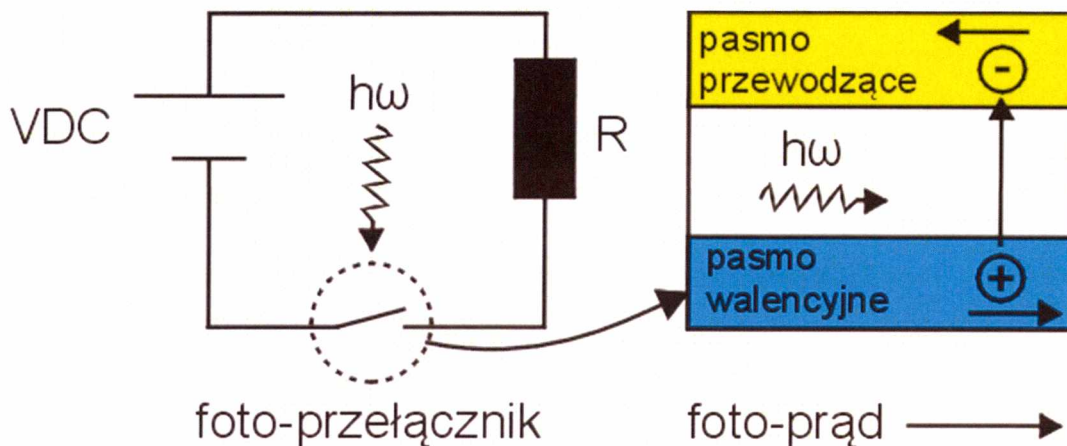
Po przejściu przez komorę rezonatora elektrony trafiają do kolektora (Rys. 2.4 kolor błękitny). W celu częściowego odzyskania energii potencjał kolektora jest na potencjale ujemnym względem potencjału rezonatora. To powoduje spowolnienie elektronów, które swoją energię oddają polu elektrycznemu – wypromieniowanie fali nie ma już tu miejsca. Dodatkowo w celu rozłożenia ciepła oddawanego do kolektora w postaci uderzających w jego powierzchnię elektronów, są one przemiatane zmiennym polem wytwarzanym przez cewki kolektora. Gdyby elektrony trafiały cały czas w jeden punkt w kolektorze bardzo szybko uległby on uszkodzeniu z powodu przegrzania.

2.2. Źródła półprzewodnikowe.

2.2.1. Anteny fotoprzewodzące.

Antena fotoprzewodząca (FP) jest to optyczny przełącznik wykorzystujący, jako zasadę działania, wzrost przewodności w półprzewodnikach i izolatorach na skutek oddziaływania światła. Foto-przewodnictwo jest wynikiem zwiększenia liczby wolnych nośników, elektronów i dziur, generowanych przez padające fotony. Energia fotonów musi

być wystarczająco duża, aby przewyższyć różnicę poziomów energetycznych występującą w materiale. Na rysunku 2.5 przedstawiono sposób działania foto-przełącznika.



Rys. 2.5 – Foto przełącznik – sposób działania.

Aby móc wykryć lub wyemitować promieniowanie THz, przełączanie anteny FP musi trwać nie dłużej niż kilkadziesiąt femtosekund. Przełącznik jest włączany w chwili trwania impulsu laserowego, natomiast czas wyłączenia zależy od czasu życia nośników ładunku, co jest cechą materiału z którego wykonane jest półprzewodnikowe podłoże anteny. Z tego względu krótkie impulsy laserowe nie są jedynym warunkiem potrzebnym do powstania ultra szybkiego przełączania [2.16]. Równie ważny jest czas życia nośników w materiale półprzewodnika z którego wykonane jest podłoże anteny. Mniej istotne, ale również ważne są duża ruchliwość nośników oraz wysokie napięcie przebicia. Od tych dwóch ostatnich parametrów zależy moc wypromieniowanej fali, czyli sprawność całej anteny [2.17].

Najczęściej używanymi materiałami są LT-GaAs i RD-SOS. Czas życia nośników w obu materiałach mieści się w zakresie poniżej 1 pikosekundy. Bardzo krótki czas życia nośników jest spowodowany dużą ilością defektów w materiale, w których nośniki są uwięzione i rekombinują. W przypadku RD-SOS materiał domieszkowany jest jonami tlenu O^+ , które są implementowane na powierzchni półprzewodnika. Gęstość domieszkowania może być kontrolowana poprzez zmianę ilości jonów tlenu, którymi bombardujemy materiał [2.18]. W przypadku silnie domieszkowanego, amorficznego RD-SOS czas życia nośników wynosi około 0,6 ps. LT-GaAs powstaje w procesie wzrostu w niskich temperaturach podłoża (około 200 °C), gdzie następnie półprzewodnik poddawany jest gwałtownemu termicznemu wyżarzaniu. To powoduje powstanie wielu defektów $>10^{18}$ na cm^3 [2.19]. LT-GaAs wychodowany w przedziale temperatur 180 – 240 °C ma czas życia nośników poniżej 1 pikosekundy. (Najkrótszy czas życia nośników 0,2 ps został osiągnięty w temperaturze

wzrostu 200 °C [2.20]). Ruchliwość nośników wynosi $200\text{--}400 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right]$ i $2150\text{--}3500 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right]$

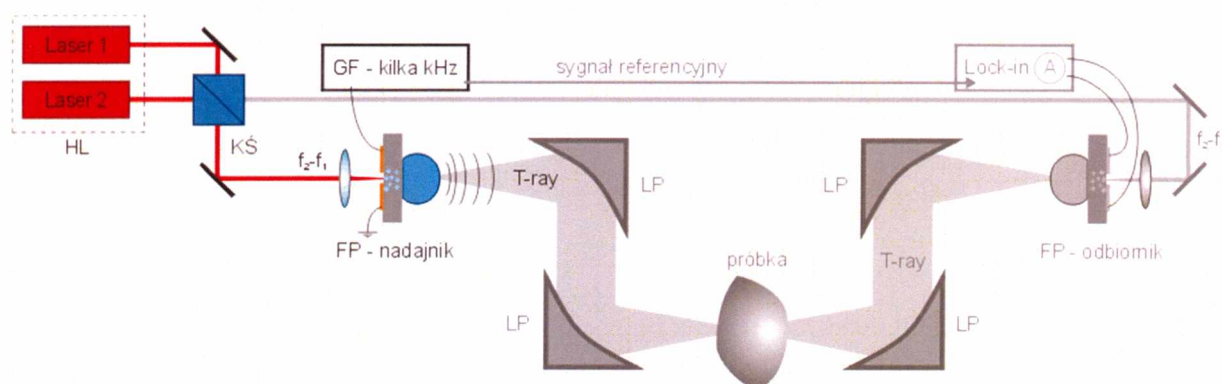
dla RD-SOS [2.21] i LT-GaAs [2.22] odpowiednio. W LT-GaAs ruchliwość dziur jest o rząd niższa niż elektronów, dlatego ruch nośników w przedziale THz jest zdominowany przez elektrony.

2.2.2. Fotomikser – okresowa zmiana przewodnictwa.

Fotomikser jest urządzeniem, które daje badaczom szerokie możliwości przestrajania w zakresie od 200 GHz do 1 THz. Niektóre źródła donoszą o układach fotomiksra działającego do 3 THz, niemniej jednak z doświadczeń laboratoryjnych wynika, iż użyteczność pasma powyżej 1 THz jest znikoma, ze względu na bardzo małą moc promieniowania, która maleje wraz częstotliwością. To narzędzie wykorzystywane do spektroskopii i obrazowania CW-THz jest znakomitą sposobem na korzystanie z techniki terahercowej w laboratorium, bez angażowania drogiej i problematycznej aparatury, jak to ma miejsce w przypadku innych źródeł promieniowania terahercowego.

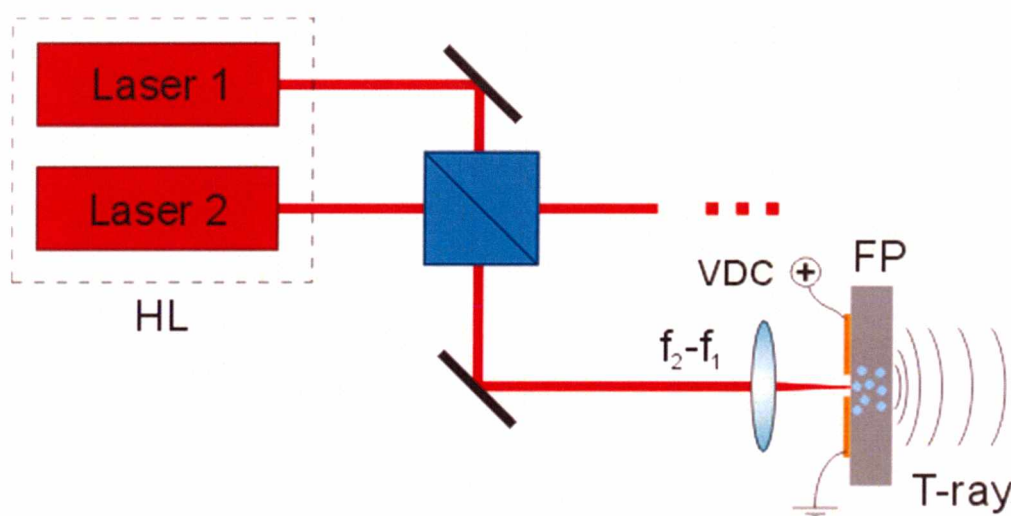
Budowa fotomiksra.

Układ fotomiksra składa się z heterodyny laserowej [2.23], są to dwa lasery pracy ciągłej (CW) zbudowane na diodach DFB. Schemat układu znajduje się na Rys. 2.6 (w kolorze narysowano część nadawczą, a czarno-biała część odbiorczą):



Rys. 2.6 - Schemat budowy fotomiksra – HL – heterodyna laserowa, GF – generator funkcji, sygnał referencyjny, PM – zwierciadła paraboliczne, KŚ – kostka światłodziąca, FP – anteny foto-przewodzące nadawcza/odbiorcza.

Zastosowanie diod DFB pozwala przestrajać częstotliwość lasera o około 25 GHz/deg. Następnie obie wiązki laserowe są „mieszane” przy użyciu kostki światłdzielącej (Beam Splitter). Po przejściu przez BS światło laserowe kierowane jest przez system zwierciadeł na antenę nadawczą oraz odbiorczą. Należy tutaj zaznaczyć, że wiązki obu laserów muszą być prowadzone równoległe i nakładać się na siebie. Również istotną kwestią jest polaryzacja, aby zaszedł efekt zdudnienia oba lasery muszą pracować w tej samej polaryzacji. W jednym z ramion (nadawczym lub odbiorczym) zainstalowana jest mechaniczna linia opóźniająca. Jest to urządzenie niezbędne do skanowania sygnału mierzonego na antenie odbiorczej. Wydłużenie lub skrócenie jednego z ramion powoduje zmianę fazy pomiędzy wiązką generującą sygnał THz, a wiązką detekującą sygnał (zamykającą obwód detektora w antenie odbiorczej).



Rys. 2.7 – Generacja ładunków w antenie fotoprzewodzącej LT-GaAs w układzie fotomiksera. HL – heterodyna laserowa, FP – antena foto-przewodząca.

Tytułowe mieszanie światła (fotomikser) jest obserwowane dopiero na powierzchni chipów LT-GaAs znajdujących się w obu antenach [2.24]. Występujący efekt dudnienia dwóch fal pochodzących z heterodyny laserowej jest podstawą działania urządzenia. W wyniku mieszania się fal o dwóch minimalnie różnych częstotliwościach (różnica częstotliwości jest dużo mniejsza od częstotliwości f_1 lub f_2 pojedynczych laserów) na powierzchni anten fotoprzewodzących natężenie pola elektrycznego E pulsuje z czterema częstotliwościami sumacyjnymi (jako wynik zdudnienia): f_1 , f_2 , f_2-f_1 , f_1+f_2 . Czas życia nośników w materiale LT-GaAs jest mniejszy od pikosekundy, dlatego częstotliwości f_1 , f_2 i f_1+f_2 są za wysokie, aby nośniki mogły za nimi „nadażyć”. Częstotliwość różnicowa f_2-f_1 jest na tyle niska, że nośniki mogą pulsować (pojawiać się i znikać) w jej rytmie, tym samym

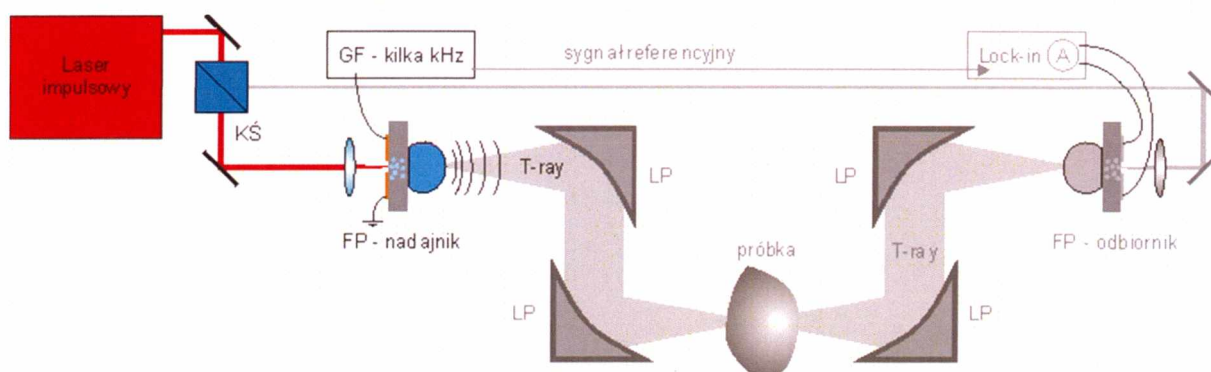
zamykając obwód elektryczny w dipolu/antenie, nasyłonej na powierzchni chipu. Takie zmienne pulsowanie ładunku powoduje powstanie fali o tej samej częstotliwości. Jest to właśnie generowana fala terahercowa. Szczegóły dotyczące budowy fotomiksera zostaną przedstawione w rozdziale poświęconym w całości konstrukcji fotomiksera.

2.2.3. Optyka impulsowa – TDS – impuls przewodnictwa.

System do spektroskopii impulsowej zbudowany w oparciu o laser femtosekundowy, obok fotomiksera, jest drugim chętnie wykorzystywanym, szerokopasmowym źródłem promieniowania terahercowego. Układ do spektroskopii impulsowej zawiera te same elementy co fotomikser opisany w poprzednim rozdziale, różni się natomiast źródłem promieniowania. Heterodyna laserowa została zastąpiona laserem femtosekundowym. Zasadnicze zalety tego układu to większa szybkość pomiaru niż w przypadku fotomiksera, szerokie spektrum od 200 GHz do 3 THz, brak potrzeby chłodzenia kriogenicznego [2.25]. Wadą jest koszt lasera femtosekundowego, który jest najdroższym elementem całego układu.

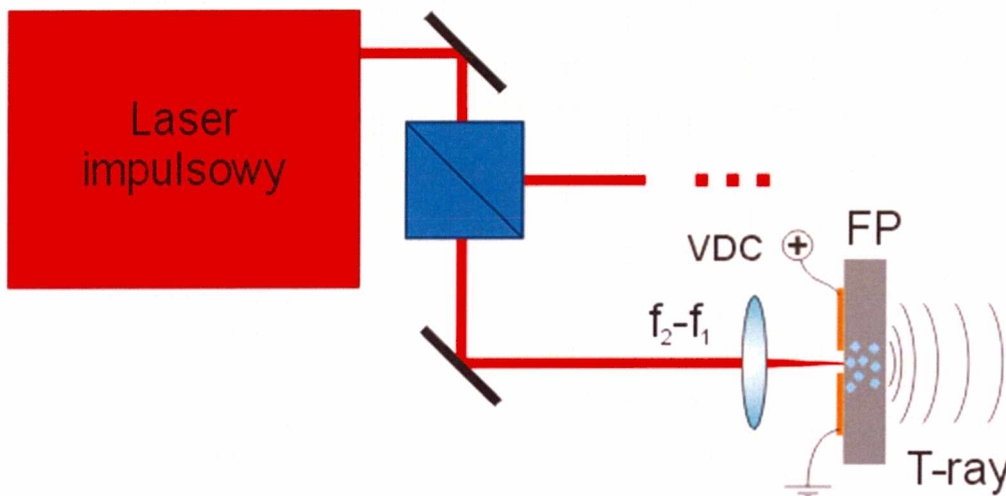
Budowa spektrometru TDS.

Wiązka promieniowania impulsowego pada na kostkę światłodziącą BS, a następnie połowa promieniowania jest kierowana poprzez zestaw lusterek i soczewkę na antenę nadawczą, a druga część na antenę odbiorczą. W jednym z ramion, znajduje się optyczna linia opóźniająca, element niezbędny do rekonstrukcji impulsu terahercowego [2.26]. Schemat budowy jest zatem taki sam jak w przypadku fotomiksera. W kolorze zaznaczono część nadawczą.



Rys 2.8 - Schemat budowy spektrometrów TDS, GF – generator funkcji, sygnał referencyjny, PM – zwierciadła paraboliczne, KŚ – kostka światłodziąca, FP – anteny foto-przewodzące nadawcza/odbiorcza.

W przypadku układu impulsowego na powierzchni chipów antenowych w momencie kiedy dociera impuls lasera nośniki są wyzwalane na bardzo krótki czas, a obwód anteny zwierany. Następuje impulsowe kluczkowanie obwodu anteny nadawczej oraz odbiorczej.



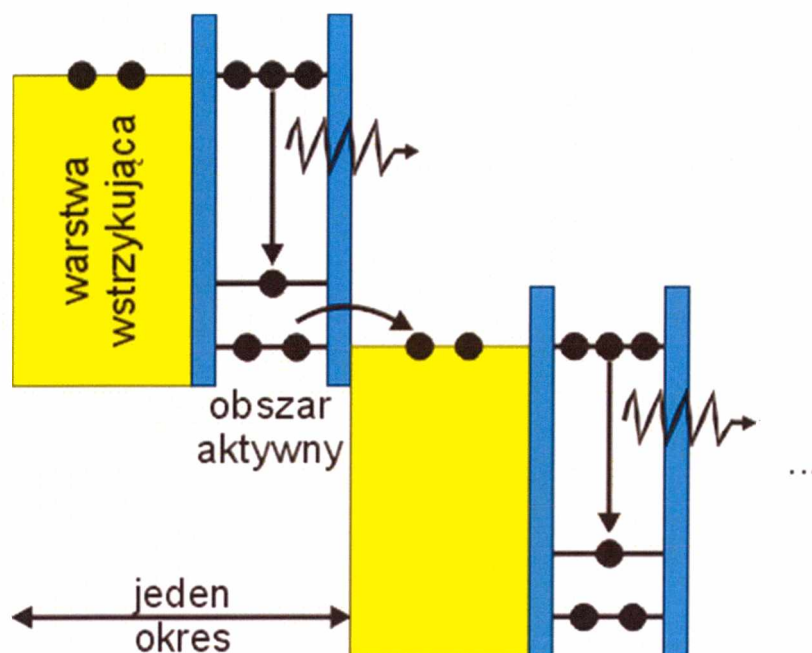
Rys. 2.9 – Generacja ładunków w chipie LT-GaAs w układzie TDS. FP – antena foto-przewodząca.

W antenie nadawczej krótki, szerokopasmowy impuls, powoduje pojawienie się nośników przez krótki okres czasu (czas życia nośników w materiale LT-GaAs wynosi około 1 pikosekundy), co powoduje wygenerowanie krótkiego, a zatem szerokopasmowego, impulsu elektromagnetycznego w antenie nadawczej. Tym samym powstaje szerokopasmowa fala terahercowa. Po przejściu przez próbkę impuls jest opóźniany i „rozmywany” w czasie. Staje się „szerszy” w dziedzinie czasu niż impuls lasera femtosekundowego. Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie drugiej gałęzi światła lasera do kluczkowania anteny odbiorczej. Impulsy lasera femtosekundowego, powodują chwilowe pojawianie się nośników, które zamykają obwód anteny [2.27]. Należy tutaj zwrócić uwagę na różnicę między anteną nadawczą i odbiorczą. W antenie nadawczej dipol anteny jest spolaryzowany napięciem stałym około 30 V i dlatego fala terahercowa jest uwalniania z anteny, natomiast do anteny odbiorczej mamy podłączony nanoamperomierz, a zatem mierzymy sygnał odbierany z otoczenia, a wiązka lasera jedynie kluczuje odbiornik.

2.2.4. Laser kaskadowy.

Kaskadowy laser kwantowy (QCL) jest laserem półprzewodnikowym heterostrukтурalnym, który emituje średnią i daleką podczerwień [2.28]. Podstawy teoretyczne tego lasera zostały opracowane przez radzieckich uczonych Kazarinowa i Surisa już w 1971 roku, natomiast pierwsze działające urządzenie zostało stworzone przez grupę Federico Capasso w 1994 roku [2.29].

Do budowy laserów wymagana jest niezwykła precyzja w zakresie nanotechnologii, dlatego technologia epitaksji z wiązki molekularnej zyskuje tutaj na znaczeniu. Dzięki tej technologii możliwe jest nakładanie na podłoże warstw składających się z pojedynczych atomów. Laser QCL to kanapka złożona z warstw różnych pierwiastków, a grubość tych warstw jest sprawą kluczową w działaniu tego lasera, stąd wynika konieczność bardzo dużej precyzji technologicznej rzędu kilku nanometrów, z jaką trzeba nakładać kolejne warstwy. Podstawą do działania lasera QCL są procesy przejścia między poziomami energetycznymi oraz kaskadowość tych przejść. W odróżnieniu od zwykłych laserów półprzewodnikowych, w laserze QCL rekombinują tylko elektrony, które są jedynym źródłem promieniowania, dlatego jest to proces unipolarny. W laserze QCL elektron przechodzi z poziomu przewodnictwa pierwszej warstwy super-sieci do poziomu walencyjnego, a następnie jest wstrzykiwany do poziomu przewodnictwa kolejnej warstwy, gdzie ponownie rekombinuje. Elektron przemieszcza się przez wszystkie warstwy super-sieci, kaskadowo rekombinując przy każdym przejściu. O kierunku przejść decyduje przyłożone zewnętrzne pole elektryczne, które wymusza przejście elektronu z pasma walencyjnego warstwy wyższej do pasma przewodnictwa warstwy niższej – poziomy energetyczne kolejnych warstw dzięki polu elektrycznemu są przesunięte [2.30].



Rys. 2.10 – Przejście laserowe i kaskadowe w strukturze super-sieci lasera QCL.

Duża inwersja obsadzeń jest konieczna dla działania lasera, dlatego wydajne wstrzykiwanie do pasma przewodnictwa oraz szybka rekombinacja na poziom walencyjny są bardzo pożądane. Również emisja wymuszona musi być procesem dominującym w przejściach promienistych między kolejnymi poziomami laserowymi.

Poza laserami germanowymi typu P, lasery kaskadowy QCL są aktualnie jedynymi źródłami na ciałach stałych, które emitują promieniowanie koherentne o mocy wyjściowej przekraczającej 10 mW dla częstotliwości powyżej 1 THz. Moce laserów QCL sięgają 200 mW w temperaturze 4 K, a moc kilku miliwatów może być osiągnięta w temperaturze około 100 K. Zakres częstotliwości pracy rozciąga się pomiędzy 1,5 a 4,5 THz. Wyzwaniem dla tej technologii jest osiągnięcie częstotliwości poniżej 1,5 THz w temperaturze pokojowej. Wtedy możliwości aplikacyjne tej technologii będą bardzo szerokie.

2.3. Kryształy molekularne – prostowanie optyczne.

Odpowiedź elektronów znajdujących się w materii na promieniowanie elektromagnetyczne jest głównym źródłem większości zjawisk optycznych. Omawiana metoda generacji fal terahercowych bazuje na zjawisku prostowania optycznego (*optical rectification*), które jest wynikiem nieliniowego efektu optycznego drugiego rzędu [2.31].

Fala elektromagnetyczna wymusza na elektronach ruch nadając im przyśpieszenie, w wyniku czego elektrony wypromieniowują falę. Zwykle amplituda tego ruchu jest bardzo mała, a wpływ fali elektromagnetycznej na materiały występujące w naturze jest pomijalny. W konsekwencji optyczna odpowiedź medium jest zdominowana przez oscylacje dipoli elektrycznych. W optyce liniowej dipolowy moment elektryczny jest proporcjonalny do przyłożonego pola optycznego. Zakładamy, że każdy elektron związany w atomie oscyluje wokół punktu równowagi jak oscylator harmoniczny. Co się jednak stanie jeśli przyłożone pole optyczne ma znacząco dużą siłę? Nie wdając się w szczegóły, silne pole optyczne powoduje powstanie nieliniowych efektów optycznych, opisywanych jako zmiana optycznych właściwości materiału w wyniku oświetlenia materiału polem optycznym. Zjawiska nieliniowe są wynikiem nieliniowych ruchów elektronów z względnie dużymi amplitudami. Współczesna technologia laserowa pozwala generować wysoko energetyczne, ultra krótkie impulsy optyczne, co dało początek badaniom nad optyką nieliniową. Techniki generacji i detekcji fal terahercowych wykorzystują zdobycze szybko rozwijającej się techniki laserowej.

Teoria.

Pole elektryczne impulsu światła o częstotliwości kołowej ω można opisać jako:

$$E_{\omega}(t) = \frac{1}{2} \left(A(t)e^{i\omega t} + c.c. \right), \quad (2.2)$$

gdzie: $A(t)$ – obwiednia impulsu,

c.c. – oznacza liczbę sprzężoną.

W materiale o podatności elektrycznej drugiego rzędu $\chi^{(2)}$, pole elektryczne z równania (2.2) będzie indukować polaryzację $P(t)$. Zaniedbując dyspersję, polaryzacja można wyrazić wzorem:

$$P(t) = \varepsilon_0 \left(\chi E_{\omega}(t) + \chi^{(2)} E_{\omega}(t) \right), \quad (2.3)$$

gdzie: ε_0 – przenikalność magnetyczna próżni,

χ – liniowa podatność elektryczna.

Drugie wyrażenie we wzorze (2.3) jest to nieliniowa polaryzacja $P_{NL}(t)$. Podstawiając wzór (2.2) otrzymujemy:

$$P_{NL}(t) = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{4} \left(\left[A^2(t) e^{i2\omega t} + c.c. \right] + 2|A(t)|^2 \right) \quad (2.4)$$

Wyrażenia zawierające 2ω są odpowiedzialne za generację drugich harmoniczných (SHG), natomiast wyrażenia nie zawierające ω są odpowiadają prostowaniu optycznemu $P_{OR}(t)$, nazywane w skrócie (OR).

Wstawiając $P_{OR}(t)$ do równań Maxwella, można zauważyć, że nastąpi emisja fali elektromagnetycznej drugiego rzędu $E(t)$, której amplituda jest proporcjonalne do różniczki drugiego rzędu $\partial^2 / \partial t^2 P_{OR}(t)$. Spektrum $\hat{E}(\omega)$ promieniowania drugiego rzędu można obliczyć wykonując transformatę Fouriera:

$$\hat{E}(\omega) = S_0 \omega^2 \widehat{|A|^2}(\omega), \quad (2.5)$$

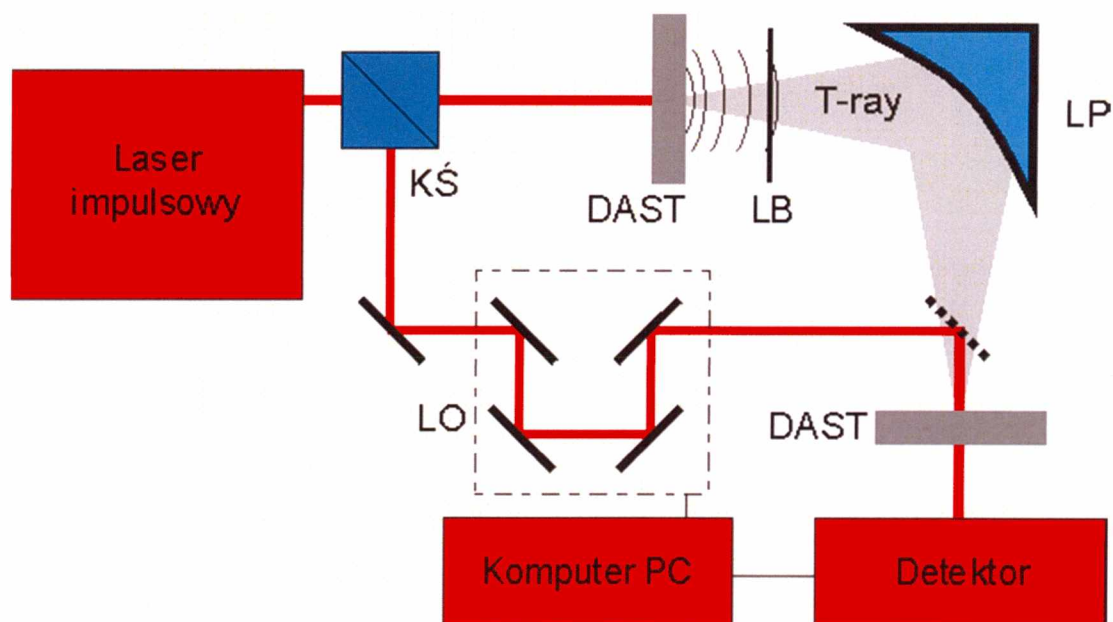
gdzie: S_0 – współczynnik uwzględniający wszystkie stałe i właściwości materiału,

$\widehat{|A|^2}$ – średnia wartość amplitudy.

W kryształach nieliniowych o długości l , promieniowanie terahercowe jest emitowane w każdym punkcie osi z , przez który przechodzi impuls lasera impulsowego (pompującego). Całkowita fala $\hat{E}_{THz}(\omega)$ wypromieniowana z kryształu jest sumą od wkładów wniesionych przez wszystkie punkty kryształu od $z=0$ do $z=l$ [2.32]. Uwzględniając absorpcję $\alpha(\omega)$ promieniowania THz przechodzącego przez kryształ oraz fakt, że impuls próbkujący ma skończoną długość, co powoduje efekt filtrowania dla wyższych częstotliwości, czułość detekcji dla impulsu o długości 150 fs spada do 10% przy 5.3 THz i do 2% dla 7 THz.

2.3.1. Kryształ organiczny DAST.

Kryształ DAST jest dobrze znanym materiałem w metodzie generacji i detekcji fal terahercowych w przedziale 1-10 THz. Ze względu na dużą wydajność generacji, kryształ ten posiada sprawność o około dwa rzędy większą niż jego nieorganiczny konkurent ZnTe, jest chętnie stosowany. Do wad kryształu DAST można zaliczyć trudność w wyhodowaniu kryształu, co przekłada się na wysoką cenę. Niewielka grubość kryształu na poziomie 0,5 mm stanowi utrudnienie w zamocowaniu i użytkowaniu kryształu. Cieńszy kryształ pozwala uzyskać lepsze spektrum, ponieważ efekty związane z propagacją fali mają mniejszy wpływ na widmo. Z tego względu stosuje się kryształy cieńsze niż 0,5 mm, ponieważ grubość kryształu przekłada się na maksymalną częstotliwość, jaką można uzyskać z kryształu [2.33]. Schemat układu do generacji i detekcji fali terahercowej przy użyciu dwóch kryształów DAST znajduje się poniżej.



Rys 2.11 - Schemat budowy spektrometrów z kryształem DAST, KŚ – kostka światłdzieląca, DAST – kryształ organiczny, LO – optyczna linia opóźniająca, LP – lustro, LB – warstwa blokująca promieniowanie lasera impulsowego.

2.3.2. Kryształ organiczny – m-NA (m-nitroalanina).

Dla wydajnego generowania fali THz warunkiem koniecznym jest, aby kryształ był silnie nieliniowy. Duża nieliniowość oraz względnie prosta struktura molekularna powodują, że kryształ m-nitroalaniny jest dobrym kandydatem na materiał do generacji i detekcji

promieniowania THz. Jak donosi światowa literatura [2.34], użyteczny zakres częstotliwości otrzymywany z kryształu w przedziale 1 – 2,3 THz klasyfikuje ten materiał jako przydatny raczej w obrazowaniu niż spektroskopii. Schemat budowy spektrometru z kryształem m-NA jest taki sam jak w przypadku kryształu DAST, rys. 2.11.

3. Metody/technika wykrywania promieniowania.

3.1. Bolometry.

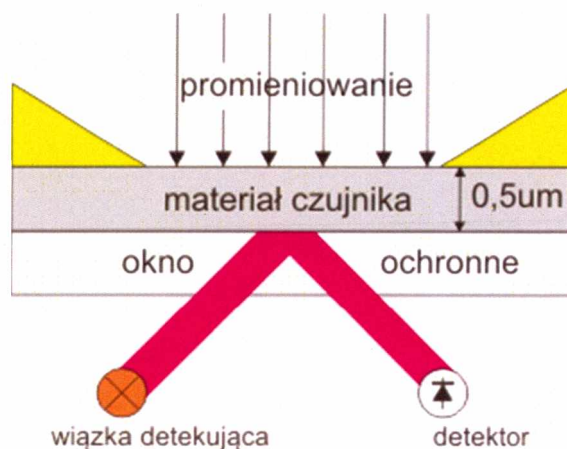
Bolometr to urządzenie mające za zadanie zmierzyć moc promieniowania w jak najszerszym zakresie częstotliwości. Większość bolometrów jest wrażliwa na promieniowania z zakresu widzialnego oraz podczerwonego. Urządzenia te potrafią również wykrywać pasmo terahercowe, czyli daleką podczerwień.

Rozróżnia się trzy typy bolometrów, które różnią się od siebie typem przetwornika temperatury na wartość elektryczną (np. rezystancję, indukcyjność lub pojemność). W użyciu najpopularniejsze i najlepiej znane są bolometry rezystancyjne, oryginalnie wynalezione przez Langleya [3.1] w 1881, a także piroelektryczne. W bolometrach piroelektrycznych wykorzystuje się zmiany rezystywności lub stałej dielektrycznej na skutek zmiany temperatury sensora. Bolometry podczerwieni natomiast działają tak, że mierzą promieniowanie podczerwone emitowane przez czujnik bolometru i na tej podstawie ustalają jego temperaturę.

Te techniki mają pewne wady, otóż wymagają zainstalowania dwóch obwodów elektrycznych, jednego do zasilania bolometru i drugiego do odczytu wartości zmierzonej. Obecność dwóch przewodów stanowiących oddzielne obwody elektryczne, powoduje powstawanie dodatkowych zakłóceń elektromagnetycznych. Bolometry działające na podczerwień mają za małą czułość, ponieważ zmiany temperatury na czujniku rzędu ~ 10 K na powierzchni mniejszej niż 1 cm^2 oddalonej o ponad 50 cm od detektora podczerwieni są trudne do zmierzenia.

We współczesnych bolometrach stosowane są nowatorskie rozwiązania. Jednym z nich jest wykorzystanie zmian optycznego współczynnika odbicia czujnika na skutek zmiany temperatury tego elementu [3.2]. Metoda ta pozbawiona jest powyżej wymienionych wad, a

zachowana jest zaleta bolometrów rezystancyjnych, którą jest duża czułość w wykrywaniu bezdotykowym. Konstrukcja takiego bolometru jest pokazana na rys. 3.1.



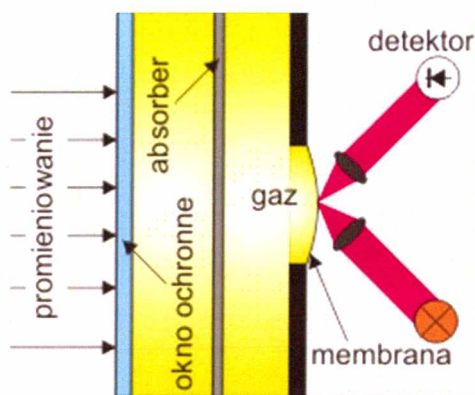
Rys. 3.1 Bolometru termo-odbiciowy – budowa.

Zasada działania bolometru termo-odbiciowego polega na wykrywaniu zmian optycznego współczynnika odbicia materiału czujnika, np. chromu, na skutek zmiany temperatury czujnika [3.3]. Zmiany współczynnika odbicia powodują zmiany w mocy promieniowania odbieranego przez fotodiode, co stanowi istotę pomiaru.

3.2. Cella Golay’a.

Cella Golay’a jest detektorem używanym głównie w spektroskopii podczerwieni. Samo urządzenie ma szerokie pasmo wykrywania od fal milimetrowych aż do bliskiej podczerwieni. Czułość na poziomie od $10 \mu\text{W}$ przy częstotliwościach z zakresu 200 GHz do kilku THz powoduje, że jest często wykorzystywane do wykrywania promieniowania terahercowego [3.4].

Cella Golay’a to detektor z grupy opto-akustycznych. Składa się z ośrodka wypełnionego gazem, w którym znajduje się materiał absorbujący promieniowanie podczerwone [3.5]. Gaz zamknięty jest membraną, na której napylona jest warstwa odbijająca światło. Na membranę z drugiej strony skierowana jest wiązka mierzona, która następnie po odbiciu od elastycznej membrany trafia do diody detekcyjnej. – rys. 3.2.



Rys. 3.2 Cella Golay'a – budowa.

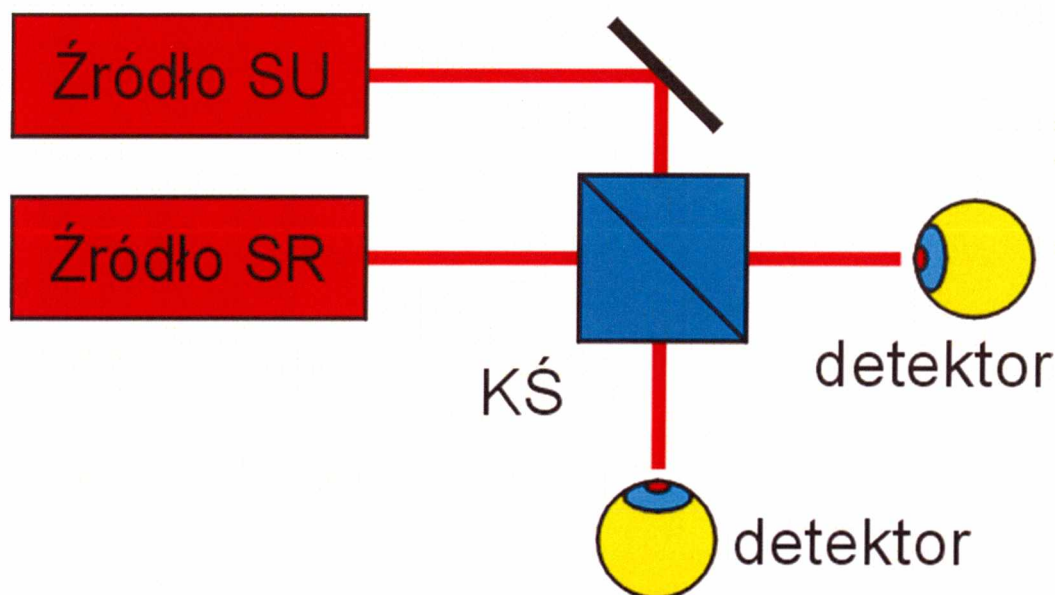
Zaabsorbowane promieniowanie powoduje zmianę temperatury gazu, co powoduje w zmiany ciśnienia gazu i odkształceniu membrany. Odkształcenie membrany „widziane” jest jako zmiana moc optycznej odbieranej przez diodę detekcyjną. Ponieważ przyrząd bazuje na mechanicznym odkształceniu materiału membrany ma to negatywny wpływ na czas odpowiedzi urządzenia oraz powoduje, że jest ono podatne na wstrząsy. Czasy odpowiedzi są w przypadku tego urządzenia na poziomie 10 ms. Drugą wadą jest względnie duży rozmiar detektora [3.6]. Do zalet celi Golay'a należy zaliczyć najwyższą czułość wśród detektorów cieplnych pracujących w temperaturze pokojowej oraz liniową odpowiedź w bardzo szerokim zakresie częstotliwości. Współczesne próby usprawnienia urządzenia zaowocowały powstaniem zminiaturyzowanych cel Golay'a [3.7]. Ich sposób detekcji bazuje na zmianie pojemności elektrycznej [3.5] lub tunelowym przemieszczeniu ładunków [3.8].

3.3. Elementy półprzewodnikowe – anteny fotoprzewodzące.

Antena fotoprzewodząca może działać jako źródło promieniowania oraz jako detektor. Fizyka zjawiska zachodzącego w antenie fotoprzewodzącej (FP) została opisana w rozdziale źródła promieniowania. Zastosowanie foto-przewodnictwa w detektorze jest możliwe w połączeniu z techniką detekcji homodynowej. Sama antena FP nie jest jeszcze detektorem, a jedynie elementem układu. W następnym podrozdziale dotyczącym detekcji homodynowej czytelnik znajdzie szczegółowe informacje dotyczące wykorzystania anten FP w wykrywaniu promieniowania terahercowego.

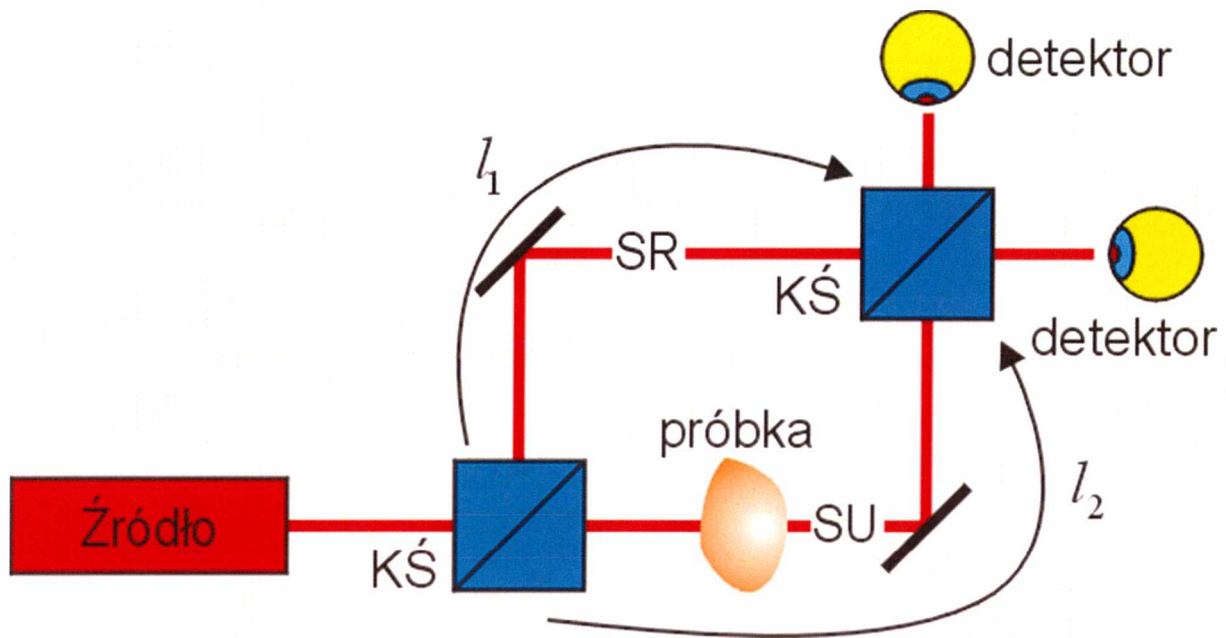
3.4. Detekcja homodynowa.

Detekcja koherentna nazywana również detekcją heterodynową (Rys. 3.3) jest metodą wykrywania wywodzącą się z technik radiowych i mikrofalowych [3.9]. Słaby sygnał użytkowy (SU) jest mieszany (sumowany) z silnym sygnałem referencyjnym (SR) i wynikowy sygnał odbierany jest przez detektor lub w przypadku nadajników radiowych jest wysyłany w eter. Dzięki tej operacji zyskujemy sygnał o większej amplitudzie i sumacyjnej częstotliwości, co ułatwia detekcję sygnału i zwiększa współczynnik SNR (sygnał/szum).



Rys. 3.3 Detekcja heterodynowa – KŚ – kostka światłodzieląca, SU – sygnał użyteczny, SR – sygnał referencyjny.

W przypadku optycznej detekcji heterodynowej otrzymany sygnał możemy zaobserwować w postaci obrazu interferencyjnego. Zjawisko to wykorzystywane jest w technikach interferometrycznych. Na zamieszczonych rysunkach 3.3 i 3.4 pokazano dwa detektory. Taki układ podwójnych detektorów (*balanced detection*) ma na celu skompensowanie wpływu szumu sygnału referencyjnego na sygnał użytkowy. Zastosowanie dwóch detektorów nie jest konieczne, a jedynie polepsza parametry detekcji [3.10].



Rys. 3.4. Detekcja homodynowa (interferometr Mach-Zehndera) – KŚ – kostka światłodziela, SU – sygnał użyteczny, SR – sygnał referencyjny, l_1 – droga optyczna przebyta przez sygnał referencyjny, l_2 – droga optyczna przebyta przez sygnał użyteczny.

Detekcja homodynowa (Rys. 3.4) jest szczególnym przypadkiem detekcji heterodynowej, w którym źródłem sygnału referencyjnego jest to samo źródło, co dla sygnału użytecznego. Zatem częstotliwość SU i SR jest taka sama. Technika homodynowa jest czuła na zmianę fazy, ponieważ moc sygnału odbieranego na detektorze zależy od relacji fazowych między sygnałem użytecznym SU i sygnałem referencyjnym SR. Sygnał odbierany przez detektor może nawet zaniknąć do zera przy odpowiednim doborze fazy. Włożenie próbki w jedno z ramion interferometru powoduje zmianę drogi optycznej w tym ramieniu, co wiąże się ze zmianą zależności fazowych sygnałów SU i SR. Właśnie ta zmiana fazy jest wykrywana przez detektor w postaci zmiany natężenia odbieranego sygnału, na skutek destruktywnej lub konstruktywnej interferencji.

3.4.1. Fotomikser.

W tym podrozdziale wyjaśniono podobieństwo między interferometrem Mach-Zehndera, a fotomikserem terahercowym. Na rysunku 3.5 pokazano schemat budowy fotomiksersa. W układzie można wyróżnić kolejne elementy interferometru Mach-Zehndera [3.11]. Heterodyna laserowa (HL) stanowi źródło promieniowania o dużej spójności.

Ponieważ wiązki obu laserów nakładają się i zachodzi między nimi dudnienie, oba lasery HL należy traktować jako jedno spójne źródło o częstotliwości $f_2 - f_1$. Częstotliwość dudnienia laserów fizycznie obserwowalna jest dopiero na powierzchni anteny FP (zjawisko to zostało wyjaśnione w rozdziale 2.2.1 niniejszej pracy). Podobnie jak w interferometrze, HL jest źródłem sygnału referencyjnego oraz użytecznego, dlatego mamy do czynienia z układem detekcji homodynowej. Sygnał referencyjny przebywa drogę $l_{prób}$ - jest to ramię odbiorcze fotomiksera, a sygnał użyteczny przebywa drogę l_{pob} , a następnie w antenie foto-przewodzącej FP nadajnika jest przekształcany w falę o częstotliwości $f_2 - f_1$ i w tej postaci przebywa drogę l_{THz} [3.12]. Drogi l_{pob} i l_{THz} stanowią ramię nadawcze fotomiksera. Zauważmy zatem, że porównując rysunki 3.4 i 3.5 otrzymujemy:

$$l_1 = l_{prób}, \quad l_2 = l_{pob} + l_{THz} \quad (3.1)$$

W sytuacji, gdy ramiona fotomiksera są wyrównane, czyli

$$l_{prób} = l_{pob} + l_{THz} \quad (3.2)$$

oba sygnały terahercowy (użyteczny) oraz sygnał optyczny (referencyjny) są w zgodnej fazie, zachodzi interferencja konstruktywna i na detektorze (nanowoltomierzu) odnotowujemy maksymalną wartość sygnału. Jeśli rozrównoważymy drogi optyczne w ramionach i będziemy je zmieniać, np. przy pomocy optycznej linii opóźniającej, wartość sygnału odbieranego przez detektor będzie zmieniać się pomiędzy wartością maksymalną dodatnią, a wartością maksymalną ujemną [3.13]. Ekstremalne wartości na detektorze odnotujemy okresowo według zależności:

$$\Delta l = l_{prób} - (l_{pob} + l_{THz}) = k \cdot \frac{c}{f_{THz}}, \quad (3.3)$$

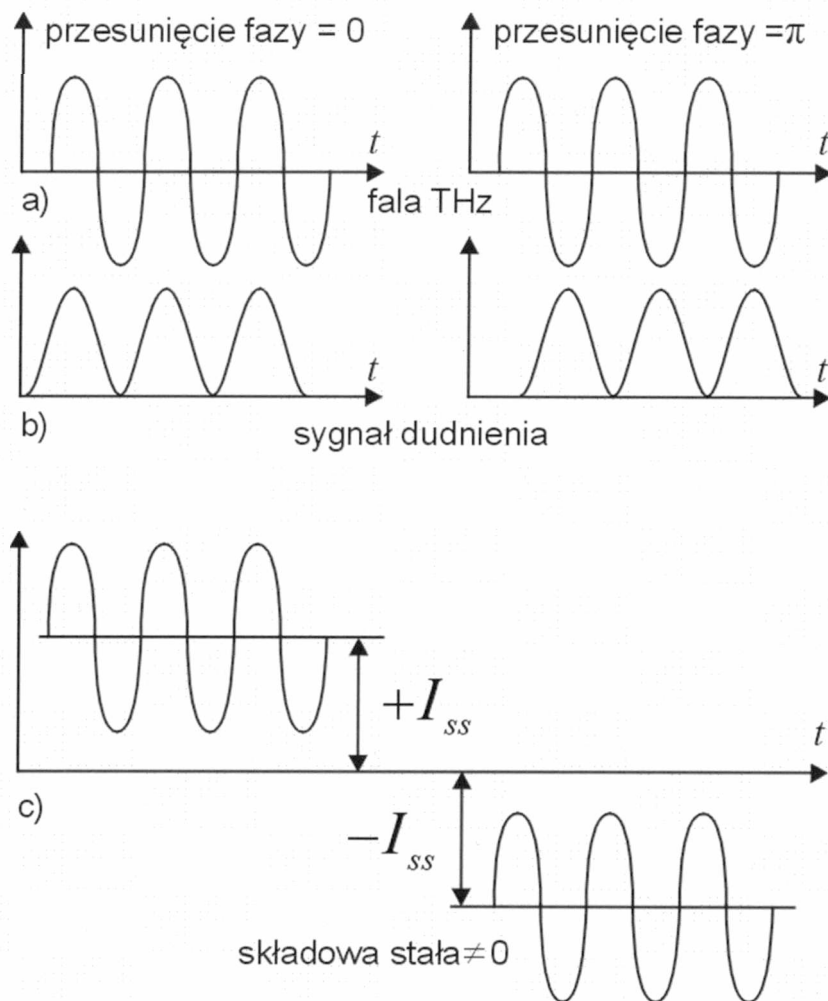
gdzie: Δl - różnica dróg optycznych ramienia odbiorczego i nadawczego,

$f_{THz} = f_2 - f_1$ - częstotliwość zdudnienia laserów,

$k = 0, 1, 2, \dots$

Detektorem w przypadku fotomiksera jest odbiorcza antena FP, w połączeniu z układem nanowoltomierza. Należy tutaj zwrócić uwagę na występowanie pojęć homodyny

powstanie potencjałów na miedzianym dipolu napylonym na antenie FP. Z drugiej strony sygnał optyczny próbkujący, będący w stałej relacji fazowej z sygnałem terahercowym, ponieważ oba pochodzą z tego samego źródła HL (stąd nazwa detekcja homodynowa), powoduje cykliczne pojawianie się nośników w materiale półprzewodnikowym anteny FP w takt częstotliwości zdudnienia f_{THz} . Sytuacja ta została zilustrowana na rysunku 3.6 [3.15]. W przypadku nanowoltomierza homodynowego możliwy jest pomiar prądu zamiast napięcia, co pozwala ominąć kwestię dopasowania impedancyjnego wejścia nanowoltomierza do wyjścia anteny FP.



Rys. 3.6 – Relacje fazowe między sygnałem terahercowym, a sygnałem próbkującym na powierzchni odbiorczej anteny FP. Po lewej stronie: a) sygnał terahercowy b) sygnał próbkujący c) wynik detekcji homodynowej, składowa stała mierzonego prądu I_{ss} . Po prawej stronie: a) sygnał terahercowy b) sygnał próbkujący przesunięty w fazie o π c) wynik detekcji homodynowej, składowa stała mierzonego prądu $-I_{ss}$.

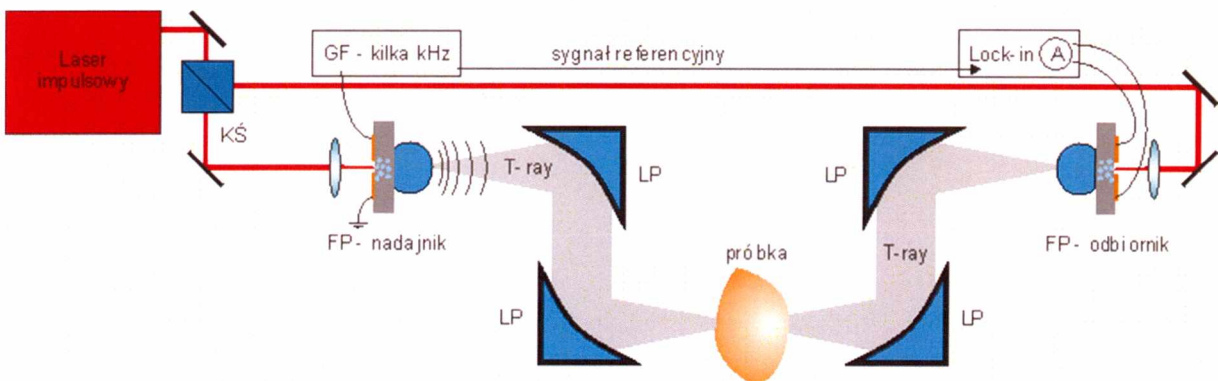
W przypadku braku przesunięcia fazy siła sygnału jest największa, a prąd zmierzony przez nanowoltomierz wynosi $+I_{ss}$. Kiedy przy pomocy optycznej linii opóźniającej ustawimy różnicę faz między sygnałami równą π wtedy zmierzona składowa stała będzie miała wartość $-I_{ss}$. Nanowoltomierz pokazuje część rzeczywistą oraz przesunięcie fazy, co dla fazy wynoszącej π oznacza właśnie wartość ujemną zmierzonego prądu lub napięcia.

Efekt oscylacji wartości składowej stałej I_{ss} można uzyskać zmieniając drogę optyczną jednego z ramion [3.16], przy pomocy optycznej linii opóźniającej, jednak w przypadku, gdy długości ramion nie są w równowadze podobny efekt otrzymamy zmieniając częstotliwość zdudnienia f_{THz} , przy stałej wartości Δl (3.3):

$$\Delta l \neq 0 \quad \text{i} \quad \Delta l = const. \quad (3.4)$$

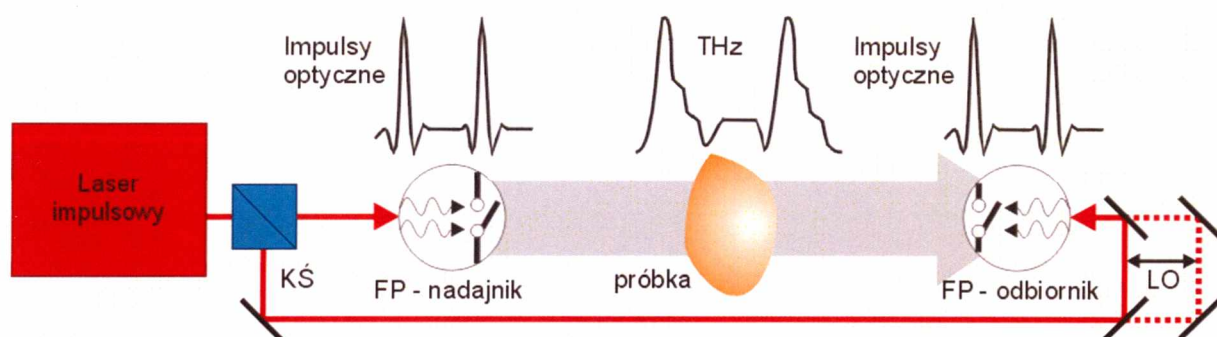
3.4.2. Spektroskopia w dziedzinie czasu – metoda impulsowa – TDS.

Technikę detekcji homodynowej można również zastosować w przypadku źródła impulsowego. Detektorem jest odbiorcza antena FP, która jest czuła (ma czułość niezerową) tylko w momencie kiedy zostanie oświetlona przez impuls lasera. Przy założeniu, że poziom mocy sygnału użytecznego jest dużo niższy niż poziom mocy sygnału referencyjnego, możliwe jest osiągnięcie bardzo dobrej rozdzielczości czasowej, bez stosowania bardzo szybkich detektorów. Ta technika wykrywania w literaturze nazywana jest heterodynowym lub homodynowym, liniowym próbkowaniem optycznym [3.17].



Rys 3.7 - Schemat budowy spektrometrów TDS, GF – generator sygnału dla woltomierza homodynowego, PM – zwierciadła paraboliczne, KŚ – kostka światłodzielną, FP – anteny foto-przewodzące nadawcza/odbiorcza.

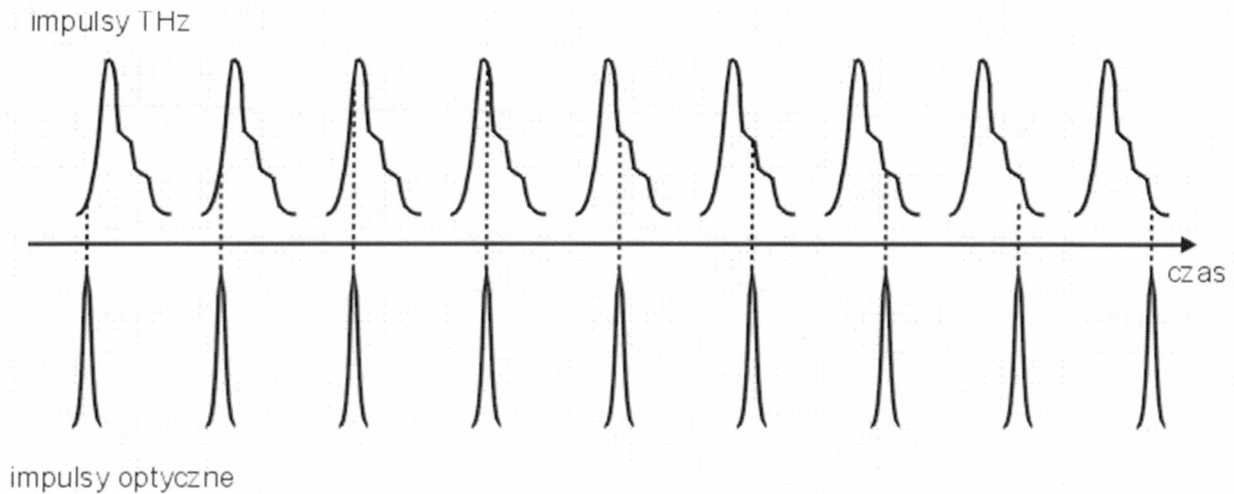
W odróżnieniu od techniki dudnienia dwóch fal ciągłych wykorzystywanej w systemie fotomiksera, układ czasowy mimo, że swoją budową mechaniczną wygląda dokładnie tak samo jak fotomikser (Rys. 3.7), różni się zasadniczo sposobem działania. Impulsowe źródło emituje ultrakrótkie, a tym samym szerokopasmowe impulsy, które przy zderzeniu z anteną nadawczą FP, powodują powstanie fali elektromagnetycznej również o szerokim pasmie, które jest ograniczone właściwościami materiału anteny fotoprzewodzącej oraz długością impulsu źródła. Mamy zatem do czynienia z szerokopasmowymi impulsami terahercowymi.



Rys 3.8 – Skanowanie impulsu w TDS – „rozmycie impulsu” w gałęzi terahercowej, KŚ – kostka światłodzielnąca, FP – antena fotoprzewodząca, LO – optyczna linia opóźniająca.

Kluczową kwestią dla zrozumienia techniki liniowego próbkowania optycznego [3.18] jest zauważenie, że promieniowanie terahercowe przechodzi przez próbkę, czego wynikiem jest opóźnienie impulsu terahercowego, „rozmycie” (wydłużenie) w dziedzinie czasu oraz zniekształcenie (Rys 3.8). Impuls laserowy padając na nadawczą antenę fotoprzewodzącą jest konwertowany na terahercową falę elektromagnetyczną na skutek powstania efektu kluczenia optycznego. Powstały w ten sposób sygnał terahercowy jest dłuższy w czasie w stosunku do pierwotnego impulsu laserowego o około trzy rzędy. Ten fakt umożliwia wykorzystanie tego samego źródła impulsów optycznych do próbkowania sygnału użytecznego i w ten uzyskanie informacji o jego kształcie. Zauważmy, że pierwotny sygnał pobudzający antenę nadawczą jest ultrakrótki (np. 80 [fs]), w stosunku do sygnału terahercowego (10-20 [ps]). Sygnał kluczący antenę FP odbiornika ma taką samą długość, jak sygnał pobudzający antenę nadawczą (Rys. 3.7) – *de facto* jest tym samym sygnałem, ale jest znacząco krótszy niż terahercowy sygnał użyteczny, zatem jest on w stanie próbować

odbierany sygnał terahercowy. Idea optycznego próbkowania liniowego sygnału terahercowego sygnałem referencyjnym przedstawiono na rysunku 3.9.



Rys 3.9 – Skanowanie impulsu w TDS – detekcja homodynowa z wykorzystaniem liniowego próbkowania optycznego.

Istotą detekcji homodynowej jest zatem skanowanie, krok po kroku, impulsu terahercowego, poprzez zmianę długość dróg optycznych jednego z ramion układu. Zmiana drogi optycznej powoduje opóźnienie czasu dotarcia impulsu optycznego do anteny odbiorczej, a tym samym zmianę momentu, w którym antena (odbiornik) jest czuła. Przez pozostały okres czasu odbiornik jest nie czuły na docierające promieniowanie terahercowe. Zakłada się, że częstotliwość powtórzeń impulsów lasera jest stała, dlatego detektor jest zawsze czuły z tym samym opóźnieniem fazowym względem odbieranego sygnału terahercowego. Średni prąd przepływający przez odbiorczą antenę FP można zmierzyć przy pomocy nanowoltomierza homodynowego. Tym sposobem przy pomocy powolnego detektora, jakim jest lock-in (czas całkowania jest dużo dłuższy niż czas impulsu terahercowego) jesteśmy w stanie wykryć i odtworzyć punkt po punkcie bardzo krótki sygnał impulsowy.

Tak otrzymany sygnał wymaga żmudnych obliczeń matematycznych w celu wyliczenia użytecznych parametrów, co jest omówione w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy.

4. Fotomikser – źródło ciągłe (CW) promieniowania terahercowego.

Koherentne, ciągłe źródła promieniowania THz są wykorzystywane w wielu dziedzinach takich jak spektroskopia wysokiej rozdzielczości, heterodynowe systemy odbiorcze [4.1], lokalne sieci komunikacyjne [4.2], etc. Fotomieszanie (*photomixing*) jest techniką dobrze znaną od wielu lat, jednak zastosowanie jej do generowania koherentnego promieniowania terahercowego było do niedawna niemożliwe z powodu braku wysokiej jakości optyki oraz przestrajalnych źródeł laserowych. Z tego względu osiągnane moce wyjściowe były zupełnie nieużyteczne. Rozwój techniki laserowej po 1960 roku, w szczególności laserowych diod półprzewodnikowych oraz światłowodów, pozwolił spojrzeć ponownie na możliwości aplikacyjne fotomiksera. Moc promieniowania terahercowego osiągniata w układzie fotomiksera, mimo że jest na poziomie mikrowatów, pozwala zastosować to urządzenie w aplikacjach spektroskopii wysokiej rozdzielczości oraz obrazowania. Zastosowane przez Browna [2.23] podejście, wykorzystujące anteny fotoprzewodzące (FP) wzbudziło zainteresowanie środowiska naukowego i zostało rozwinięte, czego skutkiem jest wiele urządzeń aplikacyjnych wykorzystujących tą technikę. Zwyczajowo fotomikserem nazywa się układ w którym wykorzystywane jest ciągłe źródło promieniowania (CW – *Continuous Wave*), mimo że w spektrometrze TDS (*Time Domain Spectroscopy*), układ optyczny jest takim sam, jedynie źródło jest impulsowe, to jednak nazwa fotomikser jest kojarzona z układem pracy ciągłej. Fotomikser ze źródłem impulsowym najczęściej nazywany jest w literaturze spektrometrem TDS.

W wielu zastosowaniach spektroskopii koherentnej wymagana jest praca ciągła. W takich właśnie przypadkach fotomikser jest urządzeniem użytecznym, gdyż emituje rzeczywiste, koherentne promieniowanie z zakresu terahercowego.

Maksymalna moc wyjściowa fotomiksera jest ograniczona przez granicę zniszczenia termicznego materiału z którego wykonana jest antena fotoprzewodząca. Zaletą niskiej mocy fotomiksera jest to, że wszelkie badania są nieniszczące dla próbki. W celu zwiększenia sprawności konwersji promieniowania optycznego do terahercowego projektuje się anteny fotoprzewodzące na bazie różnych materiałów podłoża oraz optymalizuje się kształt anteny napyłonej na powierzchni materiału półprzewodnikowego. Najpopularniejszym materiałem używanym aktualnie jako podłoże jest LT-GaAs (*Low-temperature-grown gallium arsenide*), natomiast najprostszy kształt anteny używanym również w układzie, który wykorzystano

przy tworzeniu tej pracy, jest dipol. Sprawność konwersji optycznej do terahercowej takiego rozwiązania jest na poziomie $10^{-6} - 10^{-5}$. Wiele starań już poczyniono w kwestii optymalizacji anten fotoprzewodzących, co zaowocowało zwiększeniem mocy wyjściowej fotomiksera, ale konstrukcja urządzenia nadal ewoluuje i wiele można jeszcze w niej usprawnić.

Fotomieszanie jest ściśle związane ze wzbudzaniem nośników w podłożu półprzewodnikowym. Ponieważ energia fotonu padającego na materiał anteny FP musi być wyższa niż energia przerwy energetycznej między pasmem przewodzącym a walencyjnym, źródło promieniowania laserowego ma długość fali około 800 nm. W przypadku układu badanego podczas pisania tej pracy źródło stanowiła heterodyna laserowa składająca się z dwóch laserów zbudowanych na diodach DFB emitujących promieniowanie o długości fali 850 nm. Ten parametr stanowi ograniczenie, ponieważ największy postęp w dziedzinie technik laserowych i światłowodowych ma miejsce w telekomunikacji, a stosowana długość fali to około 1500 nm. To wymusza badania nad materiałami półprzewodnikowymi o tak dobrych parametrach jak LT-GaAs, ale mogącymi pracować przy długości fali używanej w telekomunikacji [4.3].

Układ fotomiksera, w którym źródłem są dwa lasery pracy ciągłej jest powszechnie stosowanym rozwiązaniem fotomiksera i będzie tematem dalszych rozważań w tym rozdziale.

4.1. Podstawy teoretyczne.

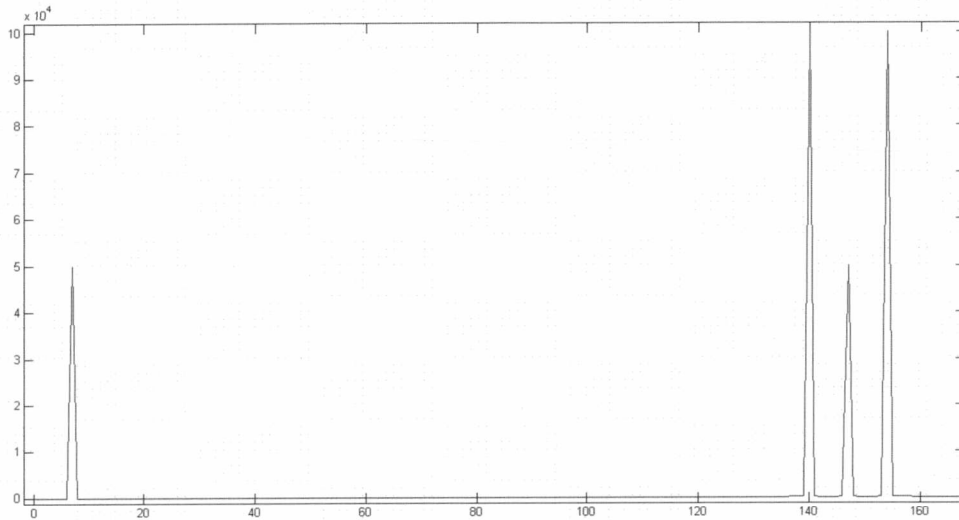
Fotomikser to urządzenie wykorzystujące kilka interesujących rozwiązań technicznych.

Z tego względu omówienie sposobu działania urządzenia podzielimy na kilka zagadnień.

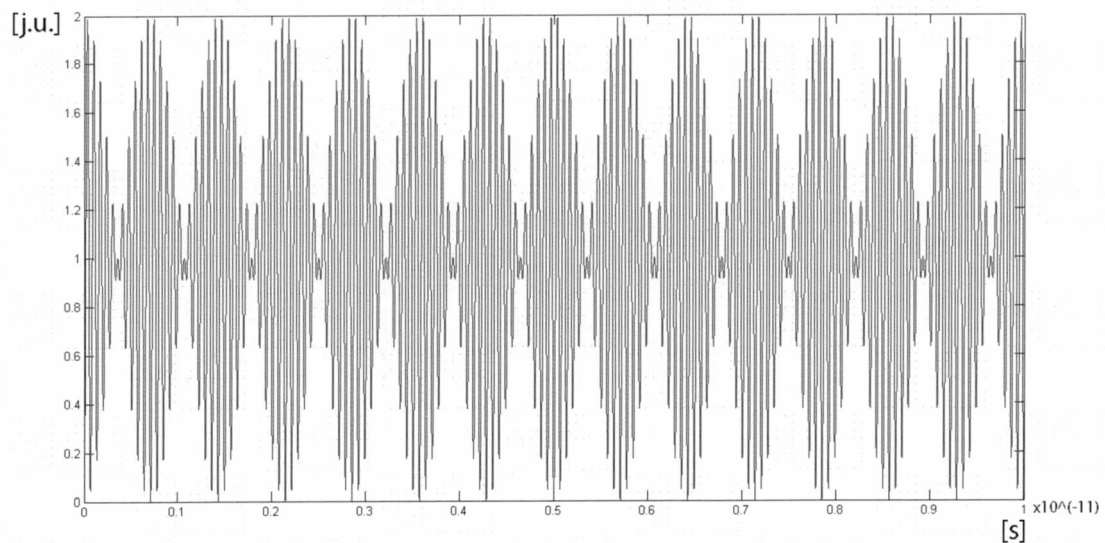
4.1.1. *Dudnienie dwóch źródeł.*

Heterodyna laserowa, zastosowana jako źródło promieniowania w fotomikserze, wykorzystuje zjawisko dudnienia dwóch fal [4.4]. Wykonana w środowisku Matlab symulacja pozwala zrozumieć jego istotę. Wynikiem matematycznym fotomieszanania są cztery częstotliwości $f_2 - f_1$, $2 \cdot f_1$, $f_2 + f_1$, $2 \cdot f_1$, jednakże tylko częstotliwość różnicowa może być obserwowana w układzie fotomiksera zbudowanego w oparciu o materiał LT-GaAs ze względu na czas życia nośników τ .

Okazuje się, że dudnienie dwóch sygnałów o dużej częstotliwości, różniących się między sobą o niewielką wartość, czyli $f_2, f_1 \gg f_2 - f_1$ daje jako wynik sygnał o częstotliwości $f_{THz} = f_2 - f_1$ (Rys. 4.2).



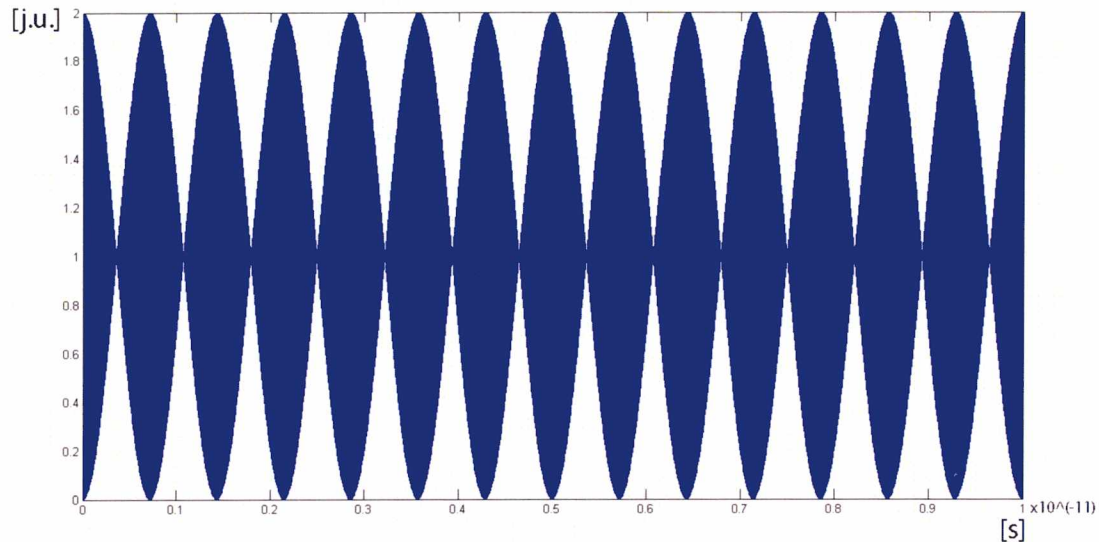
Rys. 4.1 – FFT z matematycznego wyniku fotomieszania – częstotliwości wynikowe od lewej: $f_2 - f_1, 2 \cdot f_1, f_2 + f_1, 2 \cdot f_1$.



Rys. 4.2 – Dudnienie dwóch fal – sygnał o częstotliwości różnicowej $f_{THz} = f_2 - f_1 \approx 700$ GHz pokazany w dziedzinie czasu. Laser L1 długość fali

$$\lambda_1 = 850,0 \text{ nm} , \text{ laser L2 } \lambda_2 = 851,5 \text{ nm} .$$

Na Rys. 4.2 naszkicowano wypełnienie wewnątrz obwiedni częstotliwości dudnieniowej. W rzeczywistym układzie wypełnienie to jest o kilka rzędów większe i wygląda tak jak na Rys. 4.3.



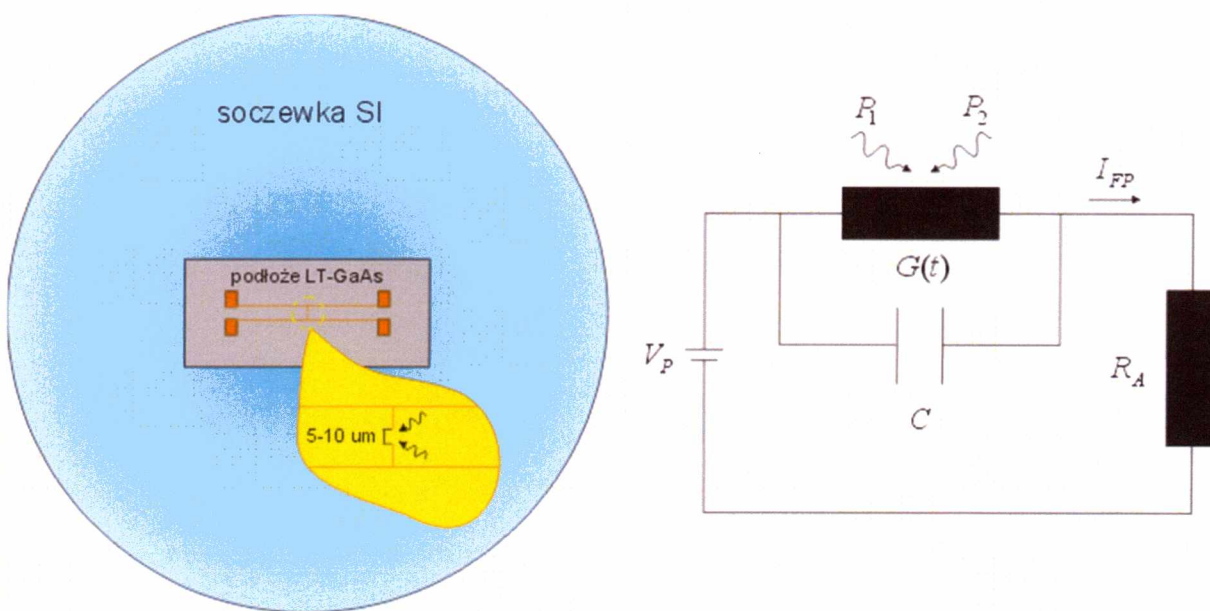
Rys. 4.3 – Dudnienie dwóch fal – sygnał o częstotliwości różnicowej

$f_{THz} = f_2 - f_1 \approx 700 \text{ GHz}$ pokazany w dziedzinie czasu. Rzeczywiste wypełnienie wewnątrz obwiedni częstotliwości dudnienia.

Efekt dudnienia pozwala wykorzystać dwa źródła optyczne, przestrajalne w szerokim zakresie, jakimi są lasery oparte na diodach DFB [4.5], do wytwarzania fali o zadanej częstotliwości różnicowej (za pomocą układu foto-przełącznika - patrz Rys. 2.5). Dzięki temu możliwe jest wykonanie dokładnych pomiarów dla zadanej częstotliwości, a rozdzielczość częstotliwościowa takiego pomiaru najbardziej zależy od stabilności i jakości heterodyny laserowej. Stosując lasery z pętlą sprzężenia zwrotnego można uzyskać bardzo dokładne pomiary spektroskopowe wysokiej rozdzielczości. Dodatkowo zachowany jest tryb pracy ciągłej, co w przypadku niektórych pomiarów warunkuje możliwość wykonania eksperymentu.

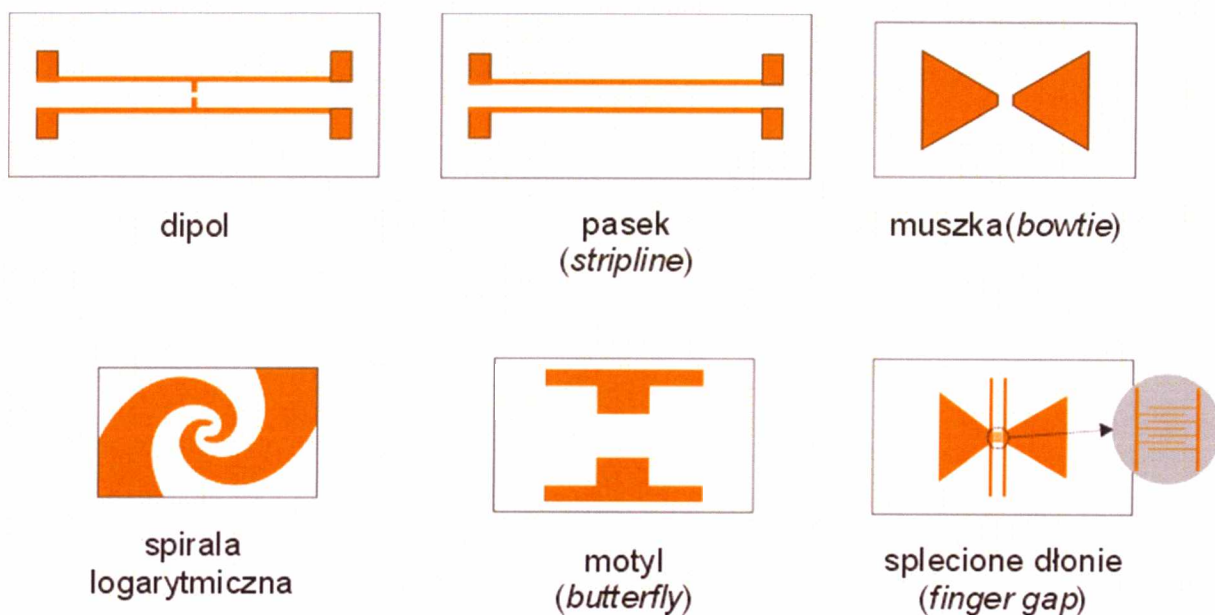
4.1.2. Napięcie polaryzacji anteny.

Napięcie polaryzacji anteny V_p powoduje ukierunkowanie ruch elektronów, które pojawiły się na powierzchni w wyniku oświetlenia półprzewodnika wiązką laserową. Spolaryzowany dipol anteny fotoprzewodzącej, w chwili zamknięcia obwodu przez pojawiające się okresowo nośniki, działa jako antena nadawcza i emituje falę elektromagnetyczną o częstotliwości równej częstotliwości pojawiania się nośników. Stąd częstotliwość zbudowania promieni laserów jest taka sama jak częstotliwość fali terahercowej. Sposób działania anteny FP od strony fizycznej został dokładniej opisany w rozdziale 2.2.1. Na rys. 4.4 pokazano proporcje anteny FP w stosunku do soczewki krzemowej na której antena jest umieszczona. Szczelina w którą musi trafić promień heterodyny laserowej w przypadku anteny dipolowej ma rozmiar 5-10 μm . Antenę fotoprzewodzącą można przedstawić w postaci elektrycznego układu zastępczego (Rys. 4.4). W kolejnym podrozdziale znajduje się opis teoretyczny zjawiska zachodzącego w antenie fotoprzewodzącej [4.6].



Rys. 4.4 – Antena fotoprzewodząca na soczewce SI oraz elektryczny schemat zastępczy. Na żółtym tle w powiększeniu pokazano wygląd i rozmiar szczeliny w przypadku anteny dipolowej.

Różne kształty struktur anten fotoprzewodzących, często określane są strukturami SMS (*semiconductor metal semiconductor*) [4.7]. Kilka popularnych rozwiązań przedstawiono na rys. 4.5.



Rys. 4.5 – Różne kształty anten fotoprzewodzących FP.

Różnorodność struktur ma na celu dostosowanie ich parametrów do różnych zastosowań [4.8]. Niektóre anteny mają szersze pasmo [4.9], inne większą moc [4.10], jeszcze inne struktury nadają się jako anteny odbiorcze ze względu na wysoką czułość. Konstrukcji i pomysłów jest wiele, każda posiada pewnie unikatowe cechy [4.11]. Jednym z popularniejszych kształtów jest dipol [4.12], ponieważ jest to antena dobrze znana nie tylko w technice terahercowej i stosunkowo łatwa do wyprodukowania [4.13]. Należy pamiętać, że w przypadku anten fotoprzewodzących odległości są liczone z dokładnością do pojedynczych mikrometrów, co stanowi wyzwanie dla procesu produkcji.

4.1.3. Pulsacja mocy optycznej na powierzchni anteny.

Zjawisko fotomieszania polega na oświetlaniu układu fotomiksera źródłem promieniowania optycznego składającego się z dwóch laserów jednomodowych pracy ciągłej (CW), których moc promieniowania optycznego wynosi P_1 oraz P_2 , a częstość kątowa wyrażona jest przez ω_1 oraz ω_2 .

Optyczna moc chwilowa padająca na powierzchnię anteny fotoprzewodzącej [4.14] można opisać wzorem:

$$P_i = P_0 + 2\sqrt{mP_1P_2} [\cos(\omega_1 - \omega_2)t + \cos(\omega_1 + \omega_2)t] \quad (3.5)$$

gdzie: $P_0 = P_1 + P_2$ – to średnia moc promieniowania, które się zdudnia zmierzona we względnym długim okresie czasu,

m – wydajność mieszania wiązek z obu laserów, zależna od stopnia pokrycia wiązek oraz zgodności polaryzacji między wiązkami – wartość pomiędzy 0, a 1.

Pierwsze wyrażenie zawierające cosinus moduluje fotoprzewodność anteny z różnicową częstotliwością $\omega = \omega_1 - \omega_2$, natomiast drugie wyrażenie o częstotliwości około dwa razy większej niż częstota optyczna każdej z wiązek zmienia się znacznie częściej niż czas życia nośników τ i dlatego nie moduluje w sposób znaczący wartości fotoprzewodności anteny. Stąd wyrażenie $\cos(\omega_1 + \omega_2)$ we wzorze (3.5) można pominąć.

Równanie dynamiczne dla obwodu zastępczego można zapisać następująco:

$$C \frac{dV}{dt} = \frac{V_p - V}{R_A} - G(t)V \quad (3.6)$$

gdzie: $G(t)$ – fotoprzewodność modulowana z częstotliwością ω ,

C – pojemność przerwy w antenie, w którą trafiają promienie z obu laserów,

R_A – oporność anteny na promieniowanie,

V_p – napięcie DC polaryzujące antenę.

Zależność fotoprzewodności w funkcji czasu [4.20] opisuje wzór (3.7).

$$G(t) = G_0 \left(1 + \frac{2\sqrt{mP_1P_2} \sin(\omega t + \phi)}{P_0 \sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \right) \quad (3.7)$$

gdzie: G_0 – fotoprzewodność dla średniej mocy P_0 ,

$$\phi = ctg\left(\frac{1}{\omega\tau}\right).$$

Po rozwiązaniu równania (3.6) możemy zapisać moc wyjściową fali terahercowej jako:

$$P_{THz}(\omega) = \frac{I_{FP}^2 R_A}{2 \left[1 + (\omega\tau)^2 \right] \left[1 + (\omega R_A C)^2 \right]} \quad (3.8)$$

gdzie: $I_{FP} = G_0 V_P$ – stała wartość DC fotoprądu.

Wyrażenie $I_{FP} = G_0 V_P$ jest prawdziwe dla umiarkowanych mocy optycznych, takich że $G_0 R_A \ll 1$. Z równania (3.8) wynika, że wyjściowa moc fali terahercowej rośnie proporcjonalnie do kwadratu napięcia polaryzacji V_P i fotoprzewodności G_0 , jako skutek wzrostu mocy P_0 . Zauważmy również, że moc promieniowania terahercowego maleje wraz ze wzrostem częstotliwości dudnienia, za co odpowiadają proporcjonalnie człony τ i $R_A C$ w zależności od wielkości wartości jednego i drugiego. Wszystkie trzy parametry τ, R_A, C zależą od materiału podłoża oraz kształtu wykonanej anteny FP.

4.1.4. Detekcja homodynowa.

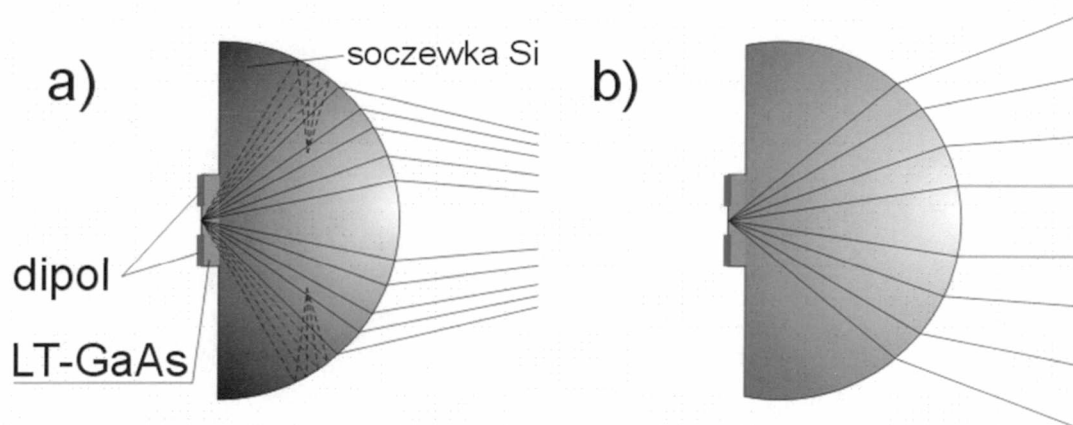
Detekcja homodynowa została opisana w rozdziale 3.4.1. Technika ta jest stosowana ze względu na niską moc promieniowania terahercowego (nW). Sygnał użyteczny ma moc dużo niższą niż moc szumów (tła), dlatego zastosowanie detekcji homodynowej jest koniecznością. Na rys. 4.7 zaznaczono generator funkcji GF. Jest to urządzenie elektroniczne, które w sposób elektryczny zastępuje mechaniczny wiatraczek (*choper*) służący do modulowania sygnału terahercowego. Wypromieniowana fala terahercowa jest modulowana przy pomocy sygnału prostokątnego o niskiej częstotliwości rzędu 2 – 10 kHz. Antena fotoprzewodząca nadawcza, aby wypromieniować falę terahercową wymaga napięcia polaryzującego antenę. Elektroniczna modulacja polega na cyklicznej zmianie polaryzacji DC nadawczej anteny FP. Przez połowę okresu sygnału modulującego antena jest spolaryzowana w przeciwną stronę, niż w drugiej połowie okresu. Ten sam sygnał modulujący antenę nadawczą podawany jest na wejście sygnału referencyjnego nanowoltomierza.

Gdyby moc promieniowania terahercowego była większa, wtedy do wykrywania sygnału mógłby posłużyć bolometr lub inne podobnie działające urządzenie, a detekcja homodynowa

byłaby zbędna. Zatem stosowanie detekcji homodynowej jest uwarunkowane tylko i wyłącznie niską mocą promieniowania terahercowego.

4.2. Wyprowadzenie fali terahercowej z anteny fotoprzewodzącej.

Wyprowadzenie fali terahercowej z anteny sprawia trudność ze względu na szeroki kąt promieniowania oraz fakt, że jest to promieniowanie szerokopasmowe – w przypadku fotomiksera urządzenie pracuje na jednej częstotliwości, ale jest przestrajane w zakresie od 300 GHz do około 1 THz, zatem prowadzenie wiązki musi być dostosowane do całego zakresu [4.15]. Soczewka użyta do kolimacji wiązki terahercowej wyprowadzanej z anteny musi spełniać trzy warunki: przylegać do powierzchni anteny bez odstępów (ze względu na odbicia), mieć współczynnik załamania równy współczynnikowi załamania podłoża anteny, mieć geometrię tak dobraną, aby nie następowały wewnętrzne odbicia oraz aby wiązka terahercowa wychodząca z soczewki była możliwie najlepiej skolimowana.



Rys. 4.6 – Soczewka kolimująca (a), soczewka hiperhemisferyczna (b).

Na rys. 4.6 przedstawiono dwa często stosowane kształty soczewek. Po lewej stronie znajduje się soczewka kolimująca. Liniami przerywanymi oznaczono promienie terahercowe dla których wystąpiło całkowite wewnętrzne odbicie. W celu uniknięcia efektu wewnętrznego odbicia częściej stosowanym rozwiązaniem jest soczewka hiperhemisferyczna pokazana na rys.4.6 po prawej stronie. Mimo, że nie skupia promieni terahercowych tak dobrze, jak soczewka kolimująca, nie występują w niej odbicia wewnętrzne. Stosując odpowiednich rozmiarów zwierciadła paraboliczne możliwe jest skolimowanie całego promieniowania wychodzącego z soczewki hiperhemisferycznej.

Odległość od brzegu soczewki do anteny fotoprzewodzącej można obliczyć w przypadku soczewki kolimującej ze wzoru:

$$d_{kol} = \left(\frac{n}{n-1} \right) \cdot R \quad (3.9)$$

gdzie: R – promień soczewki,

n – współczynnik załamania materiału soczewki,

d_{kol} - odległość od krawędzi soczewki do anteny fotoprzewodzącej.

Natomiast dla soczewki hyperhemisferycznej należy skorzystać ze wzoru:

$$d_{hyper} = \left(\frac{n+1}{n} \right) \cdot R \quad (3.10)$$

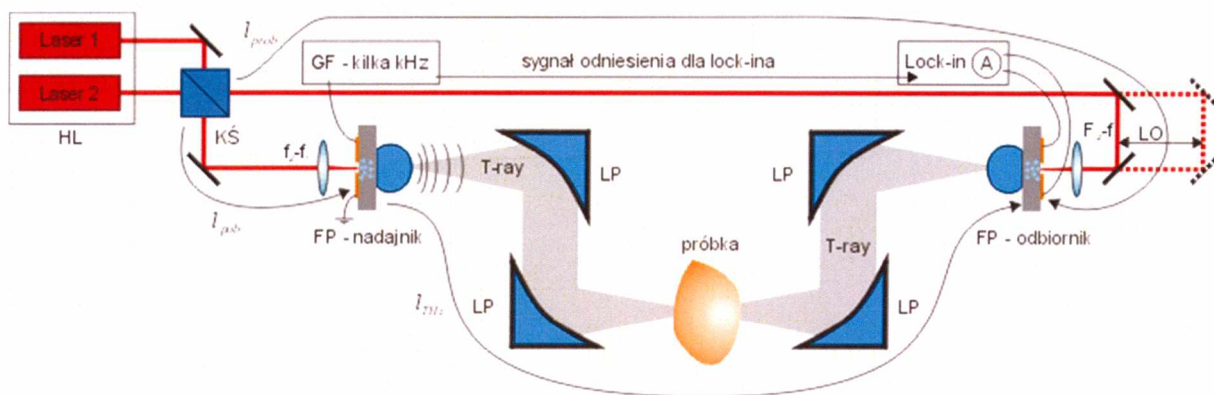
Najczęściej stosowanym materiałem jest krzem. Współczynnik załamania dla wysokooporowego krzemu wynosi $n_{Si} = 3,418$ [4.16]. Stąd po podstawieniu do wzorów (3.9) i (3.10) otrzymujemy odpowiednio $d_{kol} = 1,414 \cdot R$ oraz $d_{hyper} = 1,293 \cdot R$ [4.16].

Soczewka nie może tłumić wiązki terahercowej, ale ze względu na konieczność dopasowania do podłoża anteny, musi mieć współczynnik załamania bliski współczynnikowi załamania LT-GaAs. Materiałem, który spełnia te warunki jest wysokooporowy krzem (Si) $10 \text{ k}\Omega\text{cm}$, dlatego z niego jest wykonana soczewka kolimująca wiązkę terahercową.

W praktycznym wykonaniu antenę fotoprzewodzącą montuje się tak, by przylegała do powierzchni soczewki i przyciska uchwyty lub klei na stałe. Technika klejenia jest szczególnie chętnie stosowana w przypadku wykorzystania światłowodu, jako medium doprowadzającego światło laserowe do anteny fotoprzewodzącej.

4.3. Budowa układu.

Schemat budowy układu fotomiksera przedstawiono na Rys. 4.7. Zostanie on omówiony po kolei od strony lewej do prawej.



Rys. 4.7 – Schemat budowy fotomiksera. HL – heterodyna laserowa, FP – antena fotoprzewodząca, LP – lustro paraboliczne, LO – optyczna linia opóźniająca, KŚ – kostka światłodziela, GF – generator funkcji.

Źródłem promieniowania w układzie fotomiksera jest heterodyna laserowa, dwóch laserów jednomodowych [2.23]. Najczęściej stosowane są lasery zbudowane na diodach DFB, ze względu na jakość emitowanego światła i dostępność. Zaletą takich laserów jest możliwość przestrajania częstotliwości przez zmianę temperatury diody laserowej, co można łatwo zrealizować stosując ogniwa peltiera [4.5]. Dla diod DFB zmiana częstotliwości pracy szacowana jest na 25 GHz/1° C. Również sterowanie elektroniczne takim układem jest łatwe. Wymaga jedynie stabilizacji prądu oraz prostego układu regulacji temperatury w pętli sprzężenia zwrotnego. Obie funkcje można zrealizować przy pomocy jednolitych układów elektronicznych lub kupić sterownik (*driver*) do diod laserowych. Oba rozwiązania są stosunkowo tanie, np. w odniesieniu do ceny lasera femtosekundowego. Te cechy powodują że takie źródło promieniowania jest bardzo popularne w układach fotomiksera.

Kostka światłodziela powinna dla danej długości fali lasera dzielić moc w stosunku 50%/50%, tak aby jednakową mocą oświetlać antenę FP nadajnika i odbiornika. Oczywiście podział w innym stosunku nie wpłynie na zadziałanie fotomiksera, natomiast spadnie moc sygnału użytecznego, ze względu na to że jedna z anten będzie słabiej oświetlona, czyli nie będzie wykorzystywana maksymalna moc tej anteny. Długość fali laserów jest uwarunkowana materiałem podłoża anteny fotoprzewodzącej (FP) [4.17]. W przypadku

arsenku galu LT-GaAs wysoka wydajność jest osiągnięta dla fali z przedziału około 780 nm – 850 nm, dlatego zastosowanie diod DFB na 850 nm jest bardzo popularnym rozwiązaniem [4.18].

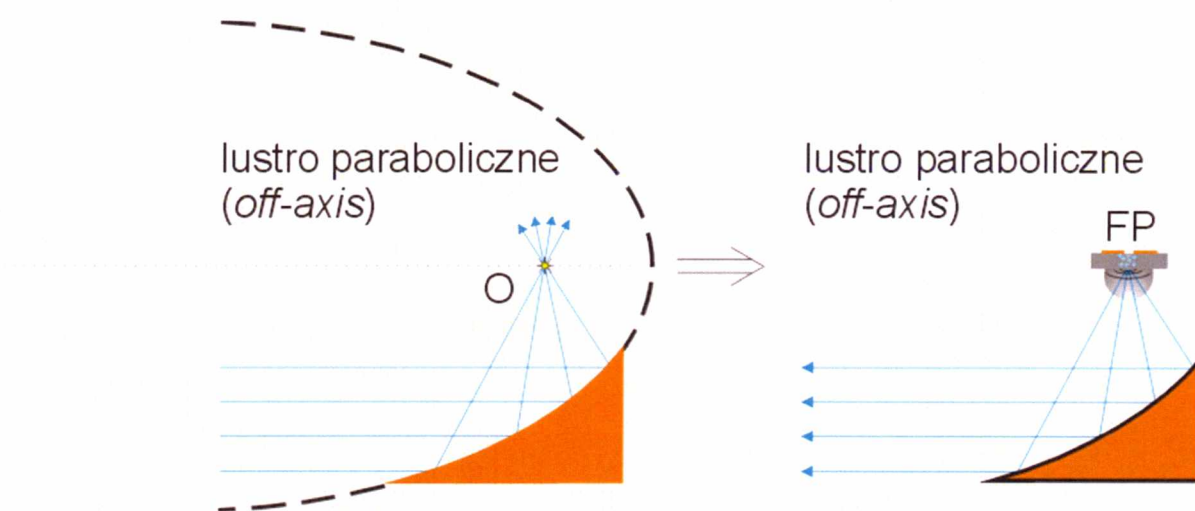
Pokazane na Rys. 4.7 **przewodzenie promienia** jest schematyczne. Do nałożenia na siebie (pokrycia) dwóch wiązek światła laserowego często potrzebne jest zastosowanie trzech luster na odcinku między heterodyną laserową, a kostką światłodziącą. Najczęściej również zaraz przy laserach znajdują się optoizolatory, mające na celu odfiltrować odbite w układzie promieniowanie, które może powrócić tą samą drogą do lasera i powodować niestabilną pracę diody – bez izolatorów powstałby układ rezonatora z trzema lustrami. Pokrycie się promieni z obu laserów jest bardzo istotne, ponieważ od tego zależy jakość oraz wydajność dudnienia fali na powierzchni anteny FP (parametr P_0 wzór (3.5)). Należy pamiętać o tym, że aby dudnienie zaszło polaryzacja światła obu laserów musi być zgodna.

Soczewka skupiająca światło laserowe na powierzchni anteny FP, jest niezbędna aby moc laserów oświetlała szczelinę (Rys 4.4), której szerokość wynosi zaledwie 5-10 μm . Tylko w miejscu wykonania szczeliny ma następować wzbudzenie nośników i efekt kluczowania. Tracenie mocy na wzbudzenie nośników poza obszarem aktywnym nie ma sensu, ponieważ powoduje niepotrzebne podgrzewanie anteny, a odległość między metalowymi wyprowadzeniami anteny poza szczeliną jest zbyt duża aby obwód elektryczny się zamknął. Na potrzeby justowania układu przy wyciągniętych antenach FP ognisko tej soczewki powinno pokrywać się z ogniskiem pierwszego lustra parabolicznego off-axis. Dzięki temu po wstawieniu anteny fotoprzewodzącej między soczewkę, a lustro oraz ustawieniu pozycji anteny FP układ będzie zjustowany zarówno w części ze światłem laserowym jak i w części terahercowej. W układzie z zamontowaną anteną FP ewentualna korekta może dotyczyć położenia lustra parabolicznego w kierunku od anteny fotoprzewodzącej co niekiedy owocuje poprawą mocy sygnału terahercowego.

Antena fotoprzewodząca jest elementem kluczowym w układzie fotomiksera [4.19]. To na jej powierzchni zachodzi zjawisko dudnienia dwóch fal, to tutaj również następuje kluczowanie optyczne obwodu anteny fotoprzewodzącej [4.20]. Różnorodność kształtów anten została pokazana na rys. 4.5. Budowa anteny i zasada działania zostały przedstawione w rozdziale 2.2.1. Rolę soczewki krzemowej, będącej elementem bezpośrednio połączonym i związanym z anteną opisano w rozdziale 4.2.

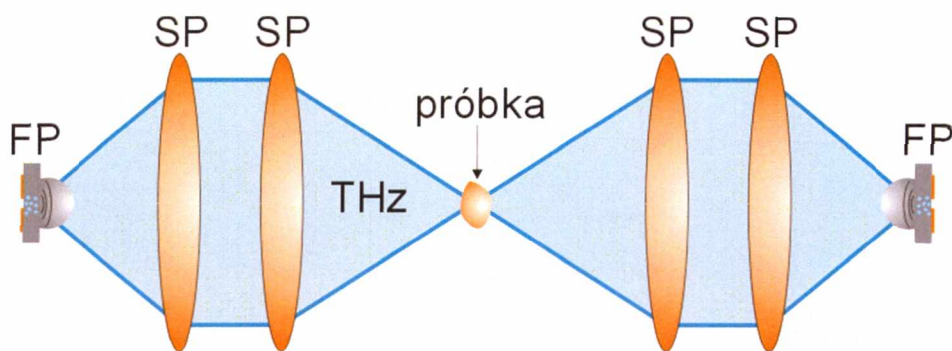
Zwierciadło paraboliczne off-axis.

Lustra paraboliczne mają tę cechę, że jeśli umieścimy źródło promieniowania w ognisku to wszystkie promienie wychodzące ze tego źródła będą po odbiciu od lustra parabolicznego równoległe do siebie. Ponieważ w fotomikserze antena fotoprzewodząca wraz z obudową jest rozmiarów lustra, dlatego praktycznym rozwiązaniem jest wykorzystanie zwierciadła parabolicznego „poza osią” (*off-axis*) – Rys. 4.8. Taki kształt jest w istocie fragmentem paraboli, dlatego ognisko takiego lustra znajduje się poza jego obrysem, poza osią, stąd pochodzi nazwa tego rozwiązania [4.21]. Układ czterech takich luster jest popularnym rozwiązaniem. Umożliwia otrzymanie punkt skupienia (Rys. 4.7), w którym to punkcie można wykonać obrazowanie próbki. Również w przypadku spektroskopii jest to geometria wygodna, ponieważ cała energia promieniowania terahercowego musi przejść przez próbkę (żadna część energii nie może ominąć próbki), dlatego dla małych próbek łatwiej to zrealizować w układzie czterech luster parabolicznych.



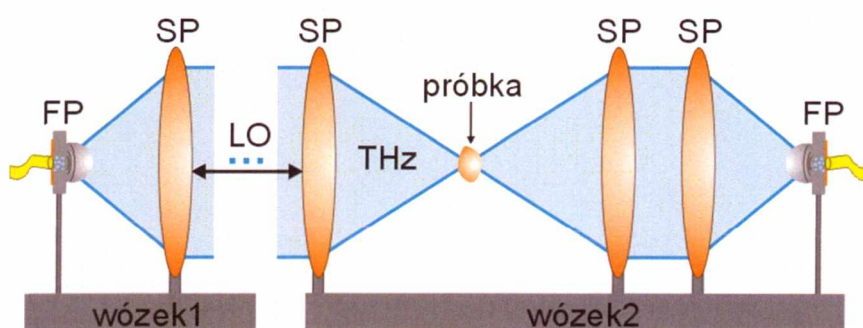
Rys. 4.8 – Lustro paraboliczne – O – ognisko, FP – antena fotoprzewodząca.

Lustra paraboliczne można zastąpić soczewkami polietylenowymi SP. Jest tak, ponieważ tłumienność polietylenu jest niezauważalnie mała, natomiast współczynnik załamania dla fali terahercowej wynosi około 1,5 [4.22]. Dzięki temu układ luster parabolicznych poza osiowych zastąpiono układem tanich soczewek polietylenowych – Rys. 4.9.



Rys. 4.9 – Lustra paraboliczne zastąpione soczewkami polietylenowymi (SP). FP – antena fotoprzewodząca. Kolor niebieski to fala terahercowa.

W ten sposób udało się wyeliminować drogi element układu, jakim są lustra paraboliczne. Idąc dalej tym tokiem rozumowania można zaproponować sposób na usunięcie optycznej linii opóźniającej. W klasycznym rozwiązaniu mając anteny FP połączone za pomocą światłowodów oraz lasery światłowodowe, musimy przejść ze światłowodu do otwartej przestrzeni, aby zrealizować optyczną linię opóźniającą, po czym ponownie skolimować światło lasera i wprowadzić w światłowód. Przeniesienie linii opóźniającej do części terahercowej układu eliminuje konieczność wychodzenia poza światłowód wiązką lasera. Na Rys. 4.10 przedstawiono koncepcję takiej linii opóźniającej, gdzie na dwóch wózkach poruszających się w jednej osi, znajdują się anteny FP. W miejscu gdzie zmienia się długość jednego z ramion fotomiksera fala terahercowa jest skolimowana. Dzięki temu kształt wiązki terahercowej w miejscu umieszczenia próbki pozostaje bez zmian oraz moc odbierana w układzie nie zmienia się wraz ze zmianą długości drogi optycznej [4.23].



Rys. 4.10 – Realizacja optycznej linii opóźniającej (LO) w części terahercowej układu. Promieniowanie laserowe w tym przypadku doprowadzone jest za pomocą światłowodów (kolor żółty).

Zaprezentowane na Rys. 4.10 rozwiązanie jest propozycją, nigdy nie potwierdzoną badaniami laboratoryjnymi w naszym zespole. Mimo, że jest spotykane w komercyjnych zestawach, w

przypadku budowy stanowiska laboratoryjnego trudne może okazać się skolimowanie wiązek terahercowej przy pomocy soczewek polietylenowych, ponieważ promieniowania T nie widać gołym okiem i w celu justowania można się jedynie sugerować wskazaniem chwilowym nanowoltomierza.

4.4. Pomiar spektroskopowy oraz analiza danych.

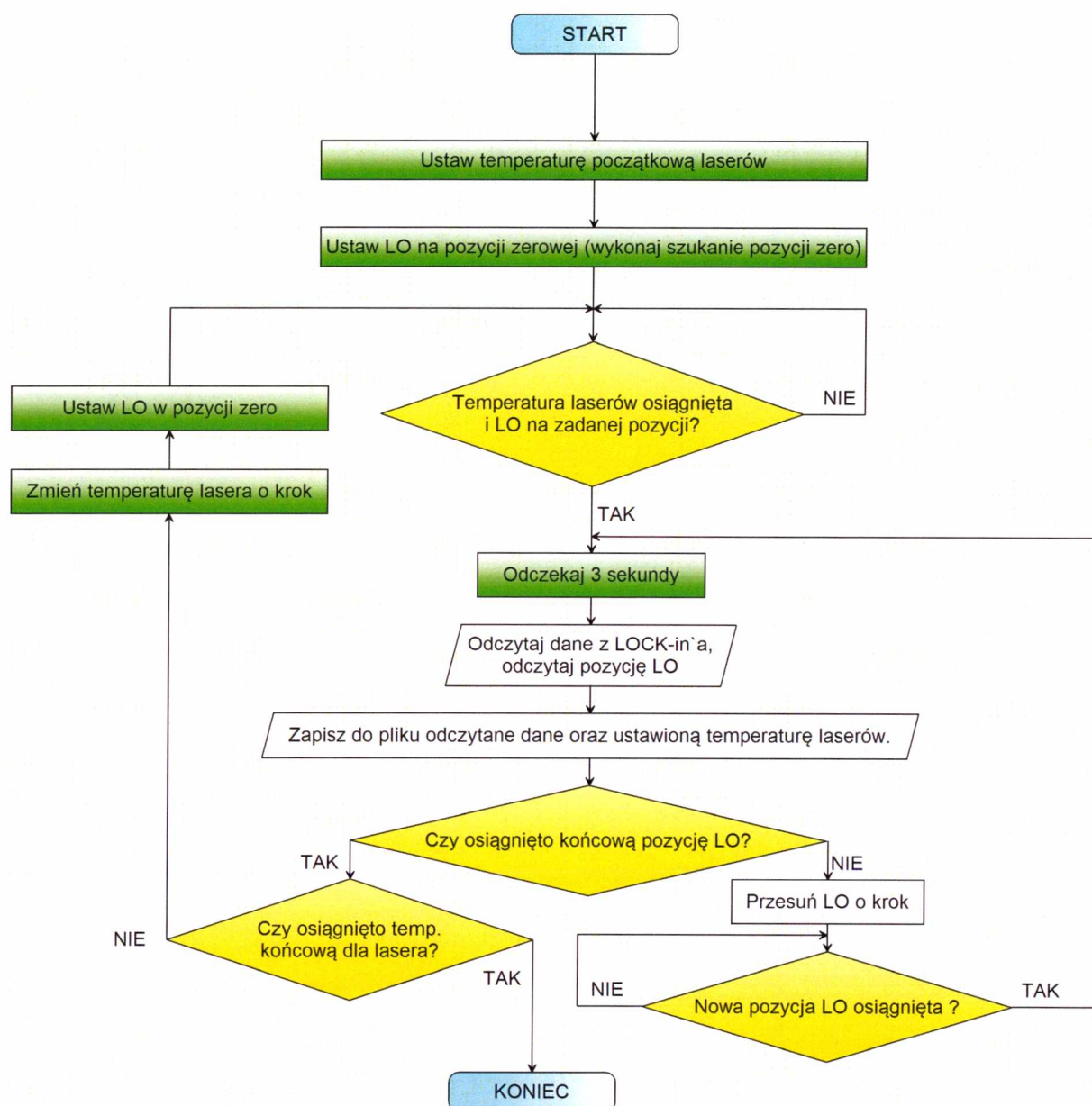
Pomiar rozumiany jako procedura akwizycji danych w rezultacie zwraca serię „surowych” danych otrzymanych w wyniku prześwietlania próbki falami terahercowymi o różnych częstotliwościach. Eksperyment należy podzielić na etap zbierania (akwizycji) danych pochodzących ze spektrometru terahercowej oraz na etap analizy tych danych.

Pierwszy etap wykonany został w środowisku LabView we współpracy z urządzeniami mikroprocesorowymi wytworzonymi w naszym zespole na potrzeby fotomiksera [4.24]. Do stworzenia zautomatyzowanej optycznej linii opóźniającej niezbędna była konstrukcja układu sterowania mikroprocesorowego, który kontrolował ruch silnika krokowego. Dodatkowo wykonano układ sterowania mikroprocesorowego do podajnika próbek, który zrealizowano na bazie modelarskiego serwomechanizmu. Komunikacja z komputerem PC odbywała się port USB. Do tego celu użyto kości firmy FTDI, która w łatwy sposób pozwala komunikować się z mikroprocesorem, w tym przypadku AVR Atmega32, poprzez wirtualny port szeregowy widoczny jako urządzenie COM na komputerze PC. Takie rozwiązanie zostało wybrane ze względu na łatwość komunikacji z aplikacją napisaną w dowolnym języku programowania. Dostępne są sterowniki do kości FTDI dla środowiska Windows oraz Unix dzięki czemu urządzenia mogą pracować z dowolnym systemem operacyjnym z tych dwóch „rodzin”. Komunikacja z nanowoltomierzem homodynowym (LOCK-in) odbywała się poprzez port szeregowy, tak samo jak komunikacja z kontrolerami laserów.

Wybór środowiska LabView został podyktowany łatwością programowania zespołowego, programy graficzne są czytelne dla osób, które ich nie tworzyły, co ułatwia pracę zespołową. Graficzny interfejs programowania w postaci obrazowych bloków ułatwia również testowanie i udoskonalanie samego algorytmu pomiarowego. Te wszystkie cechy przełożyły się na efektywność prac oraz skalowalność rozwiązania.

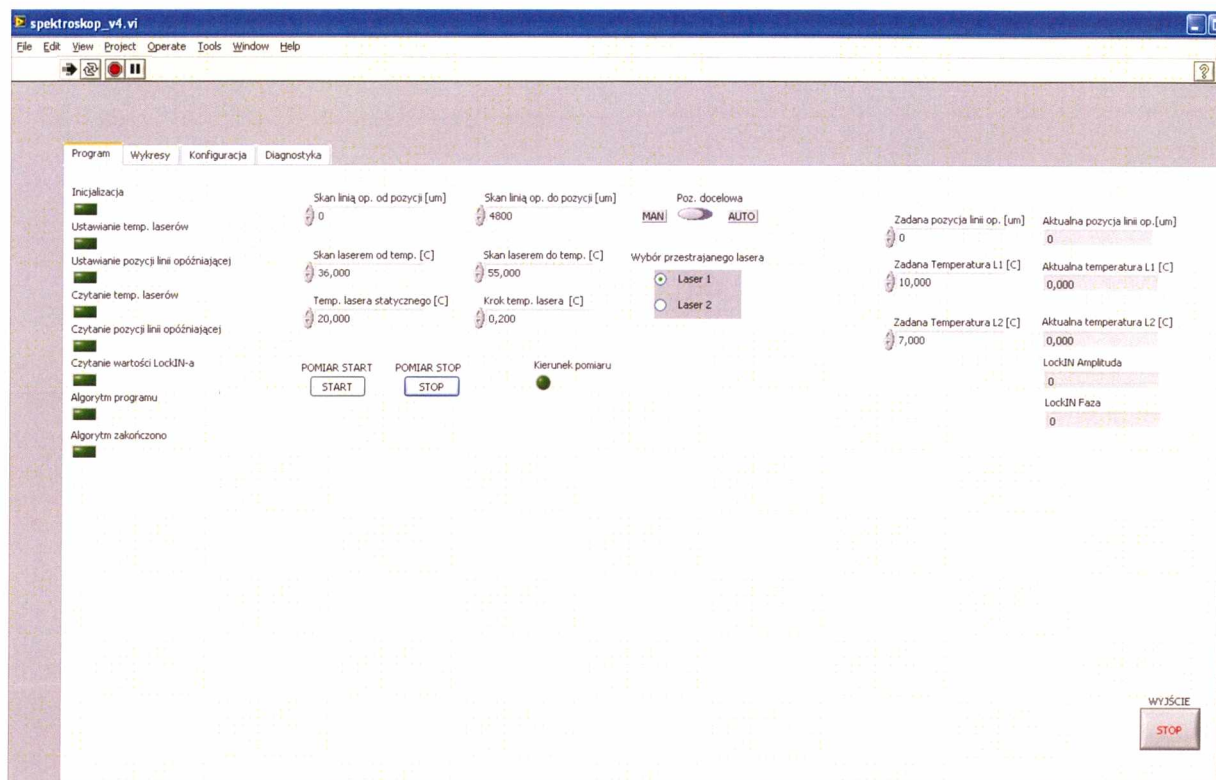
Schemat blokowy algorytmu pomiarowego znajduje się na rys. 4.11. Parametry startowe dla działania aplikacji pomiarowej są zadawane przez użytkownika przed rozpoczęciem pomiarów. Są to temperatury początkowe laserów, wybór lasera, który będzie przestrajany, temperatura końcowa przestrajanego lasera oraz krok temperatury o jaki będziemy dany laser przestrajac. Wymienione parametry wpływają na zakres pomiaru częstotliwości, gdyż częstotliwość pracy diody DFB zależy niemal liniowo od jej temperatury pracy. Kolejne parametry definiują zakres ruchu linii opóźniającej oraz krok o jaki przesuwana jest LO w każdej kolejnej iteracji algorytmu. Wszystkie wymienione parametry mają wpływ na rozdzielczość częstotliwościową pomiaru oraz na czas trwania pomiaru.

Cykl pracy programu składa się z kilku etapów. Po inicjalizacji programu następuje zadanie parametrów startowych do urządzeń, czyli ustawienie temperatury początkowej obu laserów, wykonanie komendy szukania pozycji domowej/zerowej (tzw. „*device homeing*”) LO, ewentualne zadania parametrów pracy nanowoltomierza. Parametr „czas całkowania” ustawiany na nanowoltomierzu powinien być trzy razy krótszy niż czas oczekiwania przed odczytem wartości z Lock-in’a (Rys. 4.11). Dzieje się tak, ponieważ urządzenie to całkując musi opróżnić bufor pamiętanych wartości nowymi, odpowiadającymi nowej pozycji LO. Wykonując odpowiednią zwłokę mamy pewność, że poprzedni pomiar nie ma wpływu na wynik pomiaru bieżącego. Kiedy urządzenia osiągną już zadane parametry początkowe można przystąpić do pomiaru. Program rozpoczyna pierwszą pętlę pomiarową polegającą na odczycie danych z nanowoltomierza, zapisaniu wszystkich parametrów fotomiksera do pliku (stanowi to jeden punkt pomiarowy), a następnie przesunięciu LO o zadany krok. Ta pętla wykonuje pomiar natężenia sygnału oraz jego fazy dla aktualnej częstotliwości dudnienia. Kiedy LO osiągnie pozycję końcową częstotliwość dudnienia jest zmieniana w drugiej pętli programu, LO wraca na pozycję początkową, po czym wykonywana jest ponownie pętla pierwsza. Pierwsza pętla zagnieżdżona w pętli drugiej działa aż do momentu wystąpienia warunku końcowego, jakim jest osiągnięcie przez wybrany laser temperatury końcowej. Wtedy pomiar jest zakończony.



Rys. 4.11 – Algorytm programu pomiarowego w spektrometrze terahercowym, LO – linia opóźniająca – schemat blokowy.

Interfejs graficzny programu do akwizycji danych pokazano na rys. 4.12 do rys. 4.14. Główne okno programu pozwala ocenić na jakim etapie jest pomiar. Zielone diody znajdujące się na ekranie wizualizują, w którym kroku program aktualnie się znajduje, od momentu startu aż do zakończenia pracy algorytmu. Na tym samym ekranie widać elementy służące do nastawiania zakresu ruchu LO podczas pomiaru, zakres przemiatań temperaturą lasera, wybór lasera,



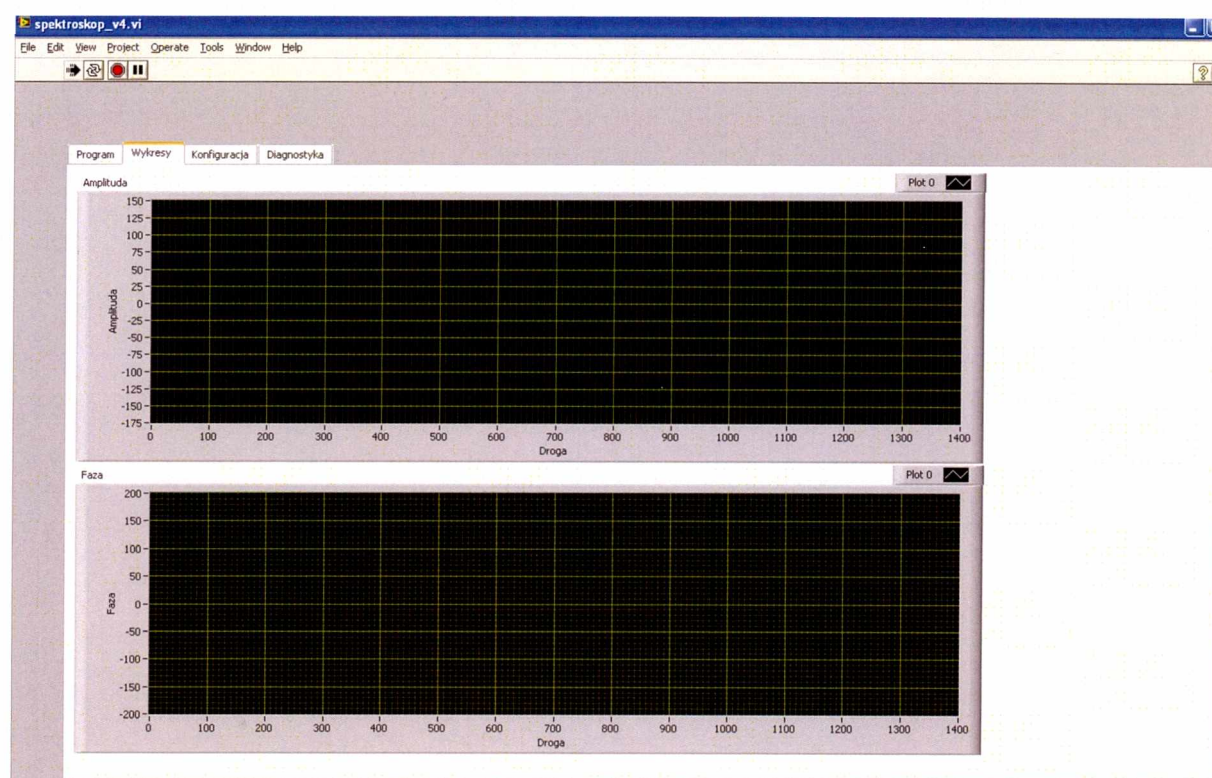
Rys. 4.12 – Program do akwizycji danych zrzut ekranu głównego.

któremu będzie zmieniana temperatura pracy, krok zmiany temperatury pracy oraz nastawa temperatury pracy dla lasera, której wartość ma być stała podczas pomiaru. Z prawej strony okna zobaczyć można jak postępują kolejne iteracje algorytmu opisanego na rys. 4.11.

Pobranie nowej danej z nanowoltomierza każdorazowo wyzwała odświeżenie wykresu znajdującego się w zakładce „Wykresy” rys. 4.13. Pozwala to obserwować czy wszystko przebiega prawidłowo, a ponieważ czas pomiaru może wynosić nawet kilka godzin podgląd „on-line” pozwala ocenić czy wyniki nie zawierają przekłamań lub zakłóceń i ewentualnie przerwać lub powtórzyć całą procedurę pomiarową. Zdarzają się sytuacje, że w skutek zmian temperaturowych lub wstrząsów sygnał gwałtownie zmieni wartość lub zupełnie zniknie. Fotomikser jest czuły na wibracje ze względu na wąską przerwę aktywną w antenie fotoprzewodzącej, dlatego obserwacja i weryfikacja poziomu sygnału podczas pomiaru trwającego kilka godzin jest niezbędna, aby odczyty amplitudy były wiarygodne.

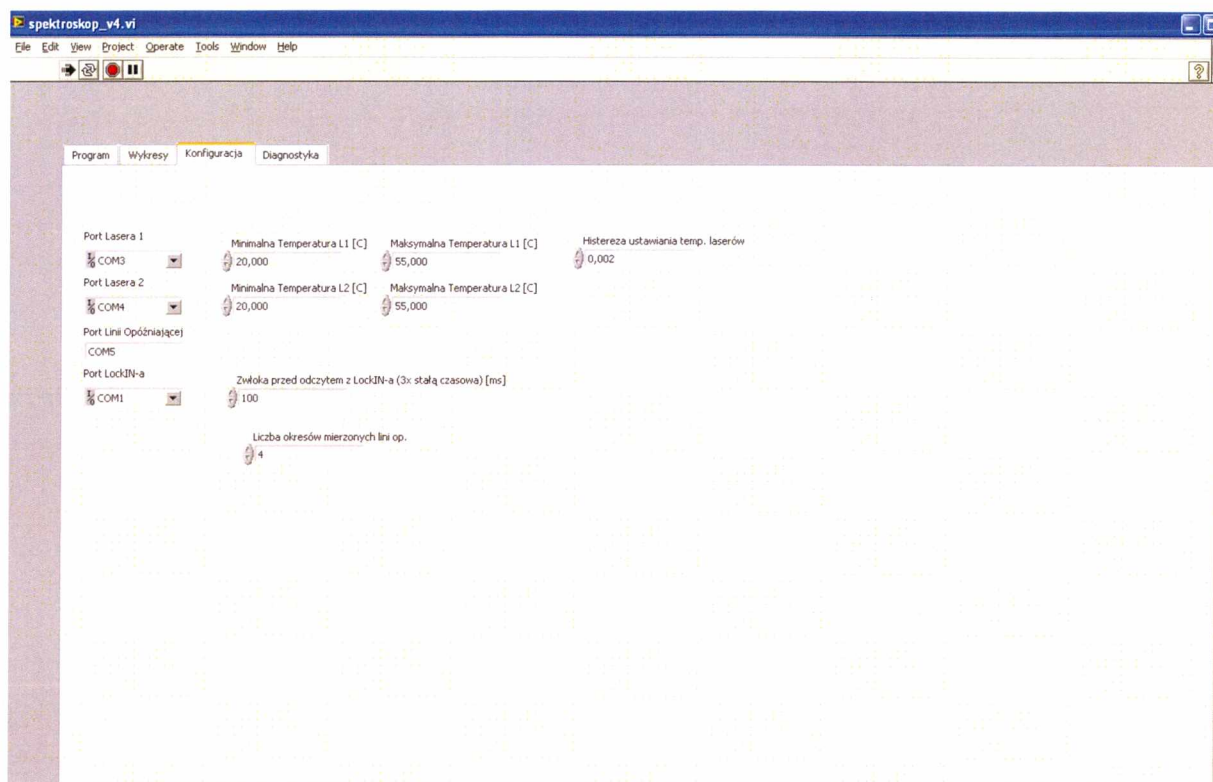
Zakładka „Konfiguracja” (Rys. 4.14) zawiera parametry, które są zmieniane rzadko lub wcale. Graniczne temperatury pracy diod laserowych, histereza dla ustawiania temperatury laserów, numery portów szeregowych zależą od zastosowanych laserów oraz sposobu podłączenia urządzeń do komputera PC, zatem dla raz zbudowanego stanowiska pozostają

niezmienne. Parametrami służącym do optymalizacji czasu pomiaru są zwłoka przed odczytem wartości z nanowoltomierza oraz liczba okresów sygnału jakie chcemy mierzyć linią opóźniającą. Pierwszy z nich określa jak długo od momentu ustawienia LO na pozycji czekamy przed odczytem wartości z nanowoltomierza. Wartość trzy razy większa niż stała całkowania jest tutaj zalecanym wyborem, niemniej jednak można tę wartość zmniejszyć aby przyspieszyć pomiar. Drugi parametr określa jak daleko będzie poruszać się LO dla każdej ustawionej częstotliwości dudnienia laserów, ale odległość wyrażona jest w liczbie okresów sygnału jakie chcemy zmierzyć. Im więcej okresów zmierzmy, tym lepsza jest rozdzielczość częstotliwościowa zmierzonego widma.



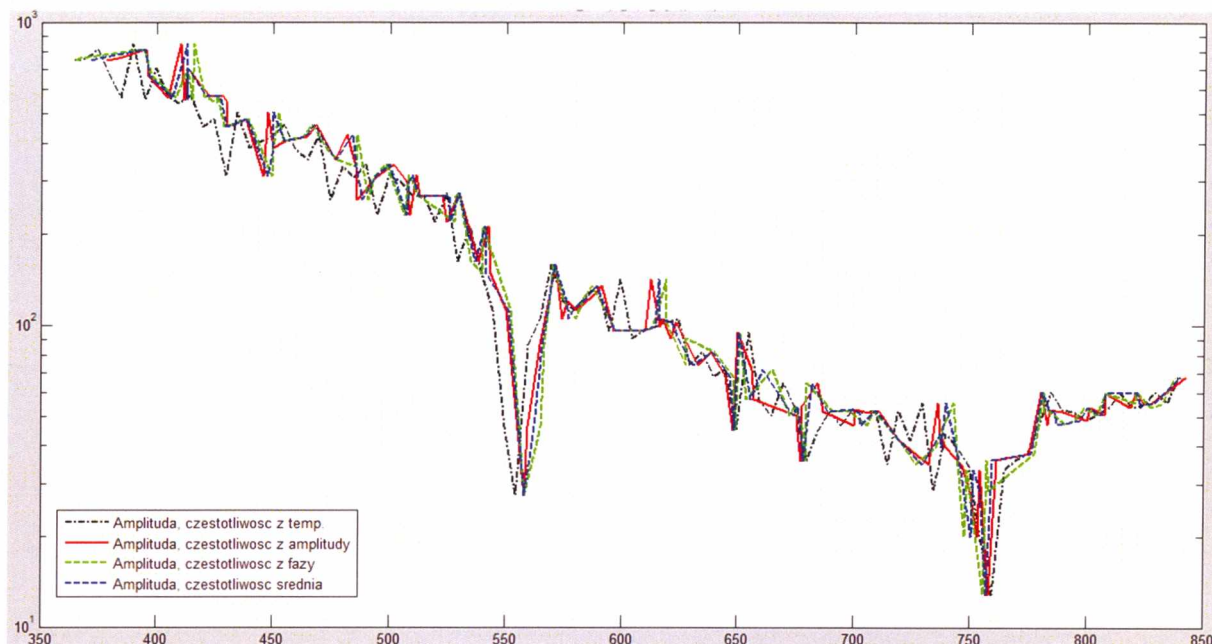
Rys. 4.13 – Program do akwizycji danych – ekran wykresów amplitudy i fazy sygnału mierzonego przez nanowoltomierz.

Ostatnia zakładka nazwana „Diagnostyka” nie została pokazana, ponieważ zawiera jedynie informacje pomocnicze dla diagnozowania pracy programu.



Rys. 4.14 – Program do akwizycji danych – konfiguracja.

Drugi etap to analiza danych zebranych w pierwszym etapie. Zebrane dane zapisywano w postaci plików tekstowych, jeden pomiar – jeden plik. Wykorzystanie plików tekstowych formatowanych w ustalony sposób pozwala w łatwo importować dane do programów obliczeniowych. Do ich przetwarzania wykorzystano znany pakiet matematyczny Matlab [4.25]. Implementacja metod obliczeniowych została zawarta w jednym pliku skryptowym, nie posiada on żadnego interfejsu poza okienkiem dialogowym pytającym o nazwę pliku wejściowego. Format pliku został ustalony w ten sposób, że plik wyjściowy z wykonanego pomiaru spektroskopowego w środowisku LabView można bezpośrednio importować do skryptu analizującego zmierzone wartości. Wynikiem działania skryptu obliczeniowego jest wykres widmowy dla danego pomiaru. Pozostałe dane znajdują się w macierzach w pamięci środowiska Matlab, co umożliwi wyliczanie innych parametrów np. stałej dielektrycznej, przy użyciu kolejnego skryptu. Dzięki temu podejściu zagadnienie analizy danych łatwo podzielić na mniejsze elementy, a rozwiązania opracowywać zespołowo. Wykresy wygenerowane przy użyciu skryptu do analizy danych można zobaczyć w pub. [3.12] oraz przykładowe widmo pary wodnej na rys. 4.15.

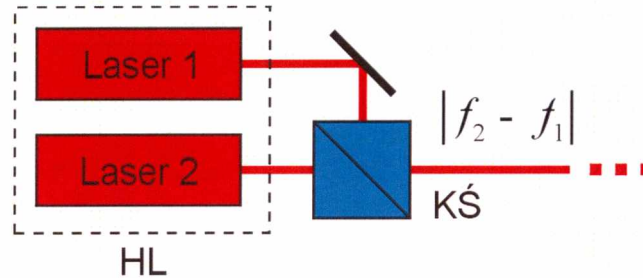


Rys. 4.15 – Program do analizy danych – widmo.

Zauważyć należy, że na rys. 4.15 to samo widmo pokazano z osią częstotliwości wyskalowaną czterema różnymi metodami. Problem wyznaczania częstotliwości dudnienia fotomiksera nie występuje w układach heterodyny laserowej ze sprzężeniem zwrotnym, gdzie zarówno moc jak i częstotliwość promieniowania jest nieustannie mierzona i korygowana. W tańszych układach nie zawierających miernika długości fali diody laserowe nie są stabilizowane w zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego. Również dokładna długość emitowanej fali nie jest znana. Można ją wyznaczać na różne sposoby, z których najpopularniejszym jest obliczenie długości fali na podstawie temperatury pracy lasera. Odpowiednia formuła powinna być podana przez producenta lasera. Zagadnieniu wyznaczania częstotliwości pracy fotomiksera zostanie poświęcony cały rozdział 4.5, gdyż jest to zagadnienie o dużym znaczeniu.

4.5. Wyznaczanie częstotliwości dudnienia.

Precyzyjny pomiar/wyznaczanie częstotliwości dudnienia fotomiksera (Rys. 4.16) jest kluczowe dla uzyskania prawidłowych wyników pomiaru widma. W tym rozdziale zostaną omówione trzy metody. Dwie pierwsze stosowane są powszechnie, trzecia metoda została opracowana i jest stosowana przez Wrocławski Zespół Terahercowy [3.12].



Rys. 4.16 – Układ fotomiksera - $f_2 - f_1$ częstotliwość zdudnienia (różnicowa)

Lasera 1 i lasera 2. HL – heterodyna laserowa, KŚ – kostka światłodzieląca.

Metoda 1 – Bezpośredni pomiar częstotliwości.

Częstotliwość fotomiksera – dudnienia można obliczyć ze wzoru:

$$f_{THz} = f_2 - f_1 = \frac{c}{\lambda_2} - \frac{c}{\lambda_1} \quad (3.11)$$

gdzie: f_{THz} – częstotliwość fali terahercowej,

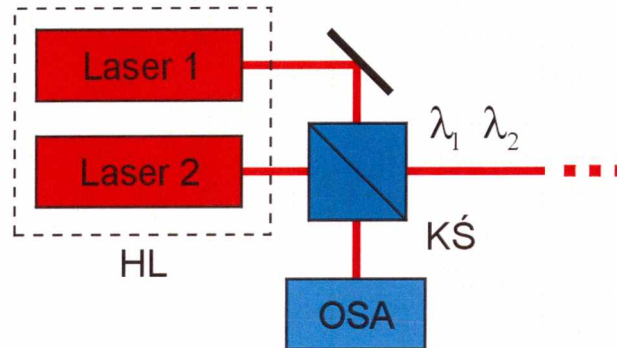
f_1, λ_1 – częstotliwość, długość fali lasera 1,

f_2, λ_2 – częstotliwość, długość fali lasera 2.

Z zależności (3.11) wynika, że dokładność pomiaru częstotliwości terahercowej jest uzależniona od dokładności pomiaru częstotliwości/długości fali laserów. Błąd pomiaru częstotliwości Δf_{THz} można obliczyć korzystając z metody różniczki zupełnej. Pomiar częstotliwości można wykonać na dwa sposoby: przez pomiar częstotliwości różnicowej laserów przy pomocy optycznego analizatora widma lub mierząc częstotliwość każdego lasera oddzielnie przy pomocy optycznego miernika długości fali.

Optyczny analizator widma.

W tej metodzie obie częstotliwości laserów są mierzone przez optyczny analizator widma (OSA) rys. 4.17.



Rys. 4.17 – Układ pomiarowy dla optycznego analizatora widma (OSA). λ_1, λ_2 - długości fal lasera 1 i lasera 2.

To oznacza, że pomiar obu długości fal λ_1 i λ_2 jest obarczony tym samym błędem pomiarowym $\Delta\lambda_1 = \Delta\lambda_2 = \Delta\lambda_e$. Błąd pomiarowy $\Delta\lambda_e$ zawiera składnik wspólny dla pomiaru długości fali jednego oraz drugiego lasera (tzw. błąd systematyczny), a także składnik unikalny dla każdego z tych pomiarów. Błąd systematyczny po wykonaniu odejmowania we wzorze (3.11) będzie wynosił 0 ponieważ obie wartości zmierzono w jednym i tym samym pomiarze. Wyrażenie poniżej opisuje najbardziej niekorzystny przypadek wystąpienia błędu pomiarowego (błąd w praktycznych pomiarach jest mniejszy):

$$\Delta f_{THz} = \frac{c}{(\lambda_2)^2} \cdot \Delta\lambda_e + \frac{c}{(\lambda_1)^2} \cdot \Delta\lambda_e = \Delta\lambda_e \cdot \left(\frac{c}{(\lambda_1)^2} + \frac{c}{(\lambda_2)^2} \right) \quad (3.12)$$

gdzie: $\Delta\lambda_e$ – błąd pomiarowy optycznego analizatora widma

Analizator widma (OSA) cechuje kilkanaście parametrów. Dla pomiarów terahercowych ważny jest dokładny pomiar długości fali środka linii emisyjnej lasera. Z tego powodu rozdzielczość częstotliwościowa analizatora widma jest najważniejszym parametrem. Określa on jak często OSA próbkuje optyczny sygnał widmowy, co ogranicza dokładność określania środka linii emisyjnej lasera. Rozdzielczość częstotliwościowa w typowych urządzeniach zawiera się w przedziale od 0,1 nm do 0,01 nm. (np. w dziedzinie częstotliwości rozdzielczość 0,01 nm przy długości fali 850 nm wynosi 4 GHz). Kolejne dwa parametry, które należy rozważyć to dokładność określania długości fali oraz zakres. Pierwszy z nich

ogranicza minimalną odległość między λ_1 a λ_2 - jeśli różnica jest mniejsza to OSA traktuje obie wiązki jako jedną linię emisyjną. Typowa wartość tego parametru to 0,1 nm. Dla długości fali diod DFB 850 nm minimalna częstotliwość dudnienia rozpoznawalna przez analizator widma f_{THz} to 41 GHz. W praktyce ta wartość jest gorsza i wynosi około 80 GHz [4.26]. Drugi parametr jakim jest zakres nie stanowi problemu, ponieważ większość urządzeń pracuje w szerokim zakresie 400-1700 nm. Dla anteny fotoprzewodzącej zbudowanej na podłożu LT-GaAs wysoki współczynnik absorpcji występuje dla długości fali w okolicy 850 nm, co mieści się z przedziale pomiarowym analizatorów widma.

Miernik długości fali.

Mierniki długości fali to urządzenia, które typowo wykorzystują efekt interferometru Michelsona albo Fizeau w pomiarze długości fali wiązki laserowej. Producenci tych urządzeń podają wartość błędu pomiarowego w jednostkach długości fali (w próżni) lub w jednostkach częstotliwości.

Miernik długości fali (MDF1, MDF2) to urządzenia o wysokiej czułości i rozdzielczości, które można wykorzystać do pomiaru długości fali każdego z laserów osobno. Bezwzględna dokładność pomiaru dla długości fali 850 nm wynosi około $\Delta f = 60\text{MHz}$ [4.27]. W tej metodzie używane są dwa mierniki długości fali (Rys. 4.18), dlatego błąd pomiaru częstotliwości Δf_{THz} można wyrazić jako:

$$\Delta f_{THz} = \Delta f_1 + \Delta f_2 \quad (3.13)$$

gdzie: Δf_1 – błąd pomiarowy pierwszego miernika długości fali,

Δf_2 – błąd pomiarowy drugiego miernika długości fali.

Metoda 2 – Wyliczanie częstotliwości na podstawie danych katalogowych laserów.

Głównym czynnikiem decydującym o długości fali emitowanej przez diodę DFB jest jej temperatura pracy. Z tego powodu, zależność ta jest powszechnie stosowana do kontroli długości fali wiązki w laserach diodowych. Zakładając, że prąd zasilający diody laserowej jest stały, możliwe jest przestrajanie długości fali poprzez precyzyjną zmianę temperatury. Zazwyczaj prądowy współczynnik długości fali jest o rząd niższy niż temperaturowy, dlatego

zakładając stałą wartość prądu można wyliczyć długość fali λ emitowanej z diody przy pomocy przybliżonego wyrażenia:

$$\lambda \approx \lambda_0 + \Delta\lambda = \lambda_0 + k \cdot \Delta T \quad (3.14)$$

gdzie: k – temperaturowy współczynnik długości fali,

$\Delta\lambda$ – zmiana długości fali wywołana zmianą temperatury ΔT ,

λ_0 – środkowa długość fali diody pracującej w temperaturze T_0 .

Ponieważ $\Delta T_1 = T_1 - T_0$ oraz $f = \frac{c}{\lambda}$ zatem po podstawieniu i przekształceniu otrzymujemy postać równania:

$$f_{\text{THz}} = \frac{c}{\lambda_2} - \frac{c}{\lambda_1} = \frac{c \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} = \frac{c}{k} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \quad (3.15)$$

gdzie: T_1, T_2 - temperatury pracy diod DFB.

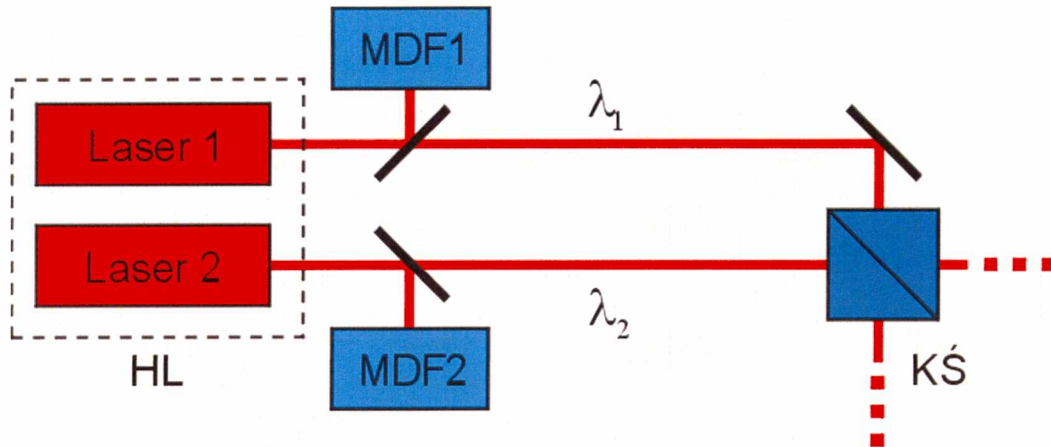
Jeśli do obliczenia częstotliwości f_{THz} zostanie wykorzystany temperaturowy współczynnik długości fali k , to wtedy błąd pomiarowy można oszacować przy użyciu metody różniczki zupełnej i wyrazić wzorem:

$$\Delta f_{\text{THz}} = \frac{c}{k^2} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \cdot \Delta k + \frac{c}{k} \left(\frac{1}{T_2} \cdot \Delta T_2 + \frac{1}{T_1} \cdot \Delta T_1 \right) \quad (3.16)$$

gdzie: Δk – błąd określania temperaturowego współczynnika długości fali,

ΔT_1 – błąd pomiaru temperatury lasera 1,

ΔT_2 – błąd pomiaru temperatury lasera 2.



Rys. 4.18 – Układ pomiarowy długości fali przy użyciu mierników długości fali (MDF1 i MDF2). λ_1, λ_2 - długości fal lasera 1 i lasera 2.

Niektórzy producenci podają temperaturowy współczynnik częstotliwości i wtedy wzór (3.14) można zapisać w następujący sposób:

$$f_{\text{THz}} = k_f \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.17)$$

gdzie: k_f – temperaturowy współczynnik częstotliwości.

Gdy częstotliwość f_{THz} jest wyznaczana ze wzoru (3.17) to błąd pomiaru wyznaczony metodą różniczki zupełnej możemy zapisać:

$$\Delta f_{\text{THz}} = (T_2 - T_1) \cdot \Delta k_f + k_f (\Delta T_2 + \Delta T_1) \quad (3.18)$$

gdzie: Δk_f – błąd określania temperaturowego współczynnika częstotliwości.

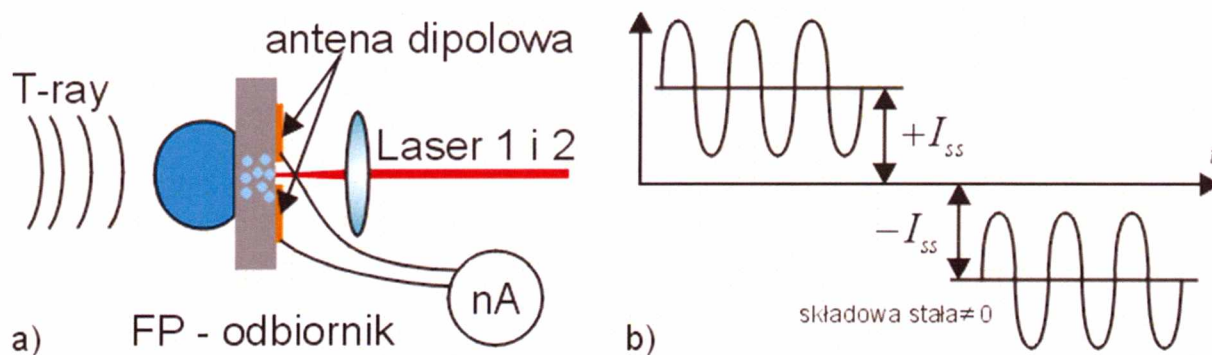
Parametry k oraz λ_0 występujące we wzorze (3.14) mogą zostać wyznaczone z pomiarów przy pomocy analizatora widma optycznego, ale zazwyczaj są podane danych katalogowych diod laserowych. Niestety jeśli nie ma możliwości ich weryfikacji przy pomocy analizatora widma, łatwo popełnić błąd w skalowaniu osi częstotliwości, ponieważ najczęściej podana przez producenta wartość parametrów k lub k_f jest mało dokładna, co pokazano w pub [3.12].

Niniejsza metoda, bazująca na współczynniku k lub k_f , odczytanym z danych katalogowych diody ma jednak kilka zalet i dlatego jest chętnie stosowana. Przede wszystkim jest łatwa w implementacji i nie wymaga stosowania dodatkowego sprzętu pomiarowego.

Temperatura laserów może być odczytana wprost z kontrolerów diod laserowych. Kolejną zaletą jest to, że każdy kolejny punkt pomiarowy ma częstotliwość wyższą niż punkt poprzedni, co powoduje że wartości na osi x są zawsze rosnące, zatem rysowanie wykresów nie wymaga dodatkowych operacji analitycznych. Wystarczy jedynie wykreślić wykres wprost z danych pomiarowych. Należy mieć na uwadze, że zmiany długości fali są liniowo proporcjonalne do zmian temperatury jedynie w pewnym przybliżeniu. Zmiany długości fali nie są monotoniczne i dlatego na wykresie długości fali w funkcji temperatury można zaobserwować „schodki”. Z tego względu używanie tej metody niesie ryzyko, takie że błędna częstotliwość zostanie przypisana do kilku sąsiednich punktów pomiarowych. W większości przypadków nie ma to znaczenia dla obserwowanego widma, ale w najbardziej niekorzystnej sytuacji kolejność punktów pomiarowych może zostać tak zamieniona, że na wykresie widmowym pojawi się linia absorpcyjna, która w rzeczywistości nie istnieje.

Metoda 3 – wyznaczanie częstotliwości dudnienia z pomiarów metodą detekcji koherentnej.

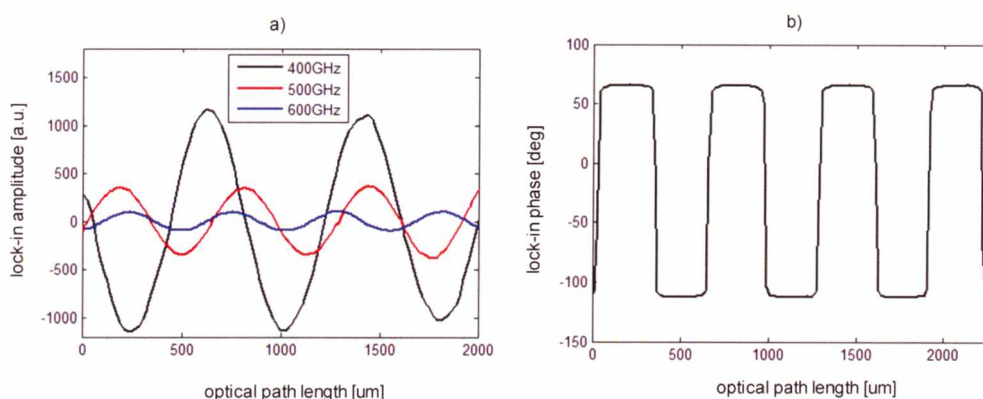
W klasycznym optycznym interferometrze dwa sygnały optyczne o tej samej częstotliwości spotykają się na powierzchni ekranu lub detektora. Jeśli droga optyczna jednego z ramion interferometru zostanie zmieniona, wtedy na ekranie zaobserwujemy przesuwające się prążki interferencyjne lub zmierzmy okresową zmianę sygnału na detektorze. W metodzie detekcji koherentnej sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana. Fala terahercowa indukuje w odbiorczej antenie fotoprzewodzącej (FP) napięcie.



Rys. 4.19 – Okresowa zmiana sygnału spowodowana zmianą relacji fazowych pomiędzy falą terahercową, a sygnałem dudnienia laserów 1 i 2.

Antena jest napylona technologicznie na powierzchni półprzewodnika, który stanowi podłoże. Na ten sam obszar podłoża półprzewodnikowego oddziałuje promieniowanie laserowe z gałęzi detekcyjnej fotomiksera. Ten sam promień laserowy jest wykorzystany w gałęzi

nadawczej do pobudzenia nadawczej anteny FP. W zależności od relacji fazowych promieniowania terahercowego docierającego do odbiorczej anteny FP z jednej strony oraz promienia laserowego z drugiej strony zmienia się komponent stały sygnału mierzonego przez nanowoltomierz na tej antenie. Kiedy droga optyczna jednego z ramion fotomiksera jest zmieniana, na detektorze obserwuje się okresową zmianę natężenia sygnału, tak jak ma to miejsce w klasycznym interferometrze (Rys. 4.19). Tak otrzymany sygnał jest podstawą do wyznaczenia częstotliwości różnicowej dudnienia laserów 1 i 2, która jest równa częstotliwości fali terahercowej f_{THz} . Dodatkowo musimy dokonać kalibracji optycznej linii opóźniającej (LO), ponieważ wartość położenia LO jest niezbędna do obliczenia okresu mierzonego sygnału, który bezpośrednio z pomiaru jest wyskalowany w jednostkach przesunięcia LO. Przejście z jednostek odległości na częstotliwość zrealizowano przy pomocy szybkiej transformaty Fouriera (FFT), w połączeniu z odpowiednim skalowaniem osi x. Tym sposobem w szybki sposób otrzymujemy częstotliwość pracy fotomiksera f_{THz} .



Rys. 4.20 – Amplituda odczytana z nanowoltomierza dla częstotliwości pracy fotomiksera $f_{THz} = 400, 500, 600$ GHz (a), typowy sygnał fazowy mierzony przez nanowoltomierz (b).

Procedura pomiarowa składa się z trzech kroków. Najpierw ustawiana jest stała częstotliwość fotomiksera, poprzez zadanie temperatur pracy diod laserowych. Następnie przy ustawionej częstotliwości wykonywany jest pomiar w pełnym zakresie ruchu linią opóźniającą LO. Obliczana jest transformata Fouriera ze zmierzonego sygnału oraz skalowana jest oś częstotliwości z wykorzystaniem znanej zależności wiążącej prędkość światła c , częstotliwość f oraz długość fali λ : $c = \lambda \cdot f$. Pozycja na osi x punktu maksimum na otrzymanym wykresie FFT określa częstotliwość pracy fotomiksera. W tym momencie procedura jest zapętlana dla kolejnych nastaw temperatury diod laserowych.

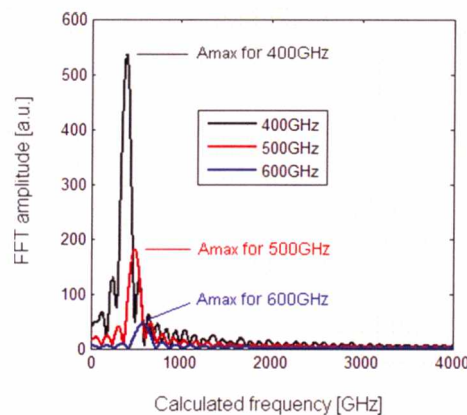
Wartość średnia amplitudy sygnału może być określona wraz z wyznaczeniem częstotliwości pracy fotomiksera. W tym celu należy zastosować wzór:

$$A_m = \frac{2A_{\max}}{N_F} \quad (3.19)$$

gdzie: $A_{\max}$ – amplituda maksymalna z FFT zmierzonego sygnału (Rys. 4.20),

N_F – liczba punktów transformaty Fouriera.

Wyższa rozdzielczość transformaty Fouriera może zostać osiągnięta przez sztuczne wydłużenie sygnału poddawanego transformacji. Można to zrealizować poprzez dopełnienie sygnału zerami tak aby otrzymać liczbę próbek będącą wielokrotnością liczby 2.



Rys. 4.21 – FFT z wyniku pomiaru amplitudy odczytanej z nanowoltomierza dla częstotliwości pracy fotomiksera $f_{THz} = 400, 500, 600$ GHz.

Częstotliwość pracy fotomiksera może również być wyznaczona z fazy mierzonej przez nanowoltomierz (Rys. 4.20b), jednak do wyskalowania osi y na wykresie mierzonego widma niezbędne jest wykorzystanie przebiegu amplitudy, który należy podstawić do wzoru (3.19).

Podsumowanie – dokładność metod, porównanie.

W niniejszym rozdziale omówiono trzy metody wyznaczania częstotliwości zdudnienia f_{THz} fotomiksera terahercowego. Różnią się one ze względu na dokładność, stopień skomplikowania układu pomiarowego oraz koszt urządzeń.

Zdecydowanie najdokładniejszą metodą ustalania częstotliwości zdudnienia jest pomiar bezpośredni z wykorzystaniem miernika długości fali (Metoda 1 wariant z MDF – Rys. 4.18). Dokładność pomiaru jest na poziomie $\Delta f_{THz} = \pm 120$ MHz [3.12]. Dodatkową zaletą tej

metody jest możliwość wykorzystania pomiaru do stabilizacji parametrów pracy diod laserowych w zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego o ile kontroler laserów na to pozwala. Dzięki temu uzyskujemy większą stabilność częstotliwościową laserów oraz stałą moc wyjściową. Wadą niewątpliwie jest dodatkowy koszt aparatury. Ta sama metoda w wariancie z optycznym analizatorem widma (OSA – Rys. 4.17) daje dużo gorsze rezultaty, a błąd pomiarowy jest na poziomie $\Delta f_{THz} = \pm 4 \text{ GHz}$. Dodatkowo mamy ograniczenie takie, że musi być zachowana zależność typowo $f_{THz} > 80 \text{ GHz}$ co nie stanowi problemu w przypadku fotomiksera, gdyż tak niskie częstotliwości nas nie interesują, jednak jest to minimalna odległość dla jakiej OSA jest w stanie rozróżnić linie emisyjne lasera 1 i lasera 2 osobno, dlatego warto o tym wspomnieć.

Najmniej dokładną metodą, ale nie wymagającą nakładów finansowych i łatwą w implementacji jest metoda druga. Dokładność tej metody w przypadku pomiarów we WTT (Wrocław Teraherc Team), wynosiła około $\Delta f_{THz} = \pm 45 \text{ GHz}$ i zależy od dokładności wycechowania laserów przez producenta urządzenia. W tym przypadku kontrolery oraz głowice laserowa wyprodukowała firma Sacher.

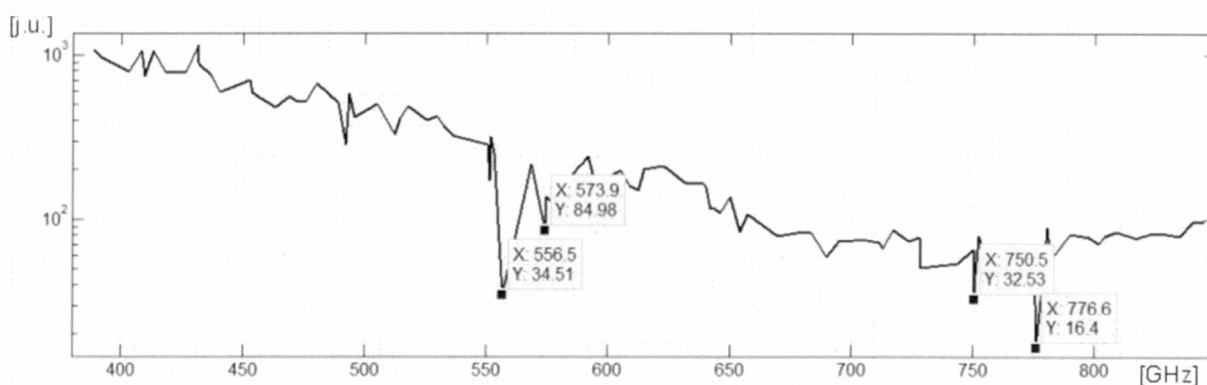
Metodą będącą kompromisem pomiędzy dokładnością pomiaru, a kosztem eksperymentu jest metoda trzecia opracowana przez WTT i opisana w publikacji [3.12]. Ponieważ bazuje ona na obliczeniach, więc nie wymaga zakupu żadnej dodatkowej aparatury, natomiast uzyskana dokładność $\Delta f_{THz} = \pm 4,6 \text{ GHz}$ jest porównywalna z wynikami pomiaru otrzymanymi przy wykorzystaniu analizatora widma optycznego.

5. Spektrometr CW – wyniki pomiarów.

W tym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów uzyskane w WTT (Wrocław Terahertz Team) w pomiarach spektroskopowych wykonany w układzie fotomiksera CW pracującego jako źródło terahercowej fali ciągłej. W eksperymentach wykorzystano zestaw dwóch kontrolerów oraz dwóch głowic laserowych firmy Sacher. Układ pomiarowy jest taki sam jak opisano w rozdziale 4 niniejszej dysertacji. Wyniki przedstawione w tym rozdziale są jednym z kroków w kierunku opanowania metodyki pomiarowej i analitycznej, sprawdzenia wpływu otoczenia na rezultat eksperymentu oraz znalezienia materiałów, które można wykorzystać w prowadzeniu wiązki terahercowej, do montażu próbek, etc. Jest to podyktowane faktem, że materiały które mają być docelowo badane występują w różnych formach, postaciach i kształtach. Z tego względu przygotowanie odpowiednich uchwytów i technik pomiarowych jest niezbędne. Równie ważne jest badanie wpływu otoczenia na pomiar, w przypadku teraherców „wrogiem” pomiarów jest para wodna znajdująca się w powietrzu, stąd wykonano krok w celu sprawdzenia wpływu tego czynnika i wypełnienia całej środowisko układu argonem. Jest to gaz który w badanym przedziale częstotliwości nie posiada żadnych linii absorpcyjnych.

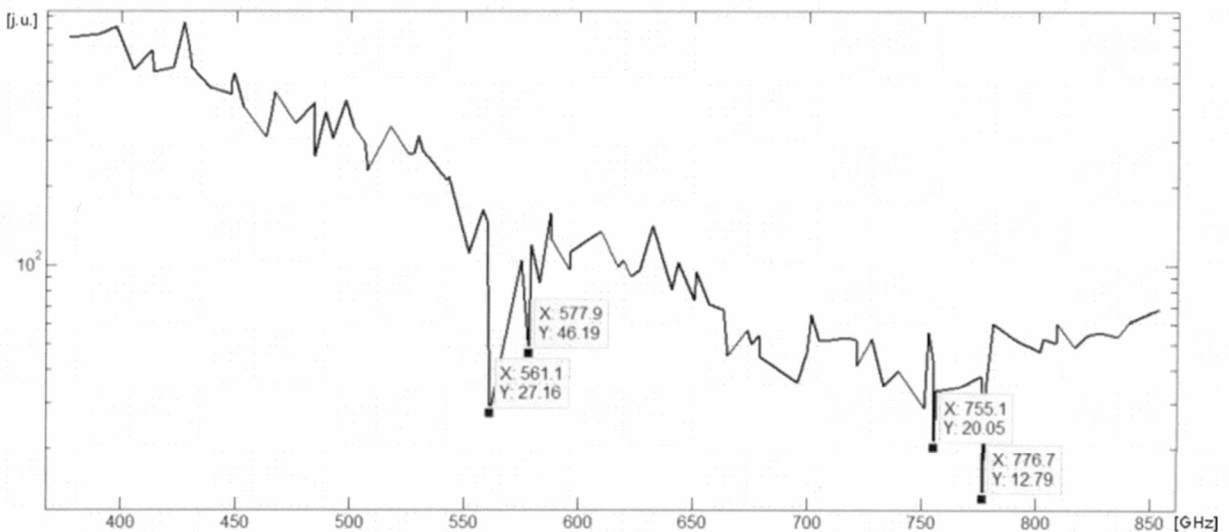
5.1. Pomiar pary wodnej

Ten pomiar można określić jako techniczny test urządzenia. Ponieważ widmo pary wodnej jest dość dobrze znane w interesującym nas zakresie od 200 GHz do 800 GHz (taki zakres pomiarowy jest osiągalny w wykorzystanym układzie pomiarowym fotomiksera CW) oraz posiada dwa wyraźne piki absorpcyjne, co stanowi znakomity punkt odniesienia. W praktyce pomiar sprowadzał się do wykonania eksperymentu bez umieszczania żadnej próbki, gdyż para wodna jest cały czas obecna w powietrzu atmosferycznym.



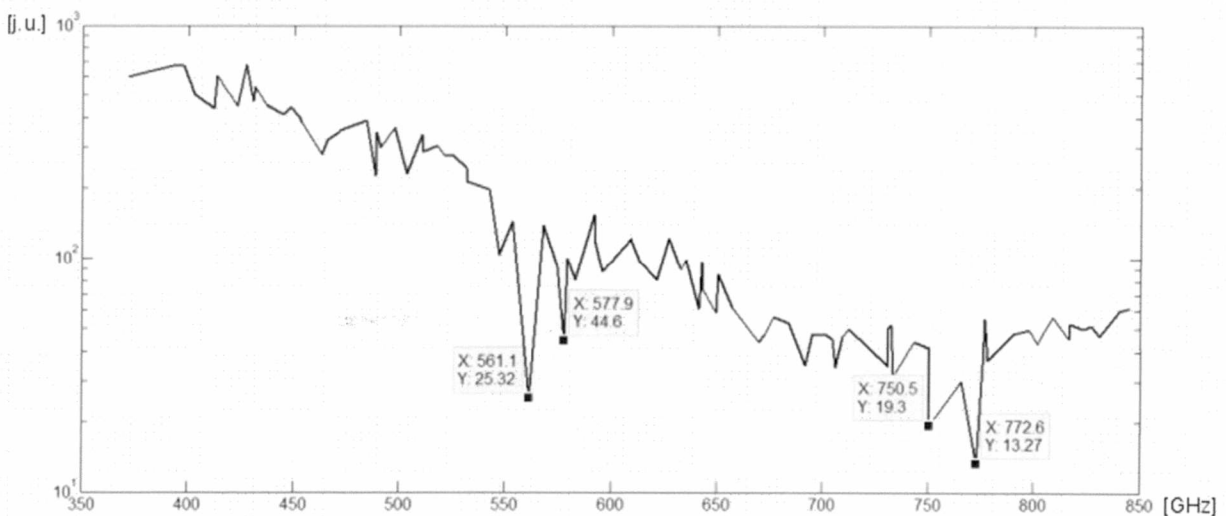
Rys. 5.1 – Widmo pary wodnej – pomiar nr 1.

Na rys. 5.1 do 5.3 pokazano wyniki pomiaru widma pary wodnej w parze nasyconej. Wyraźnie widoczne (Rys. 5.1) linie absorpcyjne 556(558) GHz [5.1, 5.2] oraz 752 GHz [5.1, 5.3]. Są to linie tak silne, że transmisja atmosferyczna jest praktycznie zerowa, a żadne astronomiczne obserwacje w zakresie 520-580 GHz i 730-780 GHz nie są możliwe. Na rys. 5.2 można zauważyć przesunięcie linii 556 GHz do częstotliwości 561 GHz. Przyczyny mogą być dwie: błąd kalibracji/pomiaru urządzenia lub echo (*water vapour sounding*) pochodzące od linii 556 GHz. Druga wyraźna linia absorpcyjna pochodząca od wody zmieniła pozycję z 750 GHz na 755 GHz (Rys. 5.2). Wyjaśnienie jest takie samo jak w przypadku pierwszej linii. Linia absorpcyjna 571 GHz (Rys. 5.1) oraz 577 GHz (Rys. 5.2 i 5.3) najprawdopodobniej pochodzą od gazów ClO oraz O₃, które występują dla częstotliwości 571, 575 GHz [5.4].

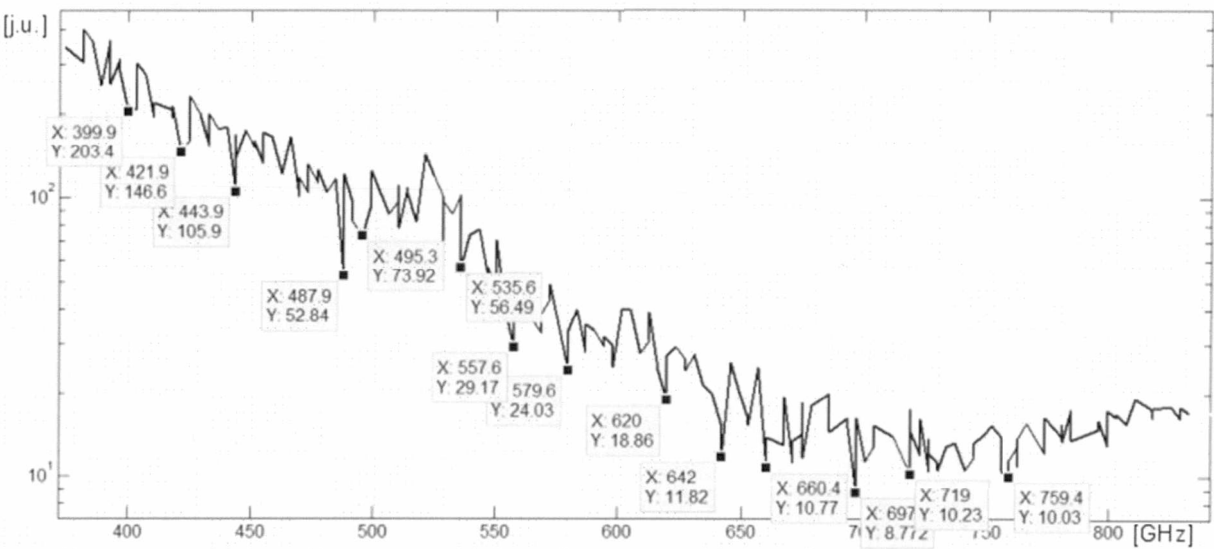


Rys. 5.2 – Widmo pary wodnej – pomiar nr 2.

Linia absorpcyjna tlenu 773,8 GHz [5.5] (776 GHz Rys. 5.1 i 5.2.)



Rys. 5.3 – Widmo pary wodnej – pomiar nr 3.



Rys. 5.4 – Widmo pary wodnej zmierzone zimą – wilgotność w okresie zimowym jest zauważalnie niższa (podczas pomiaru wynosiła mniej niż 10%). Widoczne linie pochodzące od innych gazów atmosferycznych.

Na rys. 5.4 pokazano pomiar pary wodnej w zimie, gdzie wilgotność była niższa niż 10%. Dzięki temu stały się widoczne i można próbować identyfikować linie absorpcyjne innych gazów atmosferycznych niż para wodna. Rozpoznane linie widmowe są następujące:

Linia widmowa widoczna na rys. 5.4 [GHz]	Linia widmowa wg literatury [GHz]	Pasmo wg literatury [GHz]	Prawdopodobne źródło linii widmowej
399,9	b.d.	b.d.	b.d.
421,9	424,7	416-433	Profil temperaturowy linii tlenu
443,9	442,99	442-444	H ₂ O, O ₃ , HNO ₃ , N ₂ O, CO
487,9	487,25	486-489	Linia tlenu

495,3	498,1, 498,2, 498,3, 498,4, 498,5 ,498,6	497-499	O ₃ , CH ₃ Cl, N ₂ O, BrO, ClO
535,6	536	n.d.	CH
557,6	556,93	546-568	Para wodna
579,6	575,4	563-581	ClO, O ₃
620	624	624-629	ClO ₂ (624,271), SO ₂ (624,344), BrO(624,77), O ₃ (625,656), HCl(625,92), CH ₃ Cl(627,177), O ₂ (627,773), HOCl(628,46)
642	636, 647, 649, 650, 651, 652	634-653	HOCl(635,87), H ₂ O(647,198), ClO(649,451), HO ₂ (649,701), BrO(650,179), HNO ₃ (650,279), O ₃ (650,733), NO(651,771), N ₂ O(652,834)
660,4	660,49	659-661	HO ₂
697	688	677-692	
719	715,3931	n.d.	Tlen
750,5(Rys. 5.2)	752,0332	n.d.	Para wodna
759,4	b.d.	b.d.	b.d.
829,1	834,1453	n.d.	Tlen

Tab. 5.1 – Tabela wykonana na podstawie danych eksperymentalnych oraz literatury [5.1-5.4].

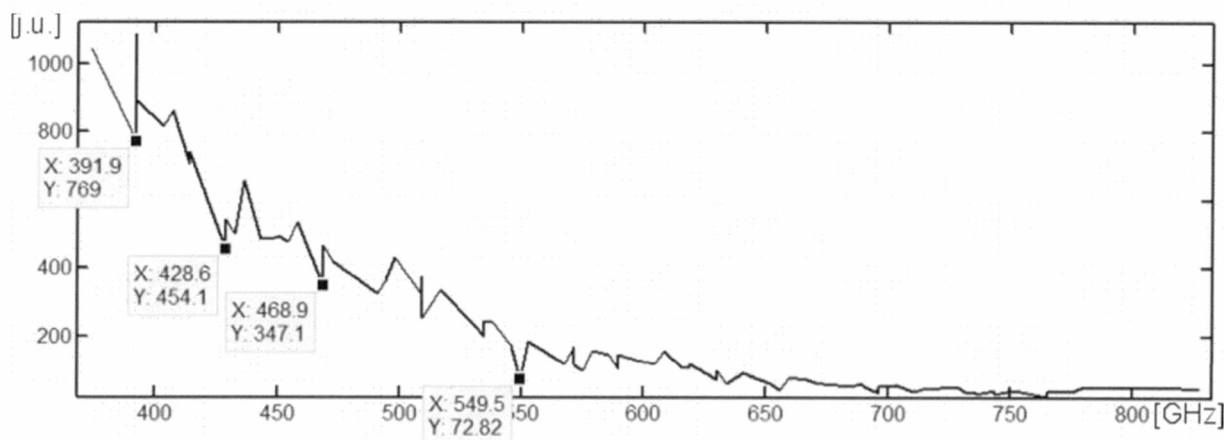
Analizując tabelę 5.1 zauważmy, że wyznaczona dokładność pomiaru wynosi: $\Delta f_{THz} = \pm 4$ GHz. W niniejszej tabeli nie wszystkie linie pokrywają się, nawet po uwzględnieniu tolerancji wynikającej z błędu pomiarowego. W takich przypadkach w tabeli

podano dane literaturowe związków, których linia absorpcyjna znajduje się najbliżej zmierzonej linii (Rys. 5.4).

Wyniki niniejszych pomiarów są weryfikowane za pomocą pomiarów pary wodnej metodą spektroskopii TDS (*Time Domain Spectroscopy*) w dalszej części niniejszej pracy.

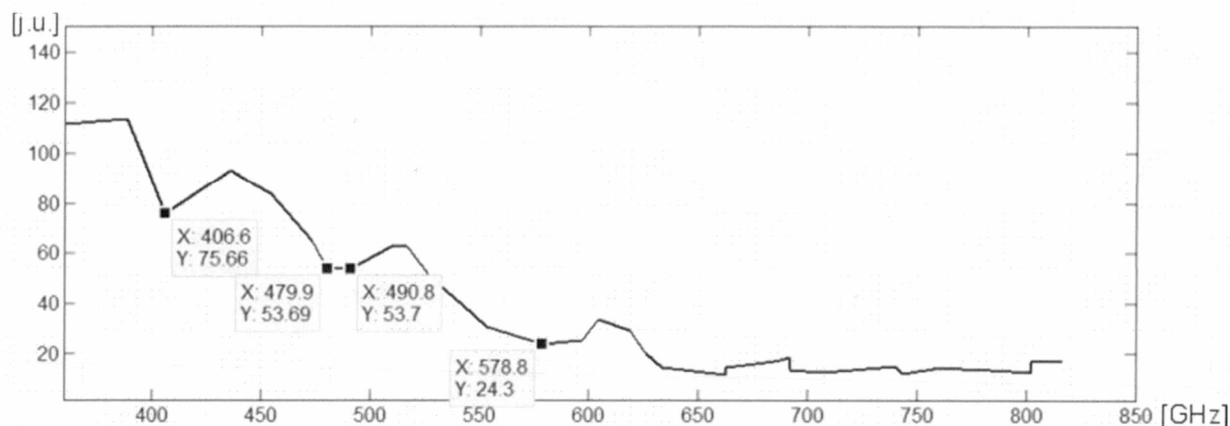
5.2. Pomiar w argonie.

Wykonanie pomiaru w atmosferze argonu jest podyktowane koniecznością usunięcia pary wodnej oraz innych gazów atmosferycznych z pomiaru. Jak pokazano w poprzednim podrozdziale wpływ tych substancji jest bardzo silny, w szczególności wpływ pary wodnej, która niemal uniemożliwia pomiary w pewnych przedziałach widma. Drugim problemem, jest niestabilna wartość odczytywanej amplitudy, co widać na wszystkich widmach rys. 5.1-5.4 wykonanych metodą CW. Wykresy są dość mocno poszarpane, co może sugerować duży błąd pomiaru amplitudy wywołany: wpływem otoczenia, szumem urządzenia pomiarowego, niestabilnością laserów, błędem metody, etc. Jedną z przyczyn do sprawdzenia i wyeliminowania jest wpływ gazów atmosferycznych zawartych w powietrzu. Na rys. 5.5 oraz 5.6 wykonano pomiar referencyjny (bez próbki) w atmosferze argonu.



Rys. 5.5 – Widmo referencyjne – pomiar w atmosferze argonu.

W tym celu do przezroczystej komory, w której znajdował się cały układ pomiarowy, wpompowano argon. Wybór atomowego gazu szlachetnego nie był przypadkowy. Gaz ten nie ma żadnych linii absorpcyjnych w mierzonym zakresie częstotliwości.



Rys. 5.6 – Widmo referencyjne – Pomiar w atmosferze argonu.

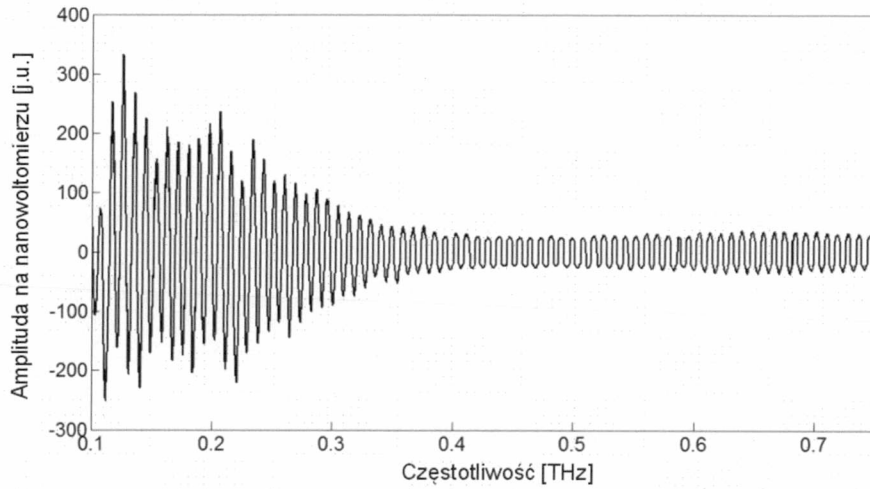
Zauważmy, że oba widma (Rys. 5.5 i 5.6) nie są gładkie oraz zwróćmy uwagę na fakt, że skala osi amplitudy jest liniowa (na Rys. 5.1 – 5.4 była logarytmiczna). Przyczyna tych „nierówności” niestety okazuje się trywialna i jest nią niestabilność mocy laserów. Mimo, że na rys. 5.6 oznaczono pewne wartości pików, nie odpowiadają one jednak żadnym znanym substancją. Dalsze testy układu za pomocą spektrometru optycznego potwierdziły twierdzenie o niestabilności laserów. Prawdopodobnie heterodyna laserowa sterowana w układzie sprzężenia zwrotnego pozwoliłaby wyeliminować te niedogodności, niestety stanowisko badawcze nie zostało wyposażone w potrzebne do tego celu urządzenia.

Z wyników pokazanych na rys. 5.5 i 5.6 można natomiast wyciągnąć jeden cenny wniosek: wprowadzenie gazu szlachetnego do pojemnika w którym znajduje się część terahercowa fotomiksera skutecznie pozwala usunąć parę wodną oraz gazy atmosferyczne z otoczenia próbki, dzięki czemu zniwelowany zostaje ich wpływ na zmierzone widmo.

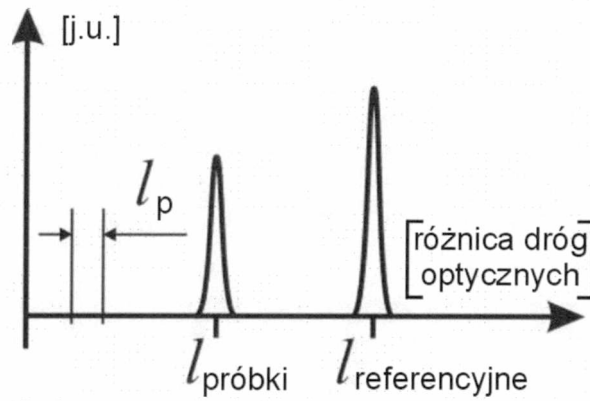
5.3. Pomiar plastiku [4.22].

Wykonanie pomiaru plastików było podyktowane chęcią sprawdzenia możliwości zastosowania tego tworzywa do wytworzenia elementów optyki terahercowej [5.6, 5.7], a także chwytaków, uchwytów, podstawek, dystansowników oraz pojemników na próbki. Z tego względu zmierzono absorpcję oraz współczynnik załamania trzech materiałów w pełnym zakresie częstotliwości od 200 GHz do 750 GHz.

Podczas pomiaru częstotliwość diody laserowe przestrajano płynnie o wartość f_p . W tym pomiarze optyczna linia opóźniająca nie była przesuwana. Otrzymano wynik pokazany na rys. 5.7. Po dokonaniu transformaty Fouriera sygnału z rys. 5.7 oraz wykonaniu skalowania osi rzędnych otrzymano wynik pokazany na rys. 5.8.



Rys. 5.7 – Pomiar różnicy długości dróg optycznych fotomiksera terahercowego.



Rys. 5.8 – Różnica dróg optycznych przed i po umieszczeniu próbki. $l_{\text{próbki}}$ – długość drogi optycznej z próbką, $l_{\text{referencyjne}}$ – długość drogi optycznej bez próbki (pomiar referencyjny), l_p – rozdzielczość ($l_p = c / f_p$, c - prędkość światła).

Różnica dróg optycznych jest zdefiniowana jako $l = |l_{\text{próbki}} - l_{\text{pob}}|$, gdzie $l_{\text{próbki}}$ to długość ramienia próbującego, a l_{pob} to długość ramienia pobudzającego fotomiksera – rys. 4.7. Współczynnik załamania mierzonego materiału można wyznaczyć stosując wzór

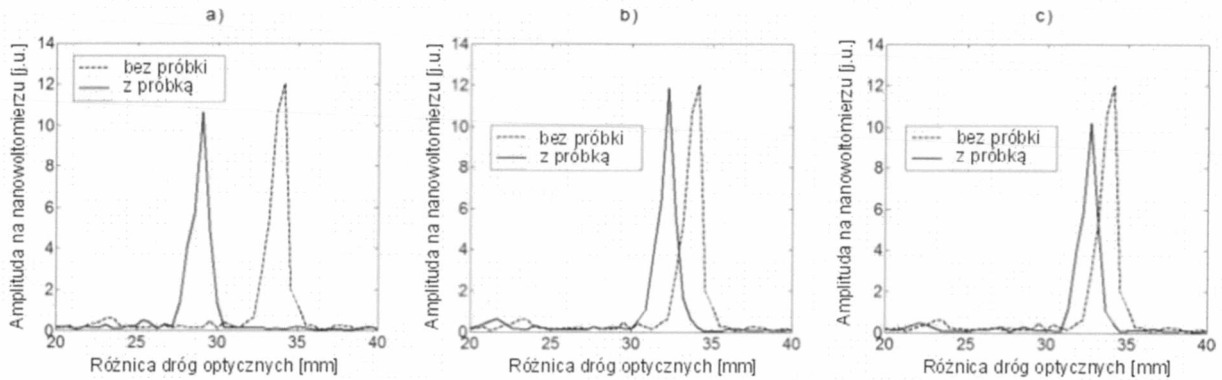
$$n = n_0 + \frac{|l_{\text{próbki}} - l_{\text{referencyjne}}|}{d_{\text{próbki}}} \quad (3.20)$$

gdzie: $d_{\text{próbki}}$ – grubość próbki,

n_0 – współczynnik załamania powietrza,

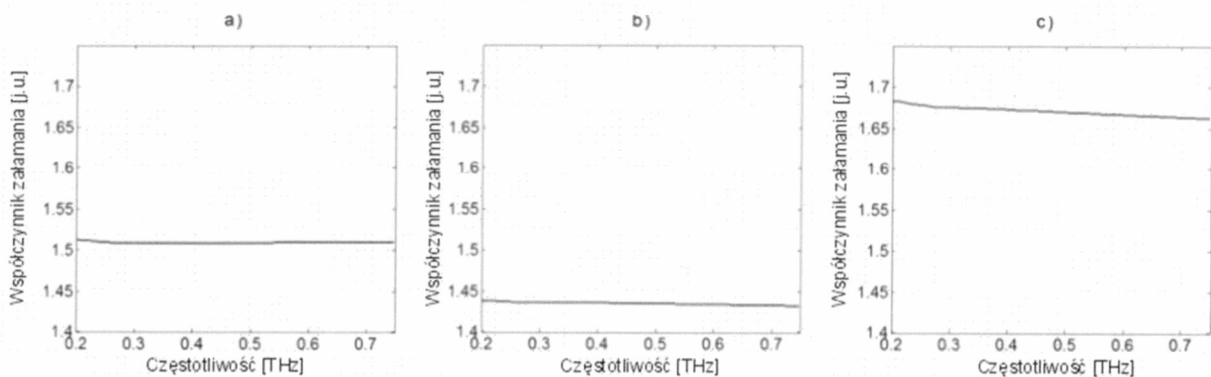
$l_{\text{próbki}}$ – różnica dróg optycznych między ramionami fotomiksera z wstawioną próbką,

$l_{\text{referencyjne}}$ – różnica dróg optycznych między ramionami fotomiksera bez próbki.



Rys. 5.9 – Różnica dróg optycznych przed i po umieszczeniu próbki: a) polietylen, b) polimetyloakryl, c) polichlorek winylu [5.8, 5.9].

Zmierzono oraz obliczono absorpcję oraz współczynnik załamania trzech różnych plastików. Jak się okazuje każdy z nich nadaje się na materiał do budowania optyki kształtującej wiązkę terahercową, ze względu na współczynnik załamania wynoszący około $n \approx 1,5$. Jest to wartość średnia współczynnika załamania w przedziale 200 GHz do 750 GHz. Dla porównania na rys. 5.10 zamieszczono wyniki otrzymane w późniejszych pomiarach metodą spektroskopii czasowej THz-TDS.



Rys. 5.10 – Wyniki pomiaru współczynnika załamania otrzymane metodą czasową THz-TDS: a) polietylen, b) polimetyloakryl, c) polichlorek winylu [5.8, 5.9].

Aby straty mocy były minimalne najlepszym materiałem jest polimetyloakryl, czyli popularna pleksi, ponieważ absorpcja jest najniższa (Rys. 5.9b). Jest to również tworzywo bardzo popularne, a zatem również stosunkowo tanie (w porównaniu np. do zwierciadeł parabolicznych).

materiał	$l_{\text{referencyjne}}$ [mm]	$l_{\text{próbki}}$ [mm]	$d_{\text{próbki}}$ [mm]	n	literatura
Polietylen (PE)	34.15	29.08	9.95	1.509	1.53 [5.8]
Polimetyloakryl (PMMA)	34.15	32.31	3.88	1.474	1.6 [5.9]
polichlorek winylu (PCV)	34.15	32.77	1.95	1.707	1.67 [5.8]

Tab. 5.2 – Różnica dróg optycznych bez ($l_{\text{referencyjne}}$) i z próbką ($l_{\text{próbki}}$), d – grubość próbki, n – średni współczynnik załamania.

W tabeli 5.2 zebrano wyniki eksperymentu wykonane techniką fali ciągłej (CW). Niniejsze wartości zostały zweryfikowane metodą spektroskopii impulsowej w dalszej części tej pracy.

Z danych zawartych w tym rozdziale możemy wyciągnąć następujące wnioski:

- Para wodna zawarta w powietrzu atmosferycznym ma istotne znaczenie dla wyników pomiaru.
- Pomiar w atmosferze gazu atomowego takiego jak argon lub azot pozwala zniwelować wpływ gazów atmosferycznych do poziomu niezauważalnego przez spektrometr terahercowy.
- Zamiast wypełniać układ pomiarowy gazem, można osuszyć powietrze niwelując tym samym wpływ pary wodnej, jednak wpływ gazów atmosferycznych tlenu, jest nadal zauważalny – jednak na bardzo niskim poziomie, co w wielu zastosowaniach może okazać się wystarczające.
- Popularne plastiki, takie jak polietylen, polimetyloakryl, polichlorek winylu zostały przebadane pod kątem zastosowania ich jako materiału do budowy optyki terahercowej, ewentualnych uchwytów lub pojemników na próbki. Okazuje się, że ich niska absorpcja oraz niemal stały współczynnik załamania wynoszący około 1,5 w

całym mierzonym zakresie widma powodują, iż stanowią one znakomity materiał budulcowy w technice terahercowej.

- Wykresy widmowe uzyskane w pomiarach są użyteczne, a ich weryfikacja dokonana przez identyfikację charakterystycznych pików absorpcyjnych niektórych gazów atmosferycznych potwierdza prawidłowe działanie fotomiksera, jako instrumentu pomiarowego.

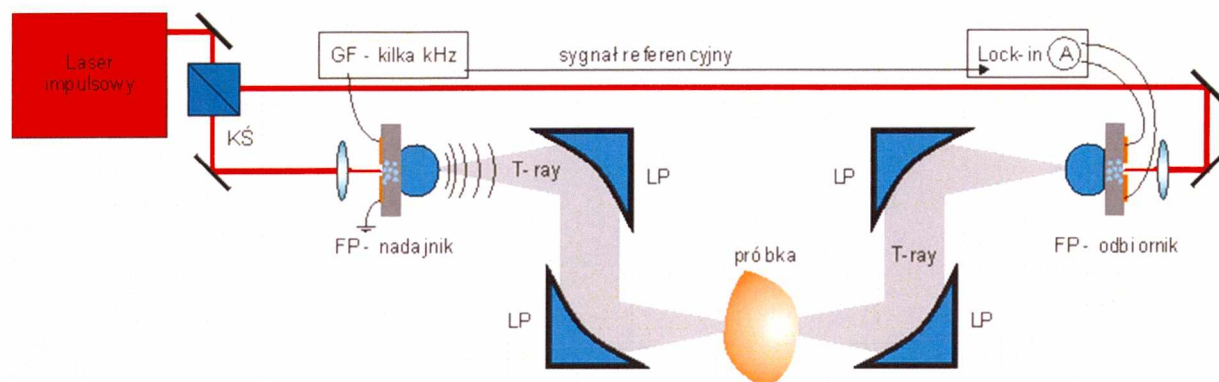
Metoda pomiaru w układzie fotomiksera jest wiarygodna i może być zastosowana do pomiaru widm preparatów farmaceutycznych [5.10]. Wyniki są powtarzalne, a wartości zmierzone mieszczą się w zakresie założonego błędu pomiarowego. Kształtowanie wiązki terahercowej oraz montaż próbek farmakologicznych nie stanowi problemu w świetle wiedzy zdobytej w trakcie eksperymentów przygotowawczych.

6. Spektrometr TDS – źródło impulsowe promieniowania terahercowego.

System impulsowy (Time Domain Spectroscopy – TDS) wykorzystywany do spektroskopii terahercowej, został już częściowo omówiony w rozdziale drugim oraz trzecim. Omówiono tam budowę układu oraz sposób detekcji sygnału przez zastosowanie detekcji homodynowej. Niniejszy rozdział uzupełnia tę wiedzę i rozszerza o metody obliczeniowe wykorzystywane w analizie danych w spektrometrze TDS. Najważniejszymi zaletami układu TDS jest szybkość pomiaru oraz szersze spektrum od około 300 GHz do 2,5 THz [6.1]. Czas pomiaru przy wykorzystaniu układu fotomiksera wynoszący około 3 godzin w układzie TDS można skrócić bez optymalizacji algorytmu pomiarowego do około 30 minut. Wynika to z innej zasady działania układu. Po dalszych optymalizacjach układ może wykonywać pomiary w czasie kilku pojedynczych minut, co poszerza możliwości badawcze o pomiary procesów szybkich, np. pomiar hydratacji w czasie, czy pomiar widma w funkcji temperatury próbki, etc. Kierunek w stronę spektroskopii impulsowej jest podyktowany potrzebami szybkich oraz dokładnych [6.2] pomiaru preparatów farmaceutycznych w jak najszerszym widmie terahercowym [6.3]. Ważnym zagadnieniem jest stopień uwodnienia, preparatów, szybkość zmiany stopnia hydratacji [6.4], etc. Jest to grupa badań dynamicznych, gdzie próbka musi być zmierzona w względnie krótkim czasie, aby eksperyment miał sens. Z tego względu opracowano założenia teoretyczne, zaprojektowano oraz wykonano spektrometr TDS.

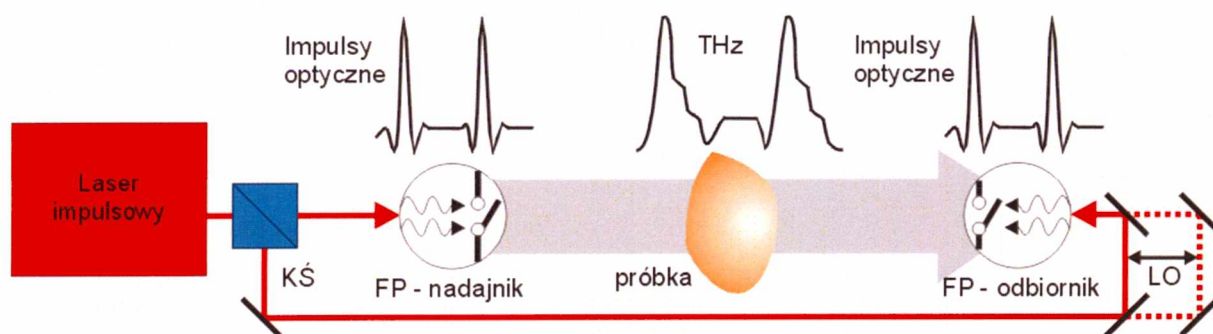
6.1. Budowa spektrometru TDS.

Spektrometr TDS zbudowany jest tak samo jak fotomikser. Różni się źródłem promieniowania, zamiast heterodyny laserowej mamy do czynienia z laserem impulsowym. To implikuje nieco inny algorytm pomiarowy oraz inne metody analizy danych pomiarowych. Urządzenie również wykorzystuje technikę detekcji homodynowej, aby zmierzyć sygnał o mocy niższej niż poziom szumów. Tak samo jak w przypadku fotomiksera sygnał skanowany jest przy wykorzystaniu optycznej linii opóźniającej, a później matematycznie składany i analizowany. Należy zauważyć przy tym, że justowanie układu impulsowego w odróżnieniu od fotomiksera jest łatwiejsze, gdyż źródłem jest jeden laser, a nie dwa równoległe promienie lasera, co w praktyce stanowi większą trudność techniczną. Na rys. 6.1 powtórzono schemat budowy spektrometru TDS.



Rys 6.1 - Schemat budowy spektrometrów TDS, GF – generator sygnału dla woltomierza homodynowego, PM – zwierciadła paraboliczne, KŚ – kostka światłdzieląca, FP – anteny foto-przewodzące nadawcza/odbiorcza.

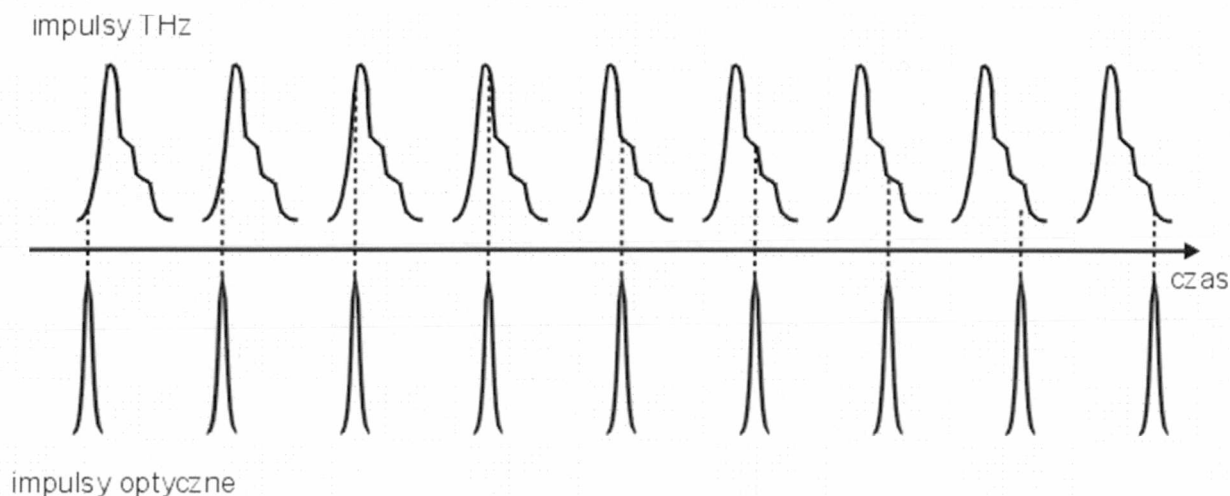
Zauważmy znamienne podobieństwo do układu fotomiksera w konstrukcji mechanicznej. Zasada działania jest jednak inna, co obrazuje rys. 6.2. Krótki impuls lasera powoduje powstanie szerokopasmowego impulsu terahercowego [6.5], który po przejściu przez próbkę ulega rozmyciu i opóźnieniu w czasie.



Rys 6.2 – Skanowanie impulsu w TDS – „rozmycie impulsu” w gałęzi terahercowej, KŚ – kostka światłdzieląca, FP – antena fotoprzewodząca, LO – optyczna linia opóźniająca.

Impuls terahercowy jest skanowany poprzez optyczne impulsy kluczujące odbiorczą antenę FP – rys. 6.3 [6.6]. W ten sposób możliwa jest rekonstrukcja kształtu sygnału terahercowego, który mierzony jest w dziedzinie czasu. Zauważmy, że zmiana położenie LO powoduje opóźnienie (w czasie) impulsu kluczującego względem skanowanego impulsu terahercowego. Stąd pochodzi nazwa TDS (time domain – w dziedzinie czasu). W fotomikserze ruch linii skanował amplitudę sygnału w funkcji fazy (nie czasu), dlatego zwyczajowa nazwa fotomiksera jest kojarzona raczej z mieszaniem dwóch źródeł laserowych, a ponieważ w

systemie TDS mamy jedno źródło określenie fotomiksera dla tego systemu nie pasuje i nie jest używane, mimo tak wielu podobieństw obu układów.

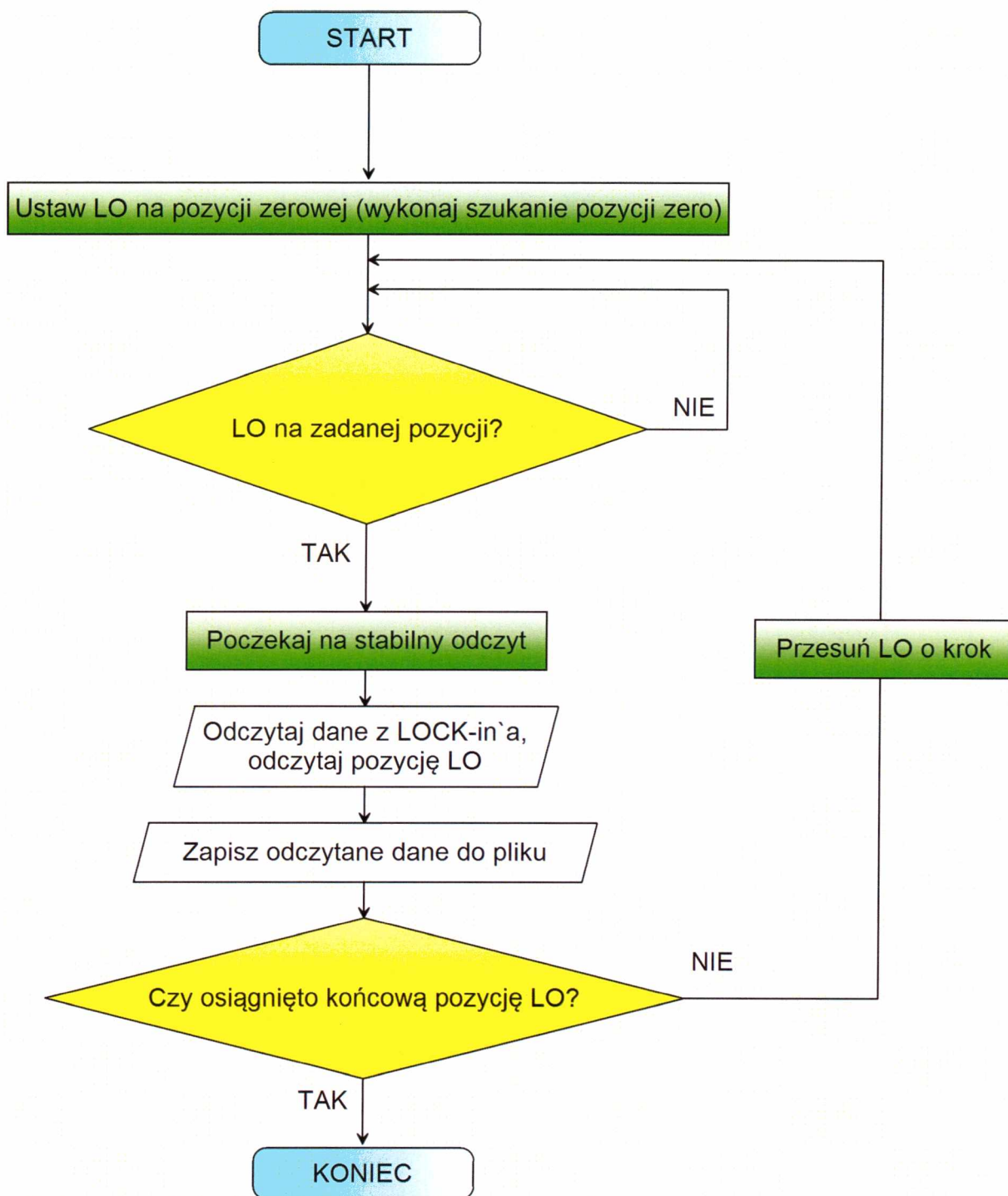


Rys. 6.3 – Skanowanie impulsu w TDS – detekcja homodynowa z wykorzystaniem liniowego próbkowania optycznego.

W ten sposób można w skrócie przedstawić budowę oraz zasadę działania spektrometru TDS, istota urządzenia jest natomiast ukryta w odpowiedniej analizie danych pomiarowych, co opisano w dalszej części tego rozdziału.

6.2. Algorytm akwizycji danych.

Podobnie jak w układzie fotomiksera także i w tym przypadku zadanie podzielone zostało na dwa etapy. Pierwszy etap to akwizycja danych pomiarowych podczas pomiaru w środowisku LabView [6.7], a drugi etap to analiza zebranych danych. Na rys. 6.4 pokazano schemat blokowy programu do akwizycji danych. Zauważmy, że jest on prostszy niż w przypadku fotomiksera, ponieważ informacja o wszystkich częstotliwościach zbierana jest w jednym pomiarze. Zatem na jeden pomiar składa się jeden pełny ruch optyczną linią opóźniającą. To stanowi główny czynnik dla którego pomiar w spektrometrze TDS jest dużo szybszy niż w układzie fotomiksera.



Rys. 6.4 – Schemat blokowy pomiaru do akwizycji danych dla spektrometru TDS.

6.3. Analiza danych pomiarowych.

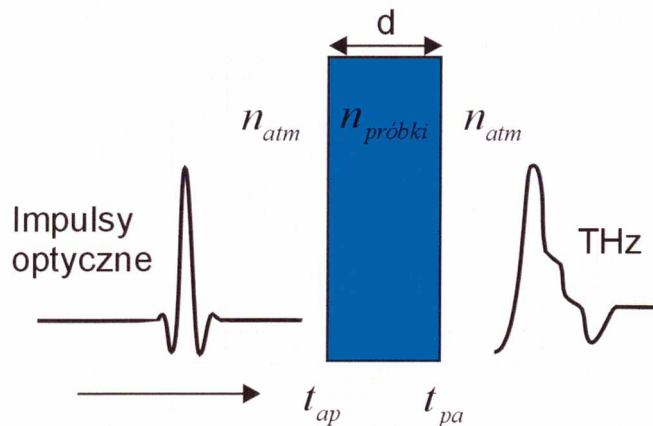
Podczas pomiaru w spektrometrze TDS mierzony sygnał jest proporcjonalny do pola elektrycznego impulsu THz - $E_{imp}(t)$ [6.8]. W celu otrzymania informacji w dziedzinie

częstotliwości należy zmierzony sygnał (3.21) poddać operacji dyskretnej transformaty Fouriera.

$$E_{imp}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} E(t) dt \quad (3.21)$$

Przeprowadzając eksperyment wykonujemy dwa pomiary, pierwszy nazywany referencyjnym, to pomiar impulsu bez próbki $E_{referencyjne}$ oraz drugi pomiar z umieszczoną próbką $E_{próbki}$. Z tych danych możliwe jest odzyskanie informacji na temat funkcji dielektrycznej próbki, współczynnik absorpcji α i rzeczywistego współczynnika załamania n_r [6.9].

Dla pomiarów spektroskopowych próbka musi być odpowiednio przygotowana. Powinna mieć gładkie krawędzie oraz ustaloną grubość w całym przekroju (Rys. 6.5).



Rys. 6.5 – Schemat spektroskopii transmisyjnej THz-TDS. Próbka o przekroju prostokątnym, d – grubość próbki, $n_{próbki}$ – współczynnik załamania próbki, n_{atm} – współczynnik załamania atmosfery, t_{ap} – przejście pomiędzy atmosferą a próbką, t_{pa} – przejście pomiędzy próbką a atmosferą.

Możemy założyć, że suche powietrze ma zespolony współczynnik załamania równy $n_{atm} = 1$. Impuls terahercowy przechodząc przez próbkę zmienia fazę o $\varphi_{próbki}$. Następuje również odbicie fali na powierzchni próbki. Dla uproszczenia rozważmy przypadek, gdy odbicie następuje tylko raz na każdej powierzchni, promieniowanie terahercowe pada prostopadłe do powierzchni próbki oraz jest ona gładka i nie zachodzi rozpraszanie [6.10]. Wtedy możemy

zastosować równania Fresnela [6.11]. Przy tych założeniach energię sygnału po przejściu przez próbkę możemy zapisać jako:

$$E_{próbki}(\omega) = E_{imp}(\omega)t_{ap}(\omega)\varphi_{próbki}(\omega, d)t_{pa}(\omega) \quad (3.22)$$

oraz:

$$t_{ap} = \frac{2}{1 + n_z(\omega)} \quad (3.23)$$

$$t_{pa} = \frac{2n_z(\omega)}{1 + n_z(\omega)} \quad (3.24)$$

gdzie:

$n_z = n_r + jn_u$ - zespolony współczynnik załamania próbki,

d – grubość próbki.

Zmiana fazy impulsu po przejściu przez próbkę, można opisać jako:

$$\varphi_{próbki}(\omega, d) = \exp\left(-j \frac{n_z \omega d}{c}\right) \quad (3.25)$$

W pomiarze referencyjnym impuls terahercowy nie przechodzi przez próbkę. Mamy jedynie do czynienia z przejściem fali przez powietrze o grubości d (grubość próbki). Na pozostałym odcinku fala terahercowa porusza się w obu pomiarach (z próbką i referencyjnym) w powietrzu na tej samej odległości. Stąd energię przejścia sygnału od anteny nadawczej do odbiorczej możemy zapisać jako:

$$E_{referencyjne}(\omega) = E_{imp}(\omega)\varphi_{referencyjne}(\omega, d) \quad (3.26)$$

Ponieważ:

$$\varphi_{referencyjne}(\omega, d) = \exp\left(-j \frac{\omega d}{c}\right) \quad (3.27)$$

Podstawiając (3.27) do (3.26) oraz (3.25), (3.24), (3.23) do (3.22) otrzymujemy dwa wyrażenia na energię odbieranego impulsu w pomiarze z próbką oraz bez próbki (referencyjny):

$$E_{próbkki}(\omega) = E_{imp}(\omega) \frac{2}{1+n_z(\omega)} \cdot \frac{2n_z(\omega)}{1+n_z(\omega)} \exp\left(-j \frac{n_z \omega d}{c}\right) \quad (3.28)$$

$$E_{referencyjne}(\omega) = E_{imp}(\omega) \exp\left(-j \frac{\omega d}{c}\right) \quad (3.29)$$

Iloraz wyrażenia (3.28) i (3.29) nazywany jest w wielu dziedzinach nauki funkcją przejścia układu (systemu). W automatyce przemysłowej obrazowa definicja mówi, że funkcja przejścia równa się „to co na wyjściu” podzielić przez „to co na wejściu” układu, co oznacza, że znając funkcję przejścia układu jesteśmy w stanie przewidzieć jego odpowiedź na sygnał wejściowy. Technika ta jest często wykorzystywana przy wykonywaniu badań nieniszczących. Możliwe jest pobudzenie układu krótkim sygnałem wejściowym w celu określenia funkcji przejścia, której znajomość umożliwia symulację reakcji tego samego układu na działanie innych warunków pracy, które np. są dużo bardziej niebezpieczne, rygorystyczne, mogą być niszczące i ich sprawdzanie doświadczalne nie jest możliwe, etc. Funkcję przejścia układu spektrometru TDS możemy wyrazić jako liczbę zespoloną:

$$H(\omega) = \frac{E_{referencyjne}}{E_{próbkki}} = \frac{4n_z(\omega)}{(1+n_z(\omega))^2} \exp\left(-j \frac{\omega d}{c}(n_z-1)\right) \quad (3.30)$$

Celem eksperymentu jest ustalenie wartości współczynnik absorpcji $\alpha = 2n_z\omega/c$ oraz rzeczywistej części współczynnik załamania n_r . Wynikiem bezpośrednim pomiaru są wartości $E_{referencyjne}(\omega)$ oraz $E_{próbkki}(\omega)$, zatem konieczne jest rozwiązanie równania (3.30) ze względu na α i n_r . Aby możliwe było rozwiązanie analityczne, konieczne jest założenie we wzorach (3.23) i (3.24) (parametry t_{ap}, t_{pa}), że materiał z którego wykonano próbkę nie absorbuje promieniowania, czyli $n_z = n_r$. Przy takich założeniach równanie (3.30) przyjmuje postać:

$$H(\omega) = R(\omega)e^{j\varphi(\omega)} = \frac{4n_r(\omega)}{(1+n_r(\omega))^2} \exp\left(-j \frac{\omega d}{c}(n_r(\omega)+1) - n_r(\omega) \frac{\omega d}{c}\right) \quad (3.31)$$

Po przekształceniach otrzymujemy:

$$R(\omega)e^{j\varphi(\omega)} = \frac{4n_r}{(1+n_r)^2} \exp\left(-j \frac{\omega d}{c}(n_r+1)\right) e^{\frac{1}{2}\alpha d} \quad (3.32)$$

Rozwiązując równanie (3.32) ze względu na poszukiwane parametry otrzymujemy:

$$n_r(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \varphi \quad (3.33)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \left(\frac{(n_r(\omega) + 1)^2}{4n_r(\omega)} R \right) \quad (3.34)$$

6.4. Odwijanie fazy.

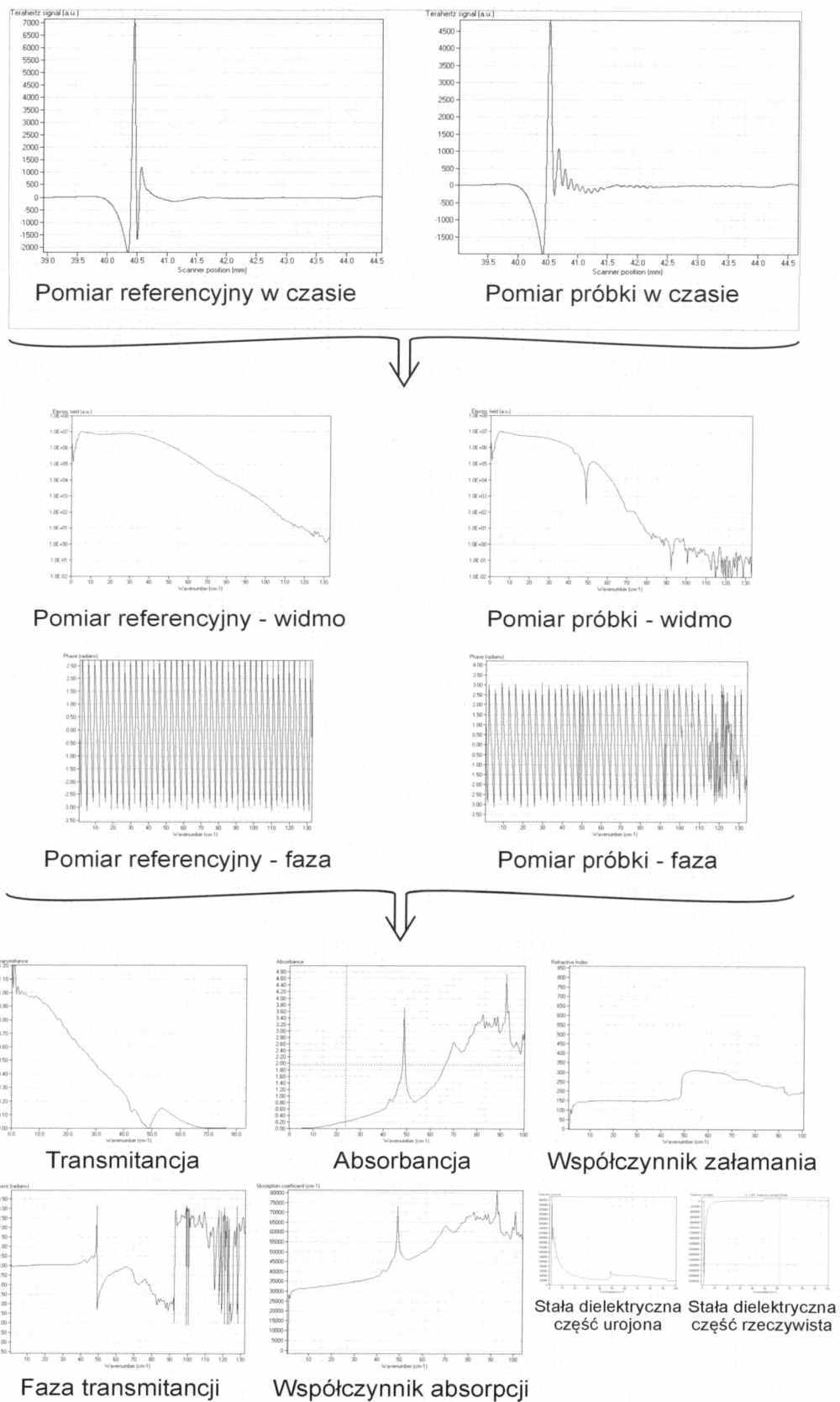
Aby obliczyć n_r , a w konsekwencji przez podstawienie do wzoru (3.34) wyznaczyć współczynnik absorpcji α potrzebna jest faza $\varphi(\omega)$ wyznaczona z danych eksperymentalnych $H(\omega)$.

$$\varphi(\omega) = \arg(H(\omega)) = \arctan \left(\frac{\Re H(\omega)}{\Im H(\omega)} \right) \quad (3.35)$$

Ze względu na okresowość funkcji „*arctan*”, faza nie jest ciągła, ale ma przeskok co 2π . Ten efekt trzeba korygować poprzez tzw. „odwijanie” fazy. Również należy zwrócić uwagę na to aby liniowa ekstrapolacja fazy przechodziła przez zero dla $\omega = 0$. To można osiągnąć przez liniowe przesunięcie danych o fazie przed rozwinięciem i przesunięcie o wielokrotność okresu 2π .

6.5. Analiza danych pomiarowych – podsumowanie.

Sygnał zmierzony przez spektrometr TDS jest zapisany w dziedzinie czasu. Pierwszym krokiem jest przejście na dziedzinę częstotliwości, przy pomocy operacji szybkiej transformaty Fouriera (FFT-*Fast Fourier Transform*). W wyniku otrzymamy wektor liczb zespolonych opisujących wartość zmierzoną oraz po dodatkowym przeskalowaniu wektor liczb rzeczywistych opisujących wartość osi odciętych, wyrażającą częstotliwość. Część rzeczywista (*real*) z wyniku FFT (należy pamiętać, że operacja FFT daje w wyniku liczby zespolone) w funkcji częstotliwości składa się na wykres widma (*spectrum*), natomiast część urojona (*imaginary*) w funkcji częstotliwości stanowi wykres fazy (*phase*) [6.12]. Te dwa wykresy są podstawą do kolejnych kroków obliczeń w celu wyznaczenia wszystkich potrzebnych parametrów, co pokazano w formie graficznej na rys. 6.6.



Rys. 6.6 – Kroki obliczeniowe w analizie danych pomiarowych.

7. Spektrometr TDS – wyniki pomiarów.

Produkcja środków farmaceutycznych jest procesem wymagającym ścisłego nadzoru na różnych etapach produkcji, co jest wymuszone przez restrykcyjne uregulowania prawne. Jeśli produkt końcowy nie spełnia standardów ustalonych przez organy regulujące ten rynek cała partia produkcyjna jest niszczona. To stanowi zachętę dla przemysłu farmaceutycznego do poszukiwania nowych technik kontroli jakości „na linii” (*online*), w trakcie produkcji na jej kolejnych etapach [7.1]. Typowo, firmy farmaceutyczne wytwarzają gotowy produkt, który następnie trafia do laboratorium w celu ustalenia właściwego składu i skontrolowania jakości. Promieniowanie terahercowe umożliwia otrzymanie informacji na temat składu chemicznego oraz struktury farmaceutycznej w czasie rzeczywistym bez zniszczenia próbki. To stanowi potencjał dla przemysłu farmaceutycznego, ponieważ umożliwia ustalenie struktury i właściwości testowanej próbki, co przekłada się bezpośrednio na takie cechy jak: dostępność farmaceutyczna, powtarzalność produkcji, czystość, stabilność, rozpuszczalność oraz szybkość rozpuszczania, gęstość, punkt topnienia, przewodność termiczną i inne parametry fizykochemiczne [7.2]. W trakcie procesu produkcji i przechowywania, materiały farmaceutyczne występujące w postaci stałej mogą mieć kontakt z wodą (lub parą wodną) oraz innymi zanieczyszczeniami, co może mieć drastyczny wpływ na parametry fizykochemiczne końcowego produktu [7.3]. Spektroskopia terahercowa pozwala zmierzyć unikalne właściwości substancji wchodzących w skład produktu – zależnie od składu, w wielu przypadkach możliwe jest nawet badanie składu całej mieszaniny, nie tylko substancji składowych przed zmieszaniem. W takich przypadkach możliwe jest również ustalenie ilościowego składu poszczególnych substancji. Analiza falami terahercowymi pozwala odróżnić formy polimorficzne tych samych substancji, a także formy pseudo-polimorficzne powstałe w niepożądanym procesie uwodnienia (hydratacji) [7.4].

Drugim ważnym elementem produkcji leków jest proces powlekania. Jest to operacja polegająca na pokrywaniu sprasowanej tabletki otoczką, aby polepszyć jej wygląd, ukryć nieprzyjemny zapach oraz smak, zwiększyć stabilność lekarstwa i co najważniejsze, by uzyskać ustalony profil uwalniania substancji leczniczej [7.5]. Niewielkie zmiany w urządzeniu powlekającym lub zmiany ustawień mogą spowodować radykalne zmiany fizykochemiczne otoczek, co prowadzi do pogorszenia ich jakości [7.6]. Wady w pokryciu tabletek, takie jak wgłębienia czy pęcherze są widoczne gołym okiem i mogą być wychwycone przez operatora linii [7.7]. Z drugiej strony zmiany w grubości otoczek, gęstości, czy homogenności nie mogą być wykryte w łatwy sposób, bez zastosowania

narzędzi specjalistycznych do analizy procesu (*Process Analytical Tool* – PAT). Stąd kontrola jakości otoczek funkcyjnych jest ważna, aby uniknąć ponownego przetwarzania partii leków, lub odrzucenia całej partii produkcyjnej. Możliwość pomiaru jakości powlekania jest istotna dla zrozumienia i ulepszenia tego procesu, w celu zwiększenia jakości oraz wydajności produkcji, a także uniknięcia opóźnień spowodowanych odrzuceniem partii produkcyjnej.

Tradycyjnym sposobem kontrolowania jakości procesu powlekania jest monitorowanie przyrostu wagi oraz ilości polimeru zużytego do nałożenia otoczki. Te parametry z natury nie są dokładne i często prowadzą do błędnego oszacowania szybkości rozpuszczania otoczki, co w konsekwencji powoduje nie spełnienie wymogów testów rozpuszczania [7.8] oraz dostępności farmaceutycznej leku. W literaturze światowej omówiono wiele prób podejścia do kwestii analizy jakości otoczek, wykorzystano takie techniki jak mikroskopia optyczna oraz elektronowa, obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (MRI), spektroskopia bliskiej podczerwieni (NIR), spektroskopia Ramanowska, spektroskopia indukowanego przebiecia (*Laser induced breakdown spectroscopy* - LIBS) [7.9-7.14]. Niestety te metody podczas pomiarów grubości otoczki powodują najczęściej zniszczenie próbki oraz nie dają możliwości zbadania powłok wielowarstwowych przy pomocy pojedynczego pomiaru lub wymagane jest stworzenie skomplikowanego modelu matematycznego w celu analizy danych.

Promieniowanie terahercowe z zakresu dalekiej podczerwieni ($10\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) potrafi penetrować większość substancji pomocniczych do głębokości około 3 mm (zależnie od współczynnik załamania badanego materiału). Dzięki temu możliwa jest nieniszcząca analiza większości stały postaci form leków [7.15-7.16]. Grubość otoczki oraz jej gęstość można wyznaczyć bezpośrednio z pomiaru, bez konieczności dokonywania skomplikowanej analizy danych. Te dwa parametry stanowiące o jakości procesu powlekania mają bezpośredni wpływ na rozpuszczanie się otoczki, czyli na profil uwalniania substancji aktywnej.

W tym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów otrzymane metodą spektroskopii czasowej TDS (w literaturze farmaceutycznej często nazywanej Terahertz Pulse Spectroscopy - TPS) wykonane w trzech różnych laboratoriach (Wrocławskim Zespole Techniki Terahercowej WTT, Politechnice Brunszwickiej – Niemcy, Wojskowej Akademii Technicznej). Różnorodność urządzeń pomiarowych pozwala zweryfikować metodę pomiaru oraz ocenić jej przydatność pod kątem wykorzystania w analizie próbek farmaceutycznych.

Stosując wiedzę uzyskaną podczas eksperymentów z fotomikserem badanie formy tabletek lub sproszkowanej nie stanowiło problemu, dzięki wykorzystaniu specjalnie do tego celu przygotowanych uchwytów, wykonanych z uprzednio zbadanych materiałów plastikowych [7.17]. Jak zostało sprawdzone, zastosowanie uchwytów zrobionych z plastiku nie powoduje przekłamania pomiarów przy użyciu fali terahercowej.

7.1. Spektroskopia materiałów farmakologicznych.

Wykonanie pomiarów specyfików farmakologicznych jest zwieńczeniem eksperymentów z techniką terahercową zrealizowanych w wrocławskim zespole WTT. Dowodzą one tezy, że możliwe jest rozpoznawanie badanych komponentów chemicznych, które pozostawiają w paśmie terahercowym swoje charakterystyczne widma zwane „liniami papilarnymi”. Pomiary zostaną przedstawione w grupach tematycznych. Dominującą częścią niniejszego rozdziału stanowią wykresy absorbancji (*absorbance*), oraz współczynnika załamania (*refractive index*) różnych preparatów farmaceutycznych. Zdaniem autora są to informacje najbardziej wartościowe. Zrezygnowano z ilustrowania współczynnika absorpcji (*absorbance coefficient*), ze względu na fakt, że na wartość tego parametru ogromny wpływ ma dokładność pomiaru grubości próbki co w analizie porównawczej wprowadzało by dodatkowy błąd, gdyż wartość tego parametru obarczona jest zbyt wielką niepewnością pomiarową, aby mógł być użyteczny (w skrajnych przypadkach różnice o dwa rzędy lub więcej cm^{-1} w stosunku do wartości oczekiwanych). Również w praktycznych zastosowaniach dokładny pomiar grubości próbki (pojedyncze μm) jest trudny do realizacji. W niniejszej pracy do analizy porównawczej wykorzystano wykres absorbancji (w trakcie niektórych analiz skalowany od zera do jedności). Parametr stałej dielektrycznej (*dielectric constant*) badanych preparatów jest skorelowany z wartością współczynnika załamania, stąd informacja o stałej dielektrycznej byłaby nadmiarowa. Wykresy transmitancji są odwrotnością absorbancji, więc nie wnoszą dodatkowych informacji, podobnie jak wykresy widm próbek są mało interesujące, gdyż nie uwzględniają pomiaru odniesienia (*reference*) – w odróżnieniu od wykresów absorbancji, w którym uwzględniony jest pomiar referencyjny, czyli wykonano dekonwolucję sygnału zmierzonego [7.18] z próbką (patrz rozdział nr 6). Wykresy pochodnej z absorbancji oraz przebiegu czasowego impulsu (surowe dane pomiarowe) są użyteczne w analizie matematycznej, do wyznaczania położenia pików oraz do ustalania grubości otoczki tabletki.

Mierzone próbki farmaceutyczne podzielono na pięć grup logicznych:

- Substancje pomocnicze – laktoza, glukoza, Pluronic 127,
- Substancje aktywne – Ranitydyna, Famotydyna, Fenofibrat, Kwas Acetylosalicylowy (Aspiryna), Lovastatyna, Ketokonazol, Simwastatyna,
- Mieszaniny wybranych substancji aktywnych i pomocniczych,
- Polimorfizm – acyklowir,
- Pseudo polimorfizm – efekt uwodnienia (hydratacji) – glukoza, acyklowir.

Przygotowanie próbek:

Materiał do badań mieszano dokładnie z polietylenem PE w stosunku 1:10 lub 1:20, a następnie prasowano przy obciążeniu 2 ton przez 2 minuty w prasie hydraulicznej w matrycy o średnicy 13mm. W celu uniknięcia efektu nasycenia absorpcji próbka musi być cienka, natomiast, aby uniknąć efektu etalonowego pożądana jest jak największa grubość próbki. Optimum osiągnięto formując pastylki o grubości około 3 mm. Tak przygotowane pastylki były mierzone metodą spektroskopii transmisyjnej THz-TDS.

Mierzone substancje:

Famotydyna i ranitydyna zaliczane są do grupy kompetycyjnych antagonistów receptora histaminowego H_2 , zmniejszając zarówno podstawowe, jak i posiłkowe wydzielanie kwasu solnego oraz wydzielanie pepsyny w soku żołądkowym. Od dawna stosowane są w zapobieganiu nawrotom i terapii choroby wrzodowej żołądka i dwunastnicy oraz paleniu przełyku w przebiegu refluksu żołądkowo-przełykowego.

Simwastatyna, lowastatyna oraz **fenofibrat** należą do grupy leków hipolipemicznych obniżających stężenie cholesterolu we krwi, przy czym fenofibrat zmniejsza również poziom triglicerydów. Wśród wskazań do stosowania fenofibratu wymienia się hipercholesterolemię, hipertriglicerydemię oraz hiperlipidemię mieszaną. Podobnie w leczeniu hipercholesterolemii i hiperlipidemii mieszanej u pacjentów, u których sama dieta i środki nefarmakologiczne nie dawały zadowalających rezultatów stosuje się zaliczane do statyn, simwastatynę i lowastatynę.

Ketokonazol jest lekiem przeciwgrzybicznym z grupy azoli, stosowanym w leczeniu przewlekłej kandydozy skóry i błon śluzowych, jamy ustnej i przełyku, kandydozy pochwy, układu i ogniskowych zakażeń *Candida*, dermatofitozy.

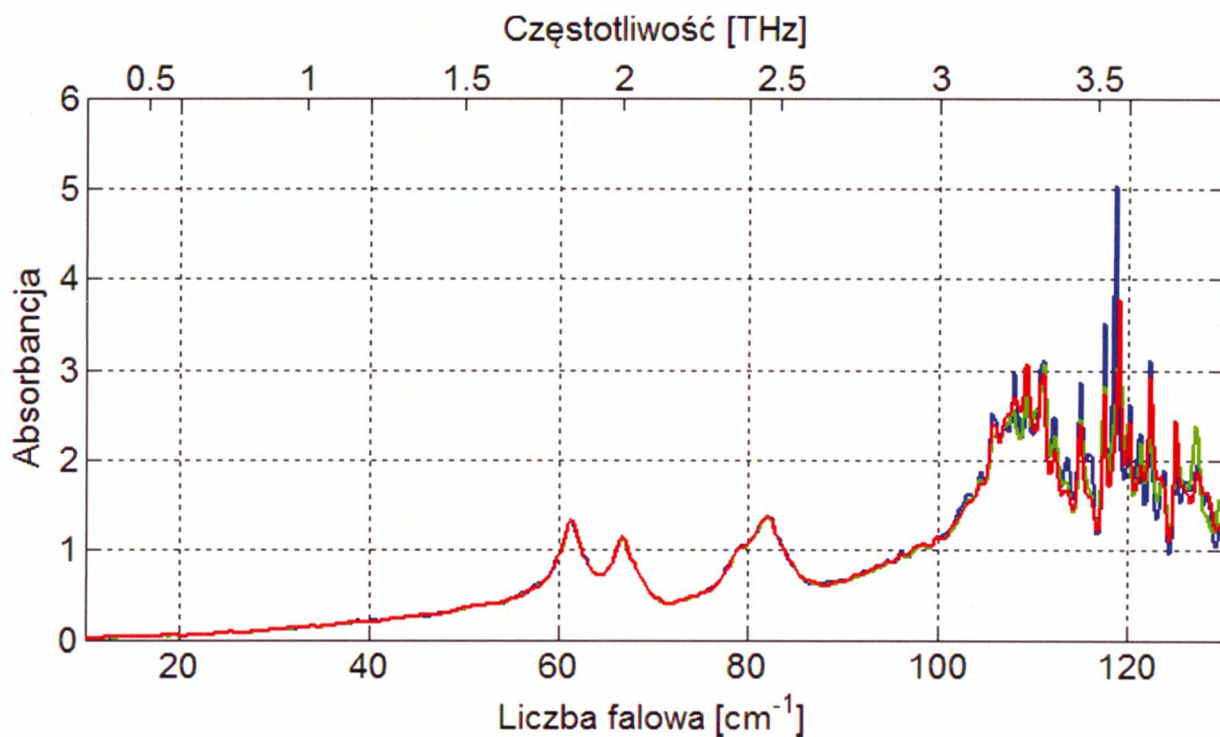
Pluronic F-127 jest hydrofilowym niejonowym surfaktantem należącym do grupy kopolimerów zwanej poloksamerami. Posiada interesujące dla przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego właściwości powierzchniowo czynne. Pluronic jest związkiem wielkocząsteczkowym, którym może solubilizować, zwilżać oraz stabilizować przestrzennie inkorporowane cząsteczki substancji, wpływa na parametry termoplastyczne i wzajemne oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy składnikami formulacji oraz decyduje o mechanizmie rozpuszczania przygotowanej formulacji. Związki wielkocząsteczkowe, do których zalicza się Pluronic znajdują coraz szersze zastosowanie jako substancje pomocnicze, zarówno w technologii nowych postaci leku, jak i w docelowych systemach terapeutycznych z kontrolowanym uwalnianiem substancji leczniczych. Połączenie substancji leczniczej z polimerem umożliwiają poprawę rozpuszczalności substancji czynnej, co pozwala na zmniejszenie dawek i ograniczenie działań niepożądanych.

Laktoza jest podstawową substancją wypełniającą stosowaną przy produkcji granulatów i tabletek, ma właściwości adsorpcyjne i hydrofilizujące wykorzystywane szeroko w procesie tabletkowania bezpośredniego.

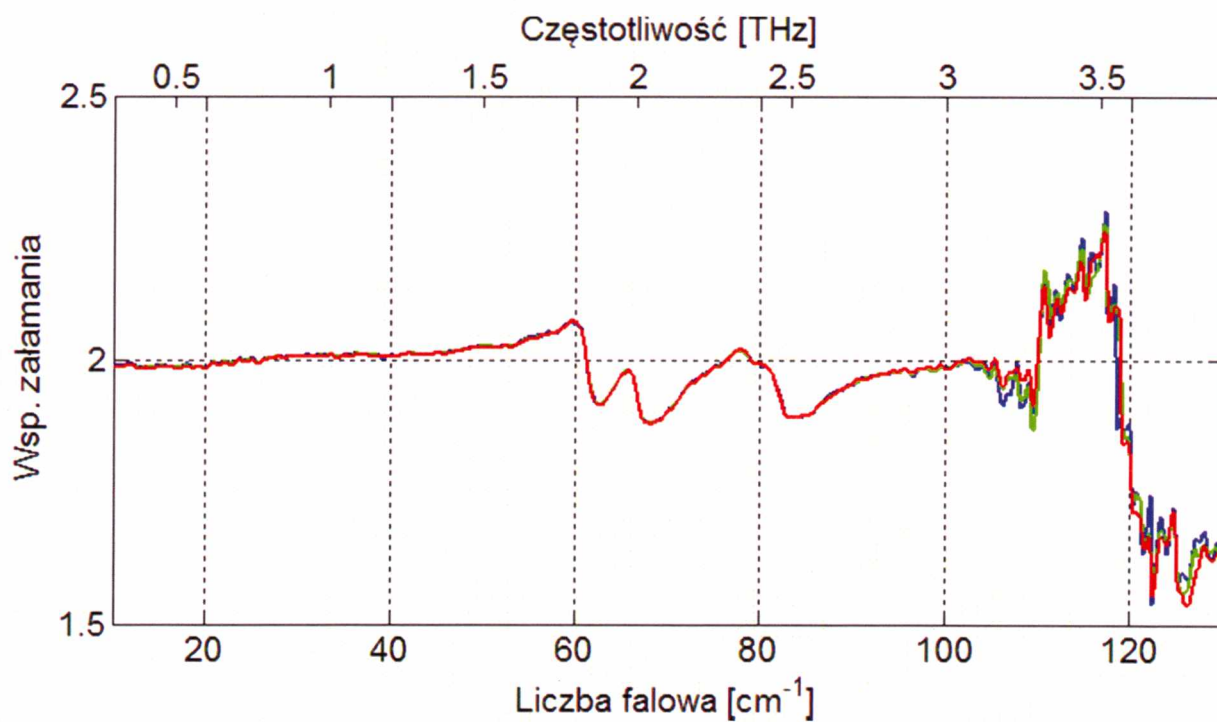
Głukoza pełni funkcję substancji wypełniającej w granulatach i tabletkach do ssania oraz dopochwowych. Stosuje się ją także jako lepiszcze w procesie granulacji na mokro.

7.1.1. Substancje pomocnicze – Glukoza, laktoza, pluronic 127.

a) Glukoza 10%

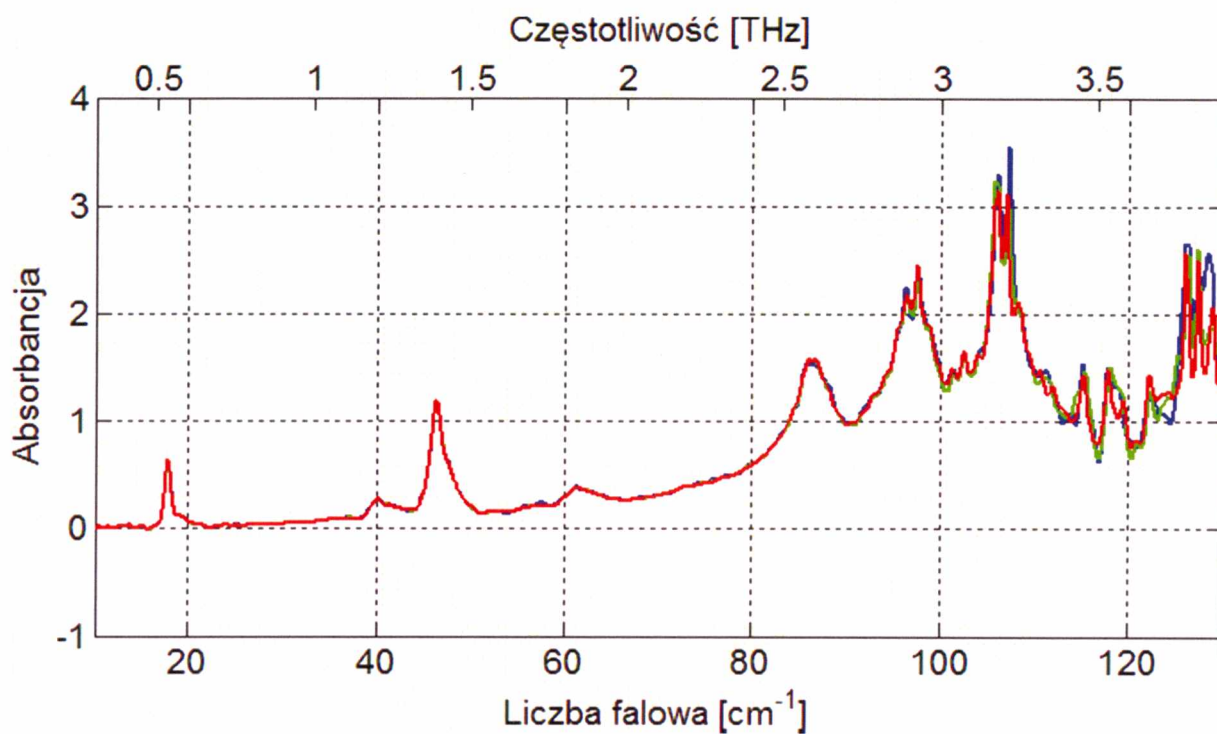


Rys. 7.1 – Współczynnik absorpcji – glukoza 10%.

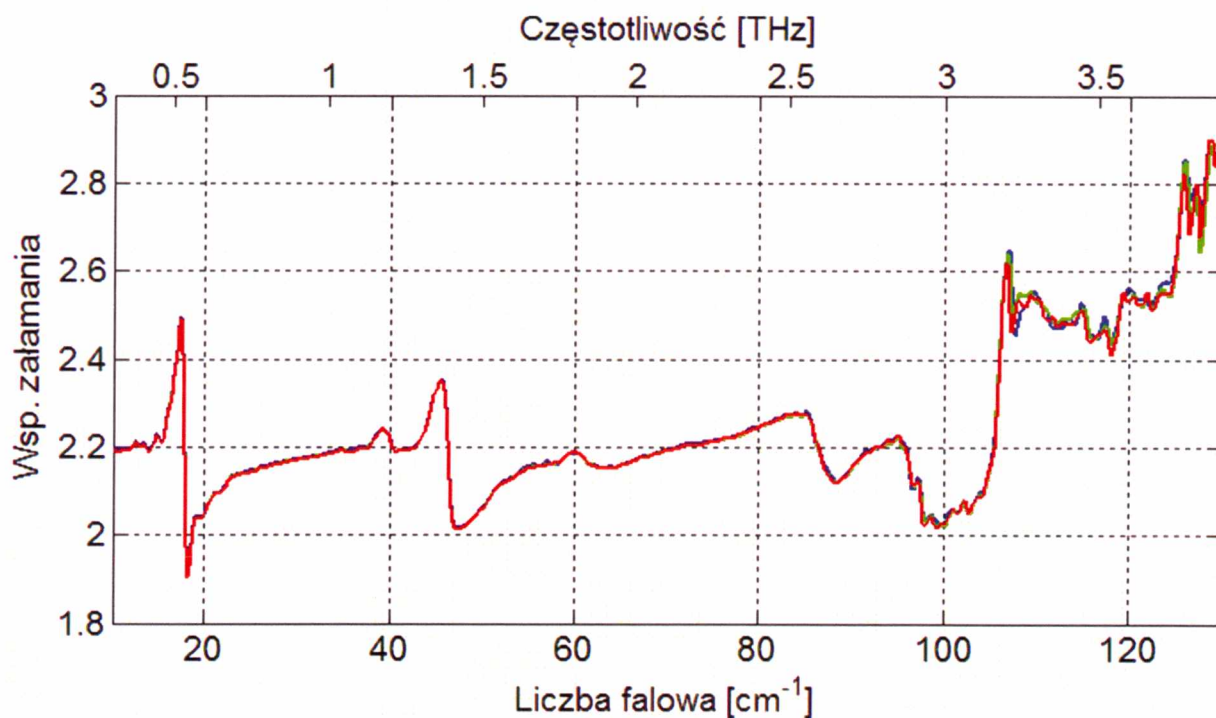


Rys. 7.2 – Współczynnik załamania – glukoza 10%.

b) Laktoza 10%

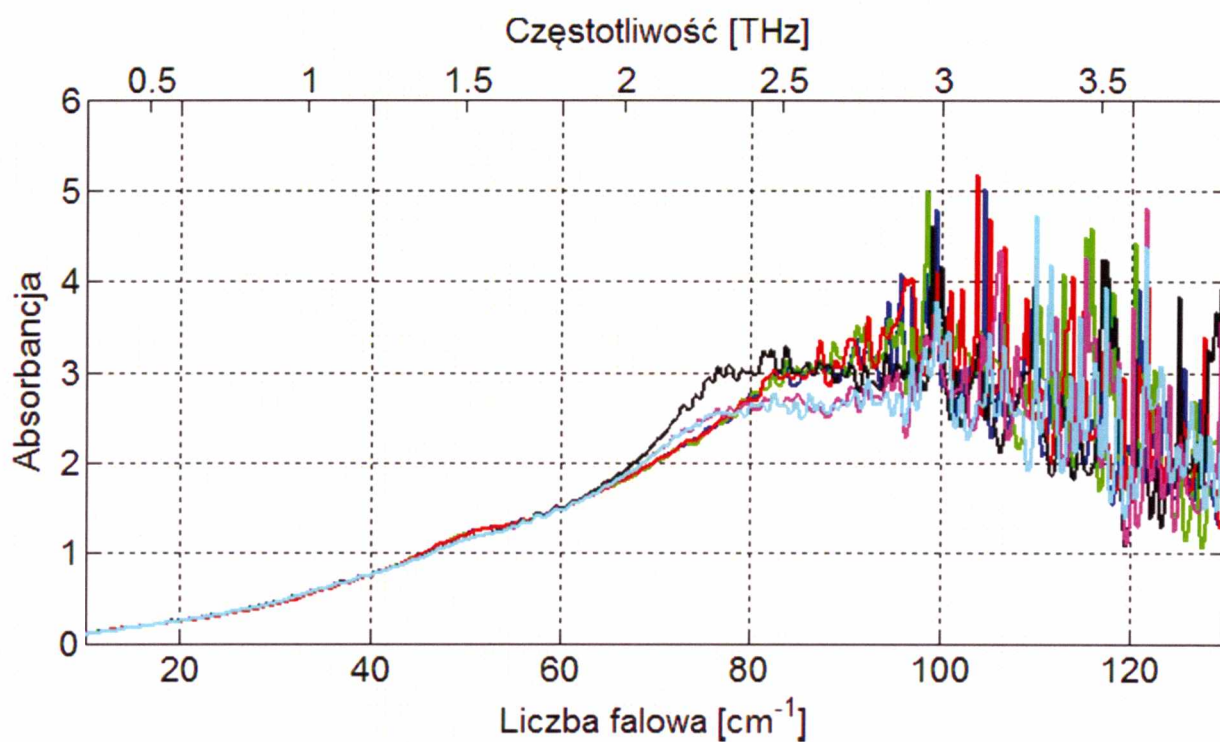


Rys. 7.3 – Współczynnik absorpcji – laktoza 10%.

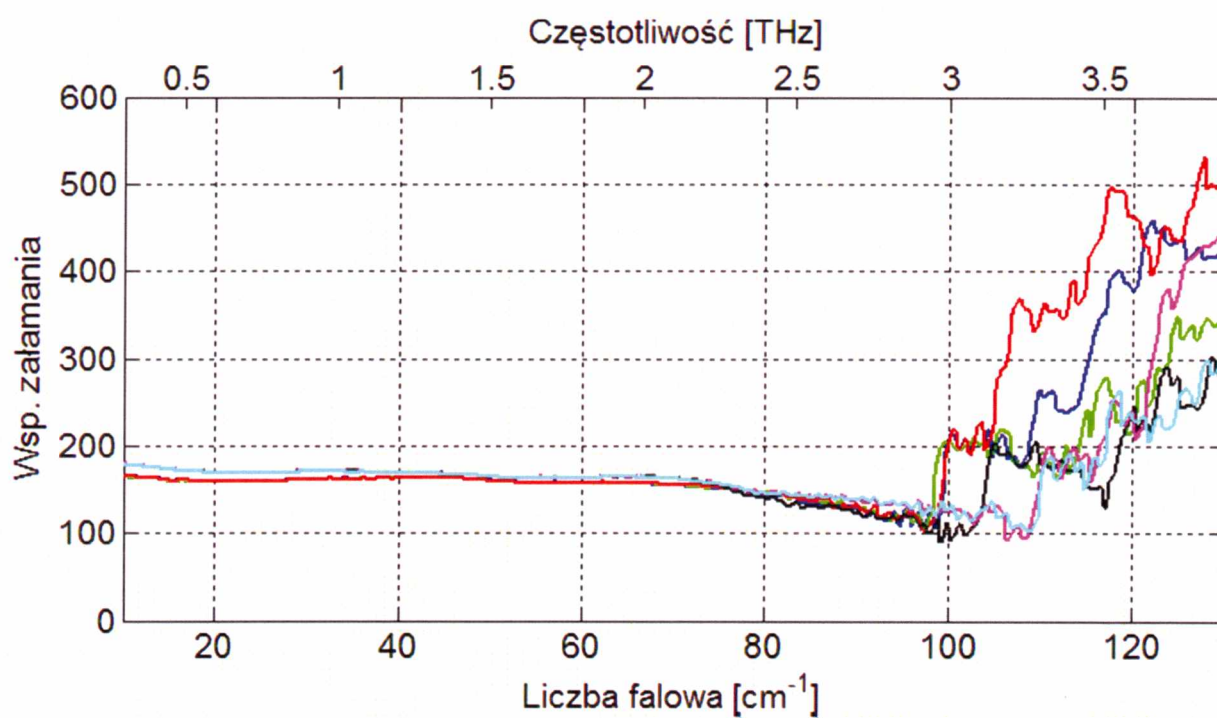


Rys. 7.4 – Współczynnik załamania – laktoza 10%.

c) Pluronic F-127.

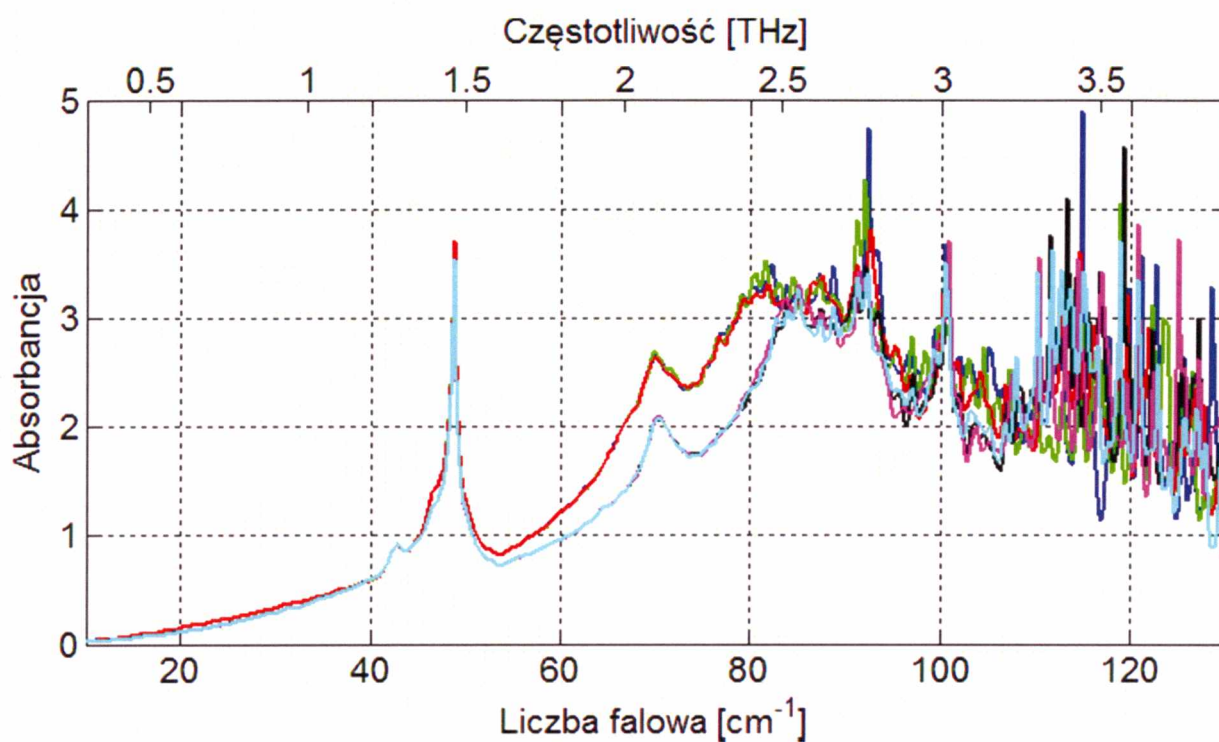


Rys. 7.5 – Współczynnik absorpcji – pluronic F-127.

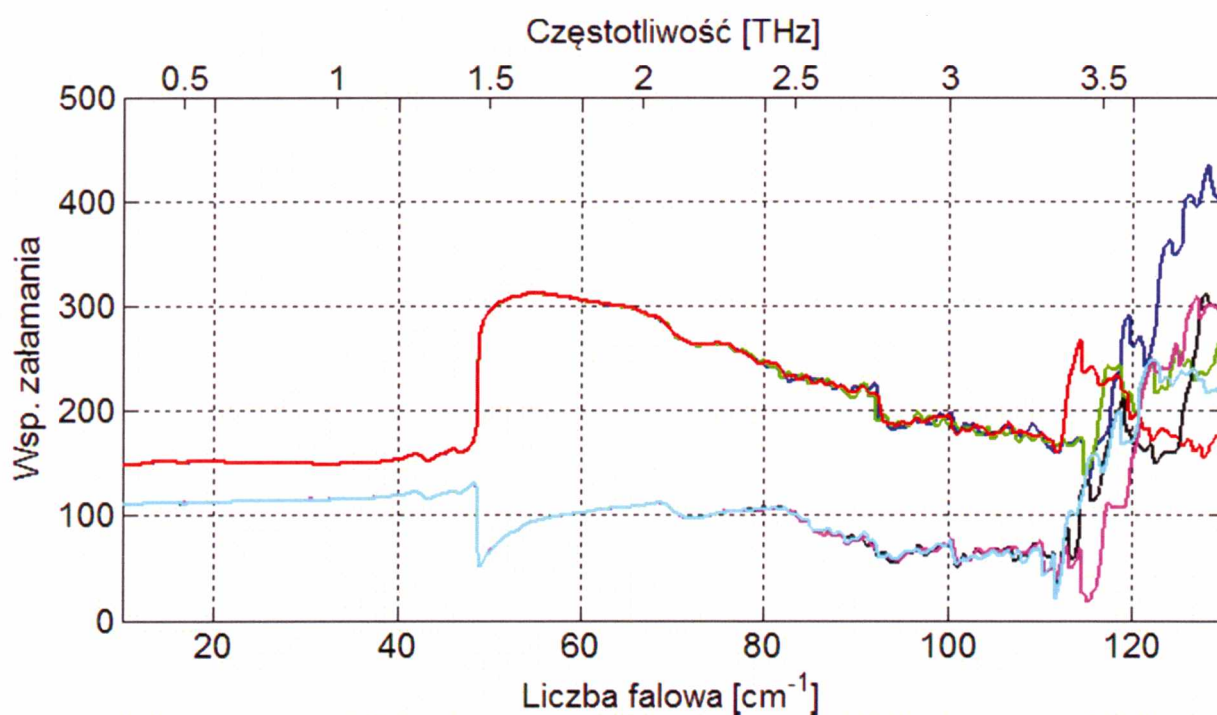


Rys. 7.6 – Współczynnik załamania – pluronic F-127.

d) glukoza uwodniona.



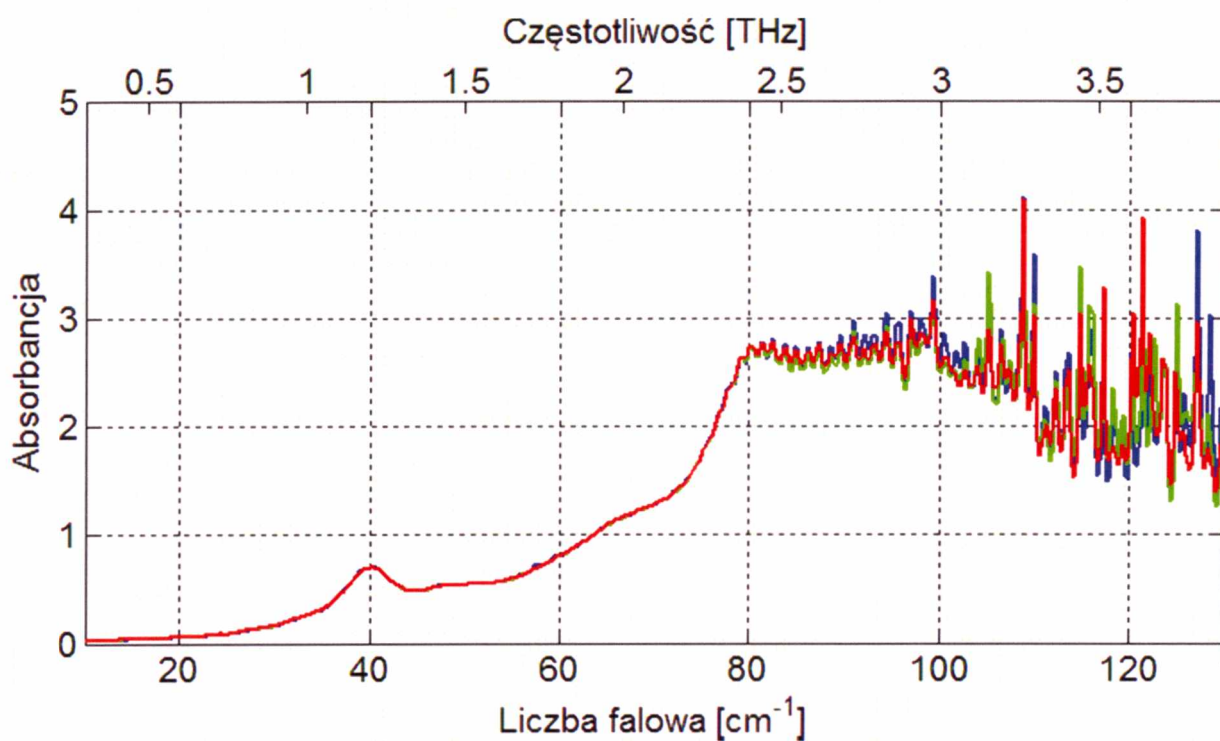
Rys. 7.7 – Współczynnik absorpcji – glukoza.



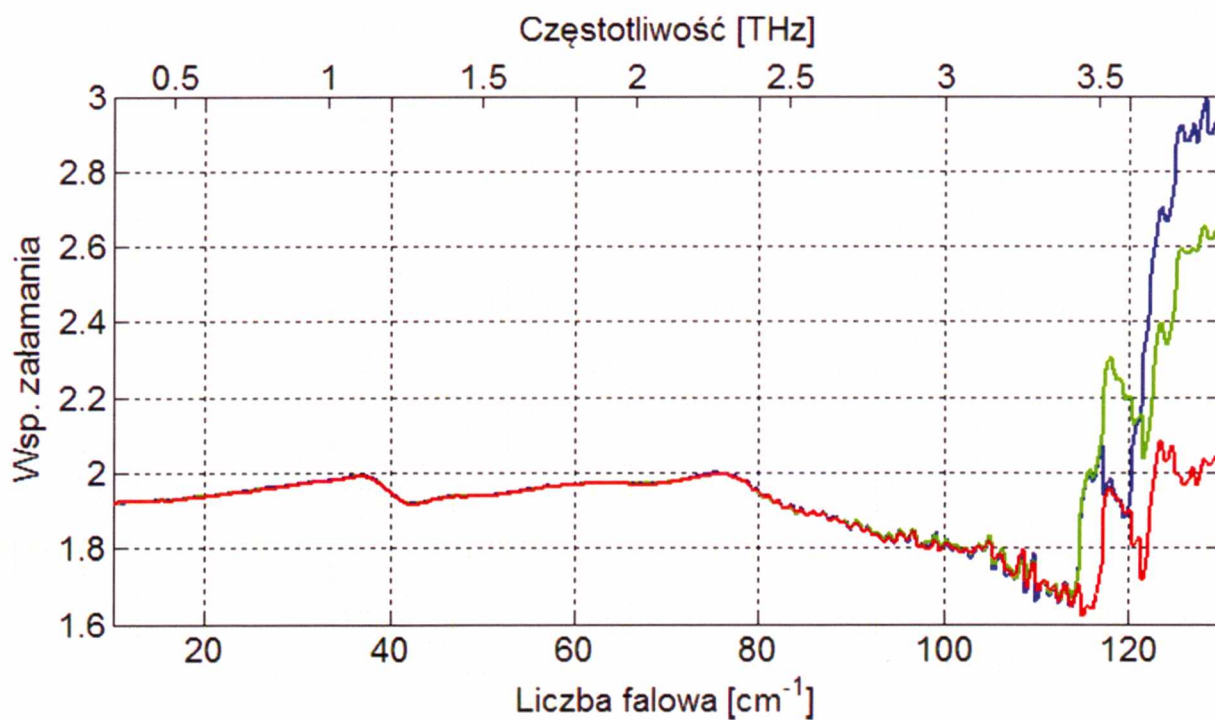
Rys. 7.8 – Współczynnik załamania – glukoza.

7.1.2. Substancje aktywne – Ranitydyna, Famotydyna, Fenofibrat, kwas acetylosalicylowy – Apiryna, Lowastatyna, Ketokonazol.

a) Ranitydyna 10%

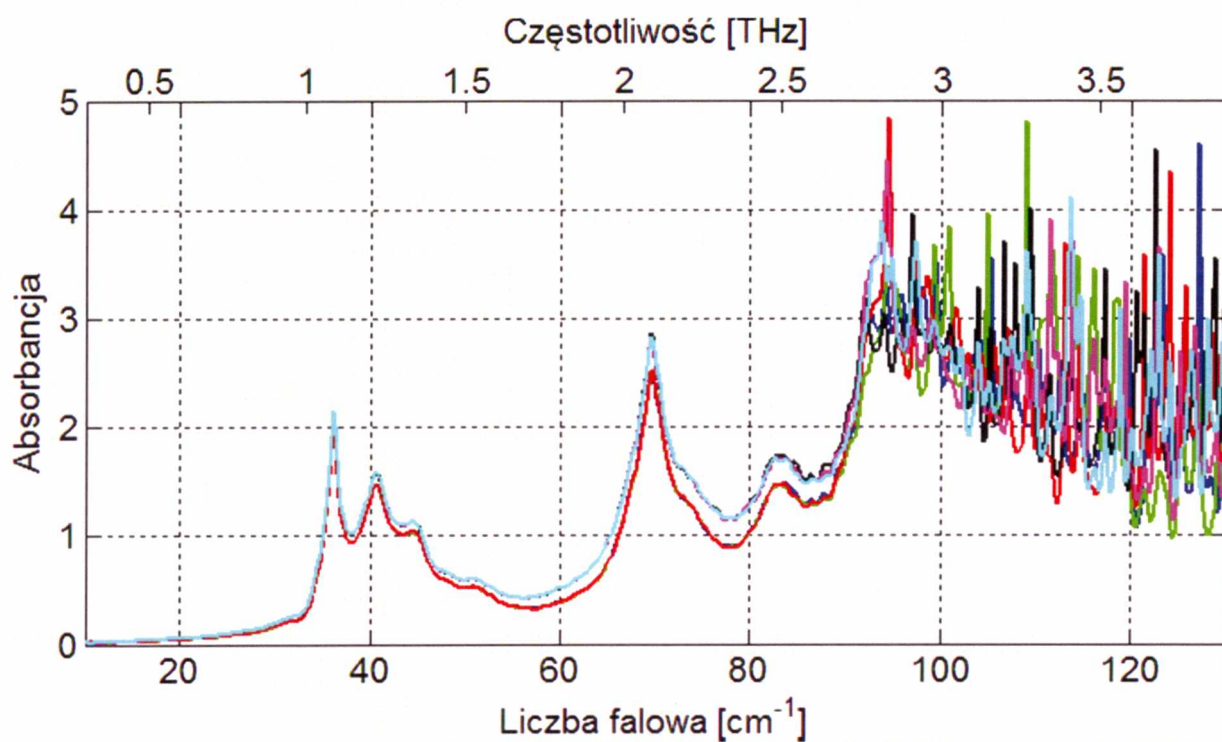


Rys. 7.9 – Współczynnik absorpcji – ranitydyna 10%.

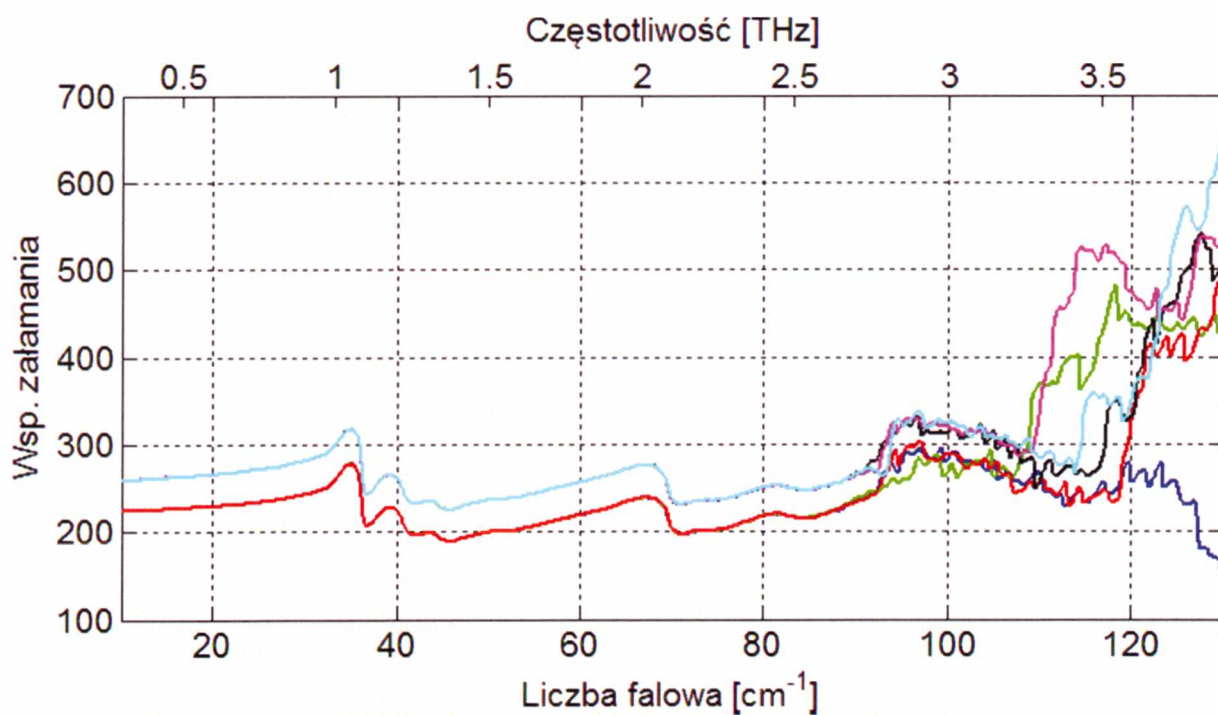


Rys. 7.10 – Współczynnik załamania – ranitydyna 10%.

b) Famotydyna

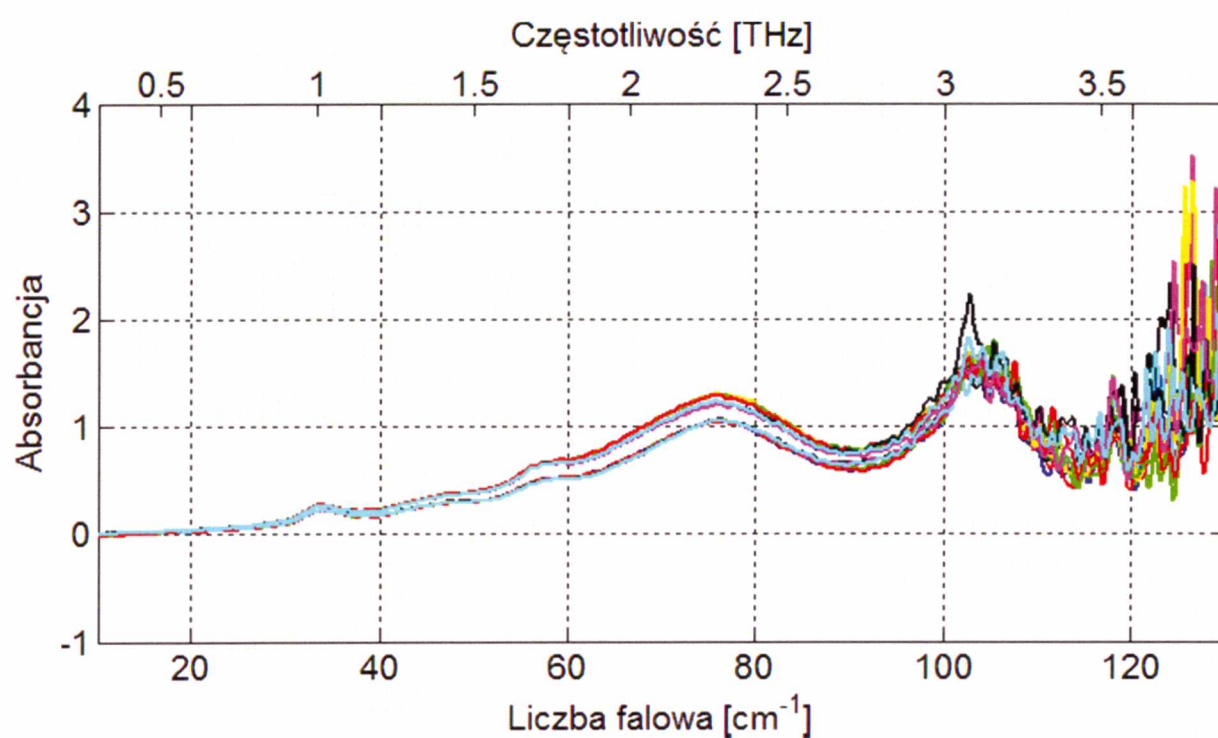


Rys. 7.11 – Współczynnik absorpcji – famotydyna.

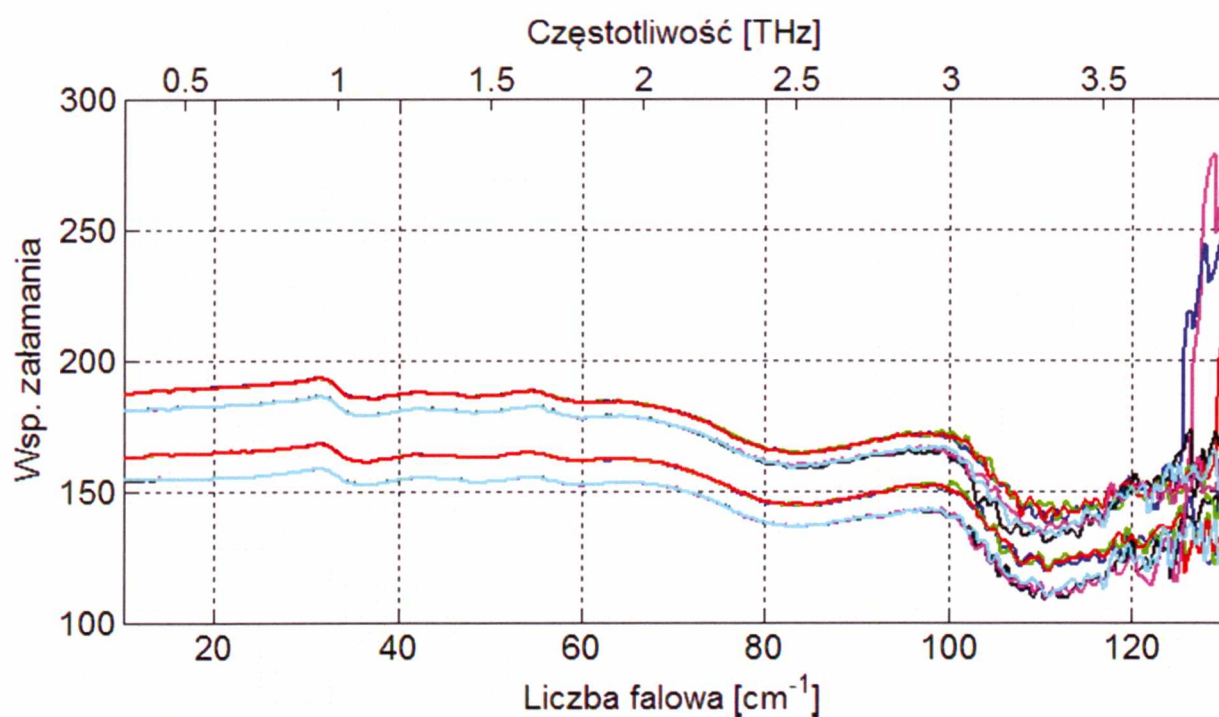


Rys. 7.12 – Współczynnik załamania – famotydyna.

c) Fenofibrat

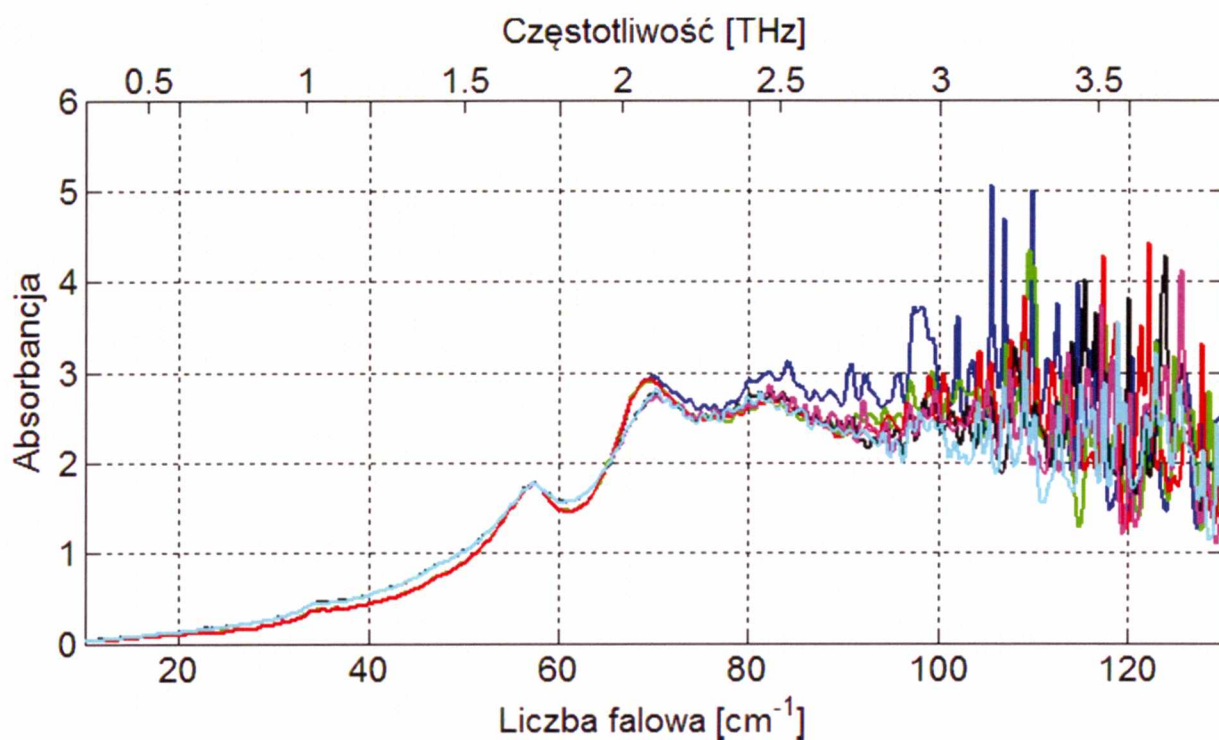


Rys. 7.13 – Współczynnik absorpcji – fenofibrat.

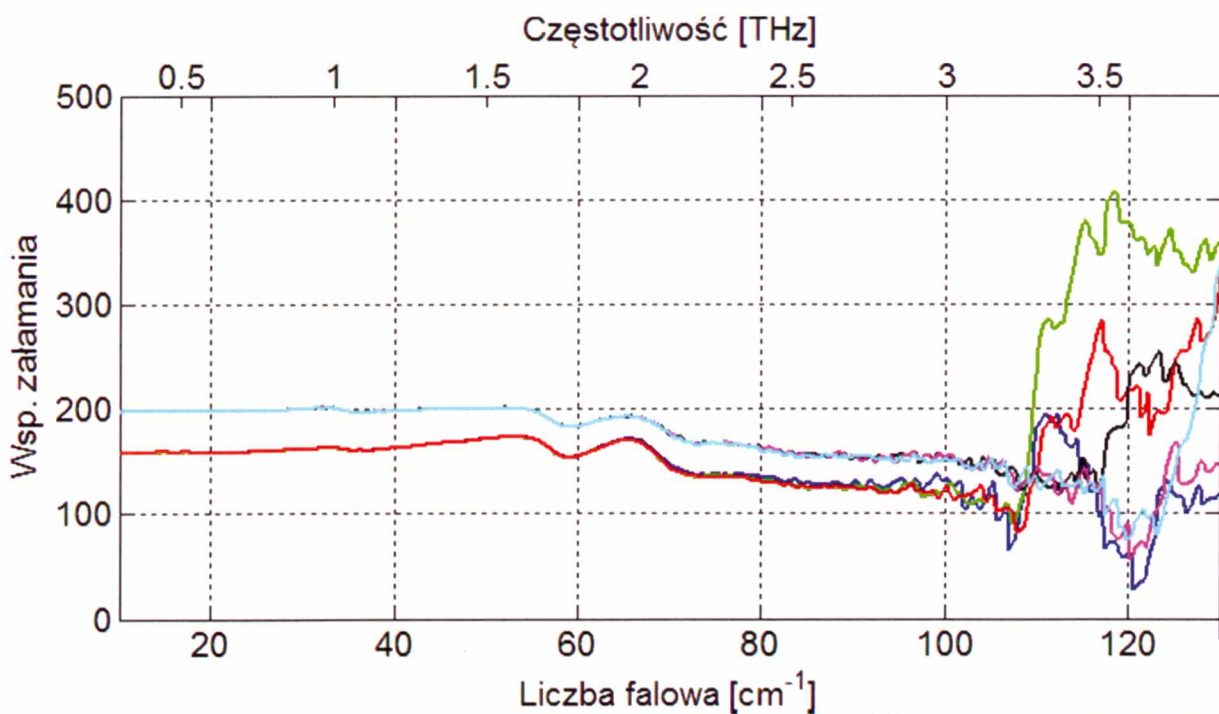


Rys. 7.14 – Współczynnik załamania – fenofibrat.

d) Kwas acetylosalicylowy – aspiryna.

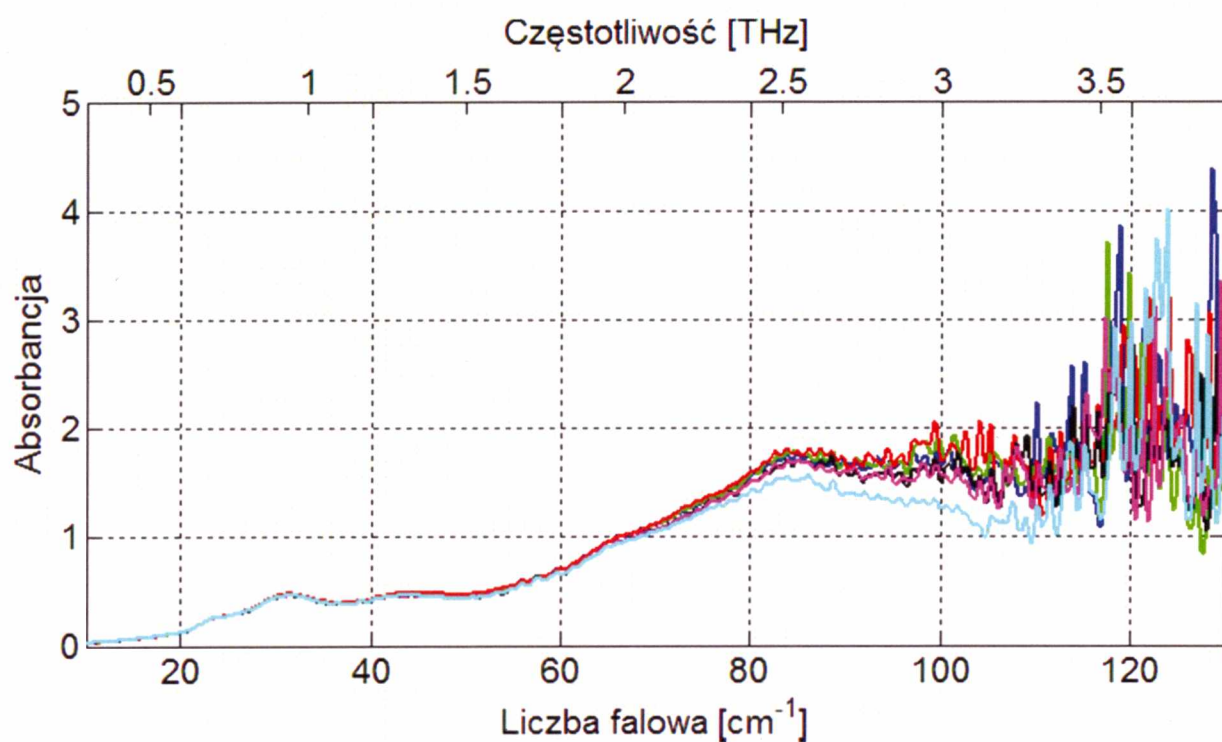


Rys. 7.15 – Współczynnik absorpcji – aspiryna.

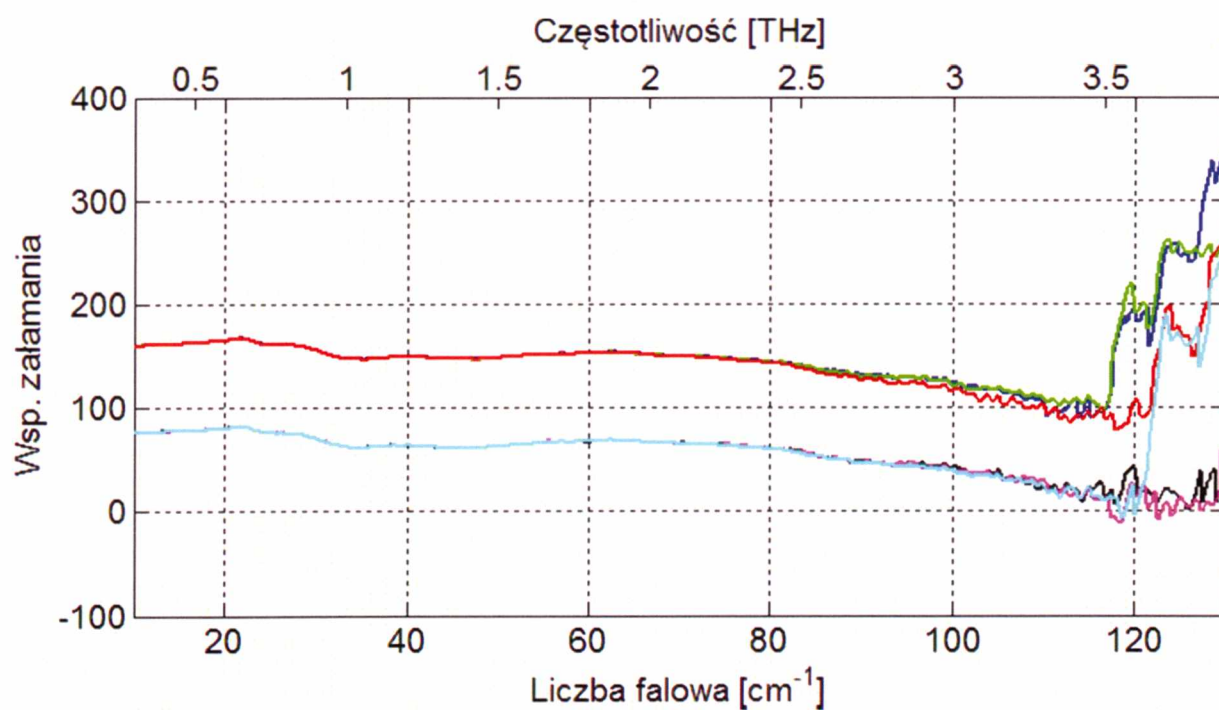


Rys. 7.16 – Współczynnik załamania – aspiryna.

e) Lowastatyna.

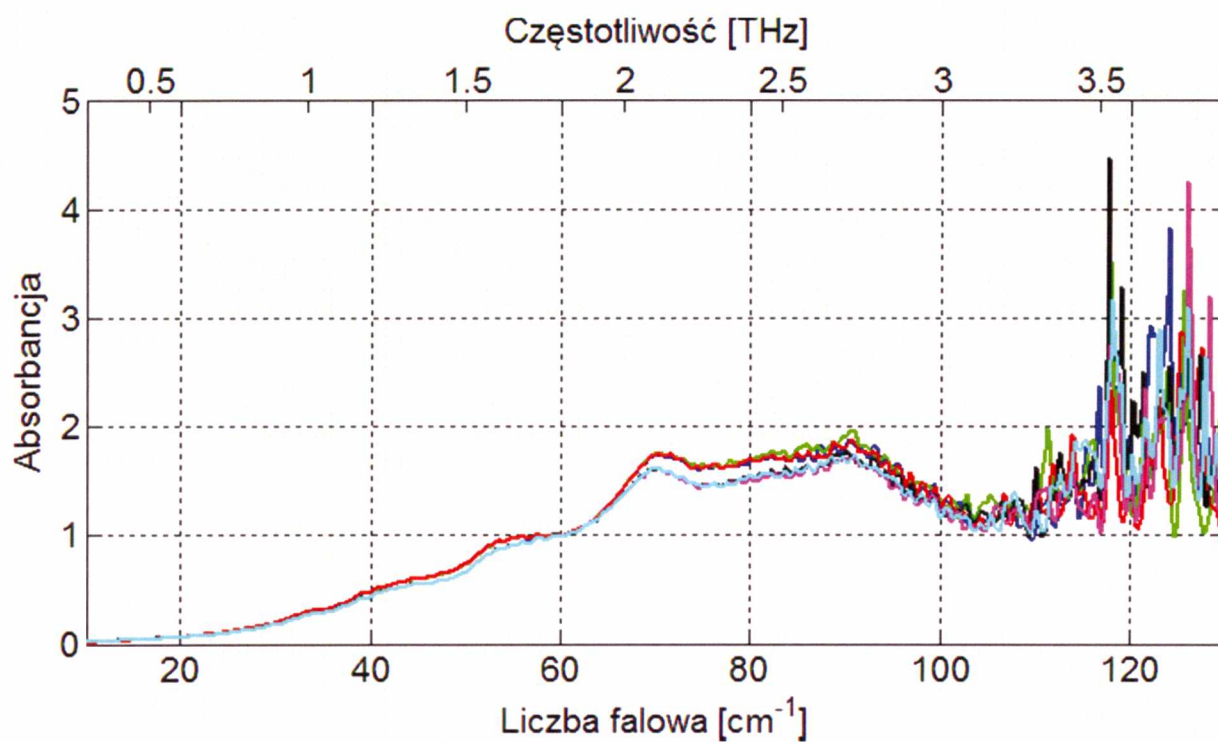


Rys. 7.17 – Współczynnik absorpcji – lowastatyna.

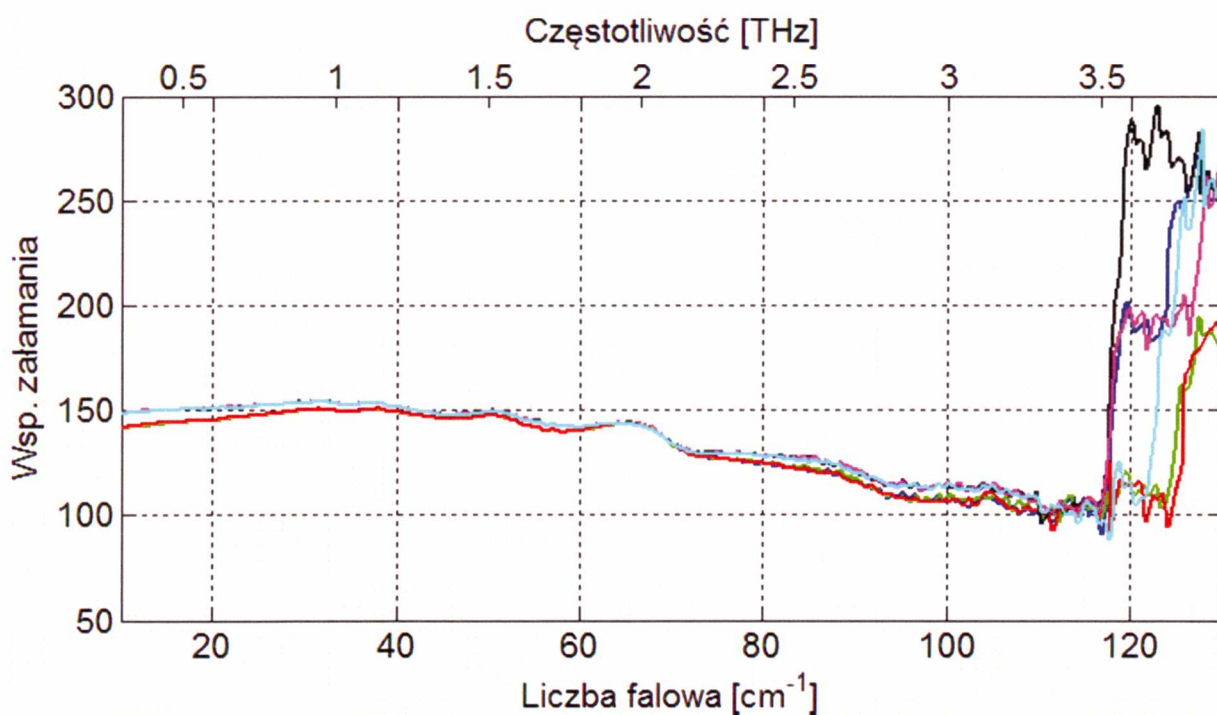


Rys. 7.18 – Współczynnik załamania – lowastatyna.

f) Ketokonazol.

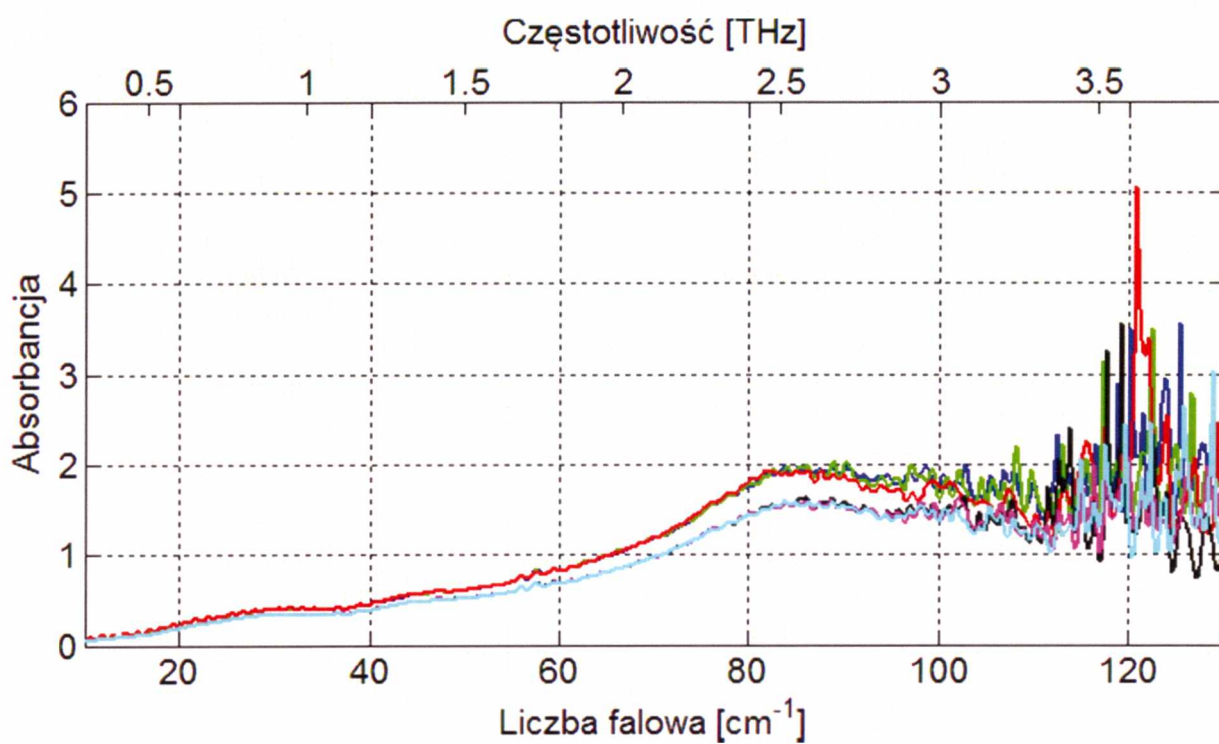


Rys. 7.19 – Współczynnik absorpcji – ketokonazol.

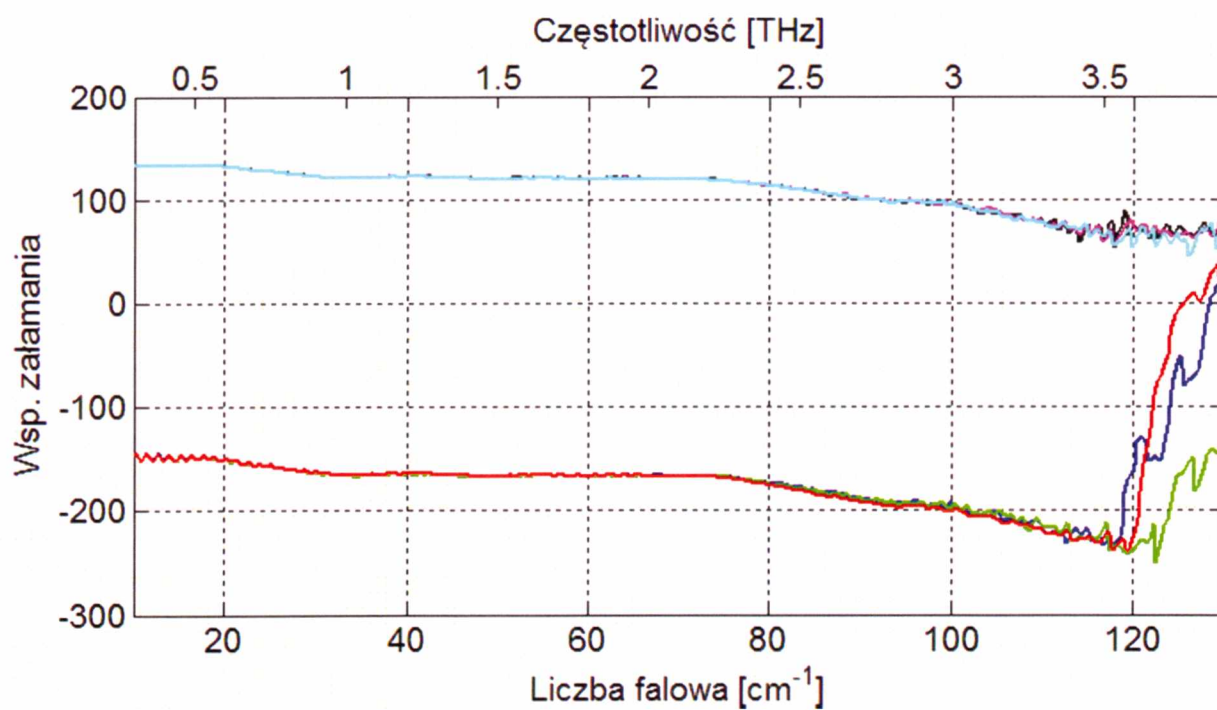


Rys. 7.20 – Współczynnik załamania – ketokonazol.

g) simwastatyna.



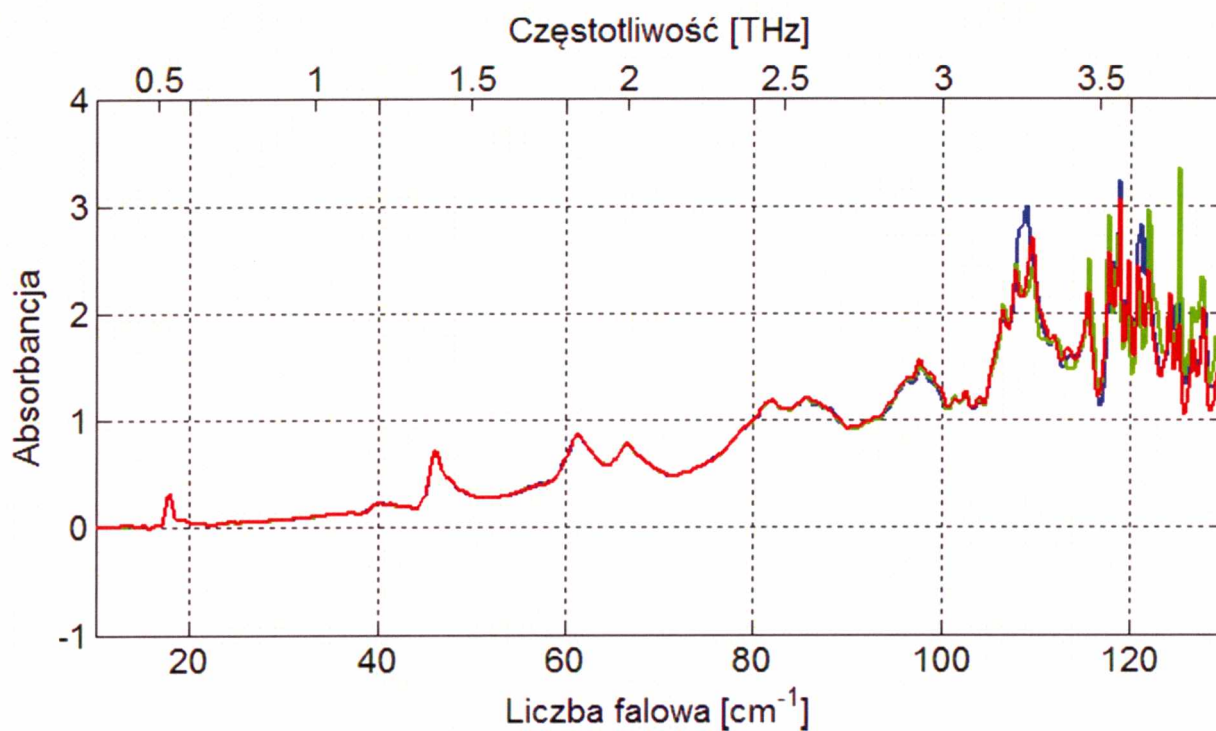
Rys. 7.21 – Współczynnik absorpcji – simwastatyna.



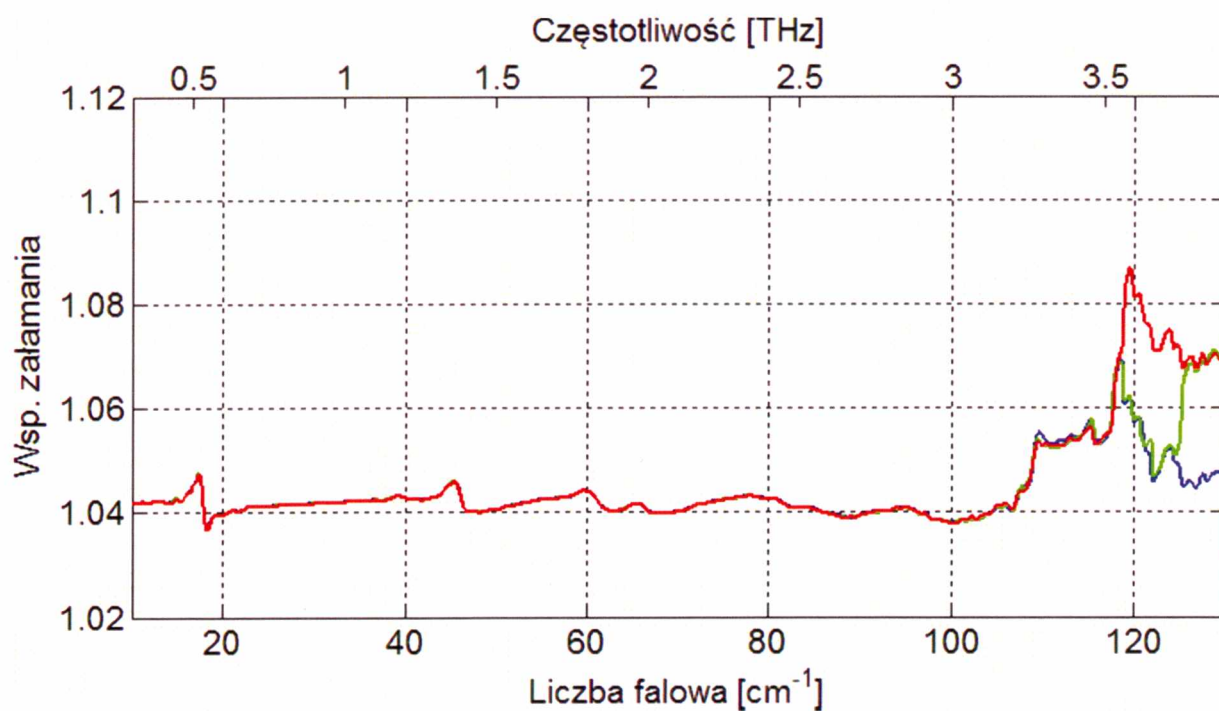
Rys. 7.22 – Współczynnik załamania – simwastatyna.

7.1.3. Mieszaniny.

a) Glukoza 5%, laktoza 5%

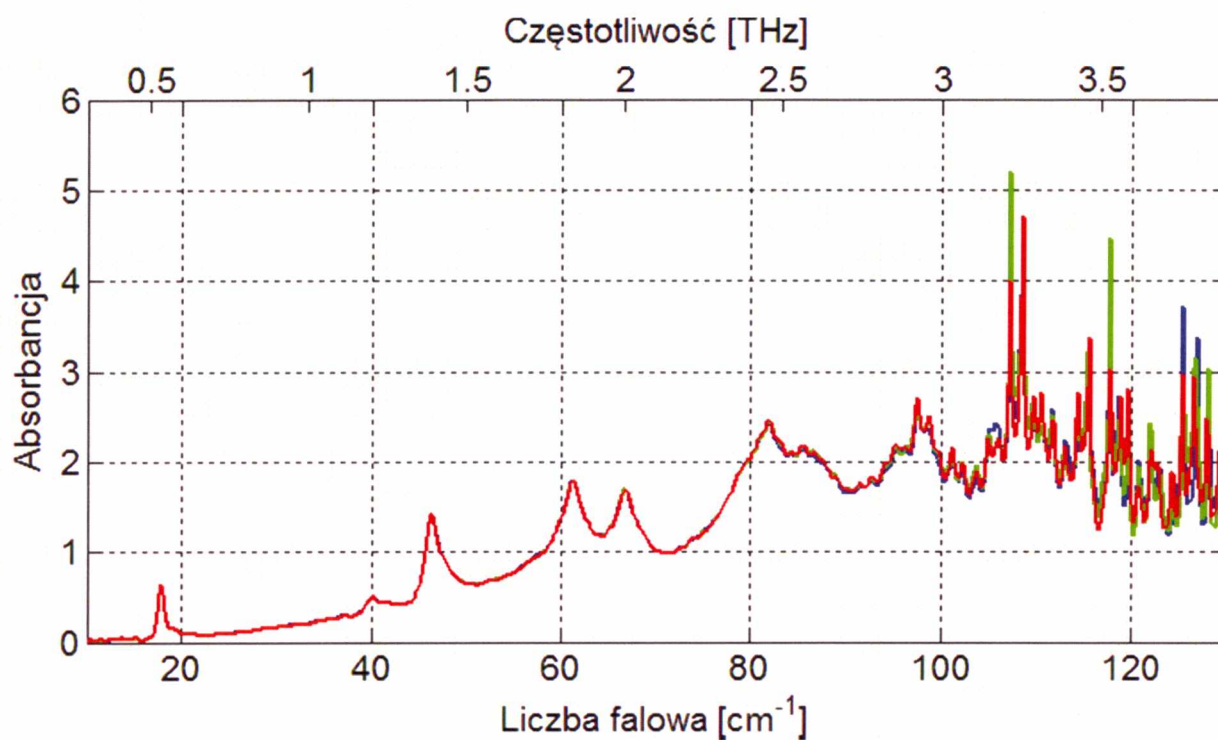


Rys. 7.23 – Współczynnik absorpcji – glukoza 5%., laktoza 5%.

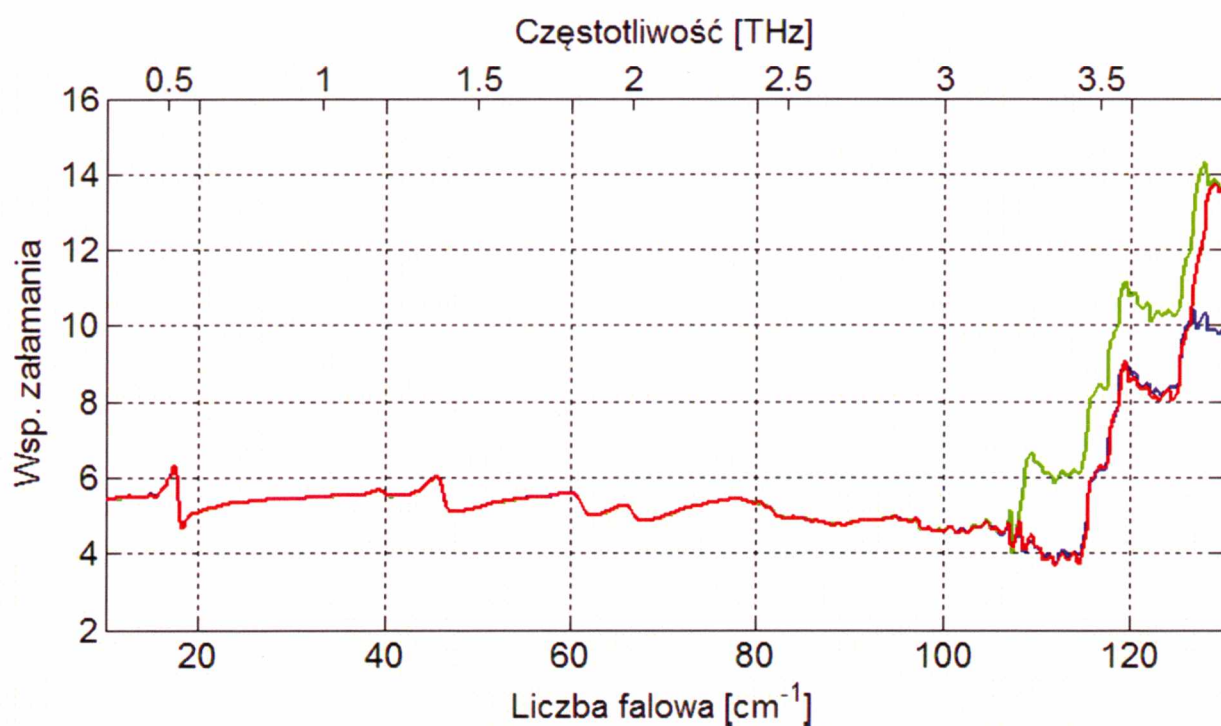


Rys. 7.24 – Współczynnik załamania – glukoza 5%., laktoza 5%.

b) Glukoza 10%, laktoza 10%

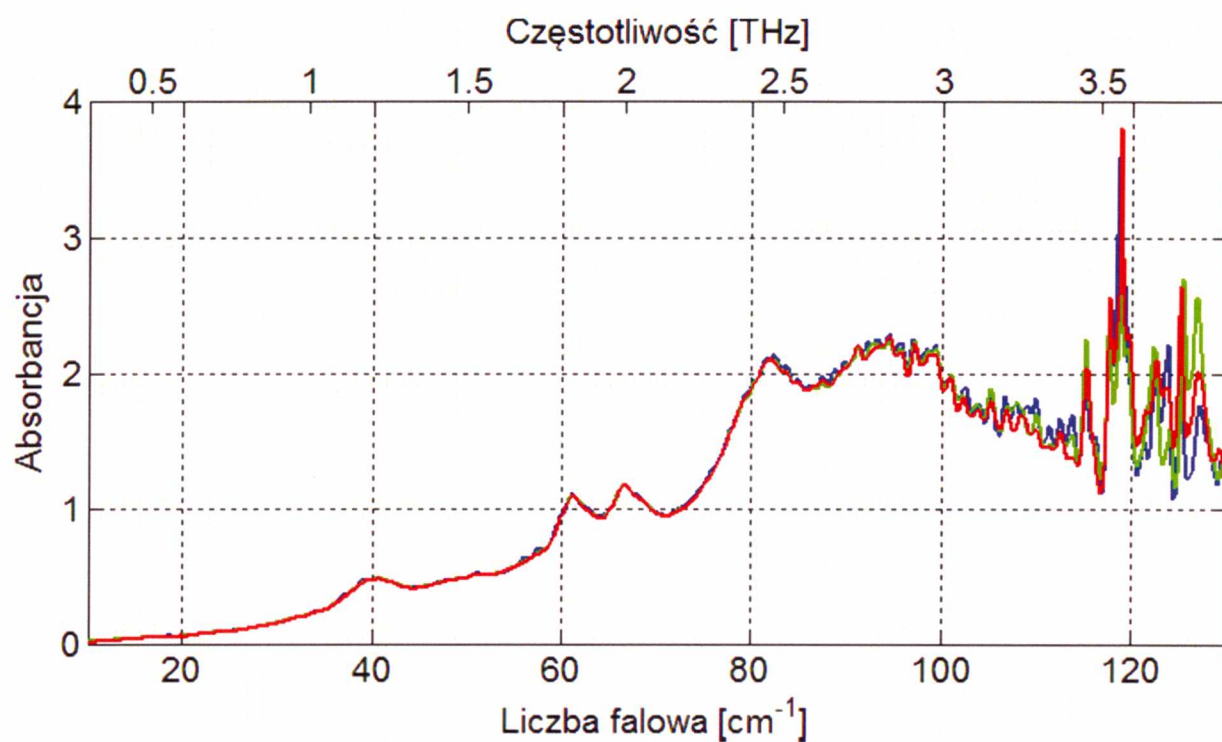


Rys. 7.25 – Współczynnik absorpcji – glukoza 10%., laktoza 10%.

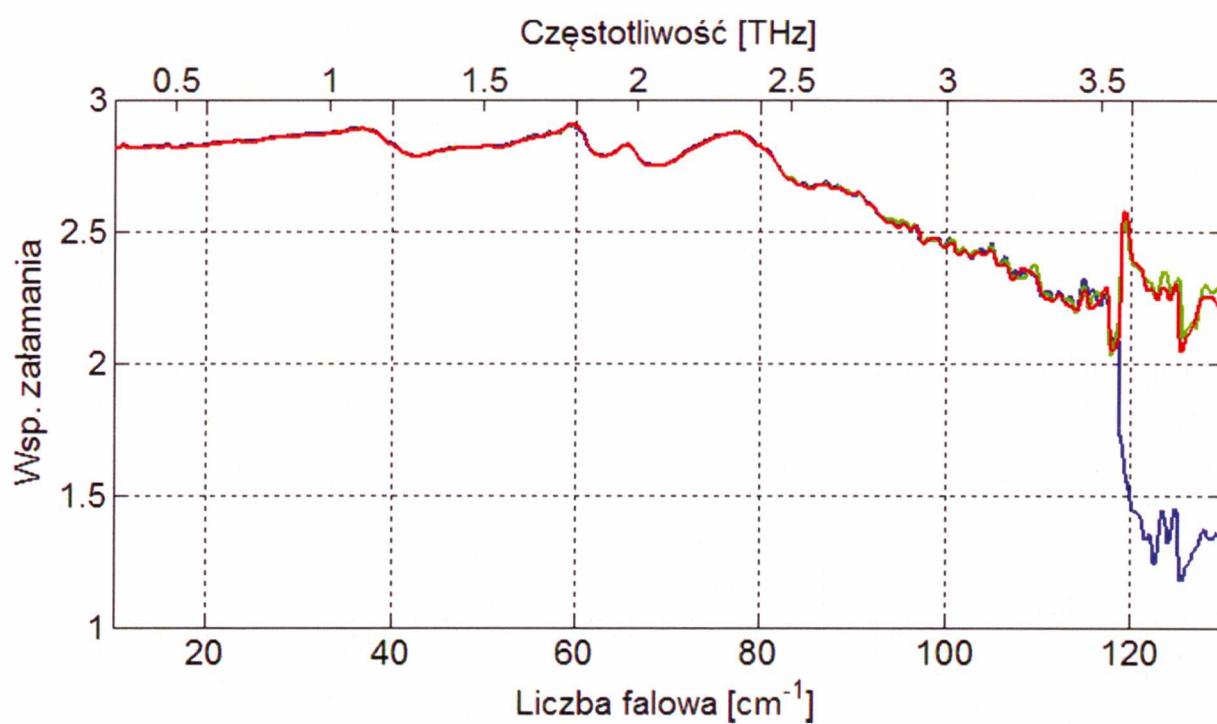


Rys. 7.26 – Współczynnik załamania – glukoza 10%., laktoza 10%.

c) Glukoza 5%, ranitydyna 5%

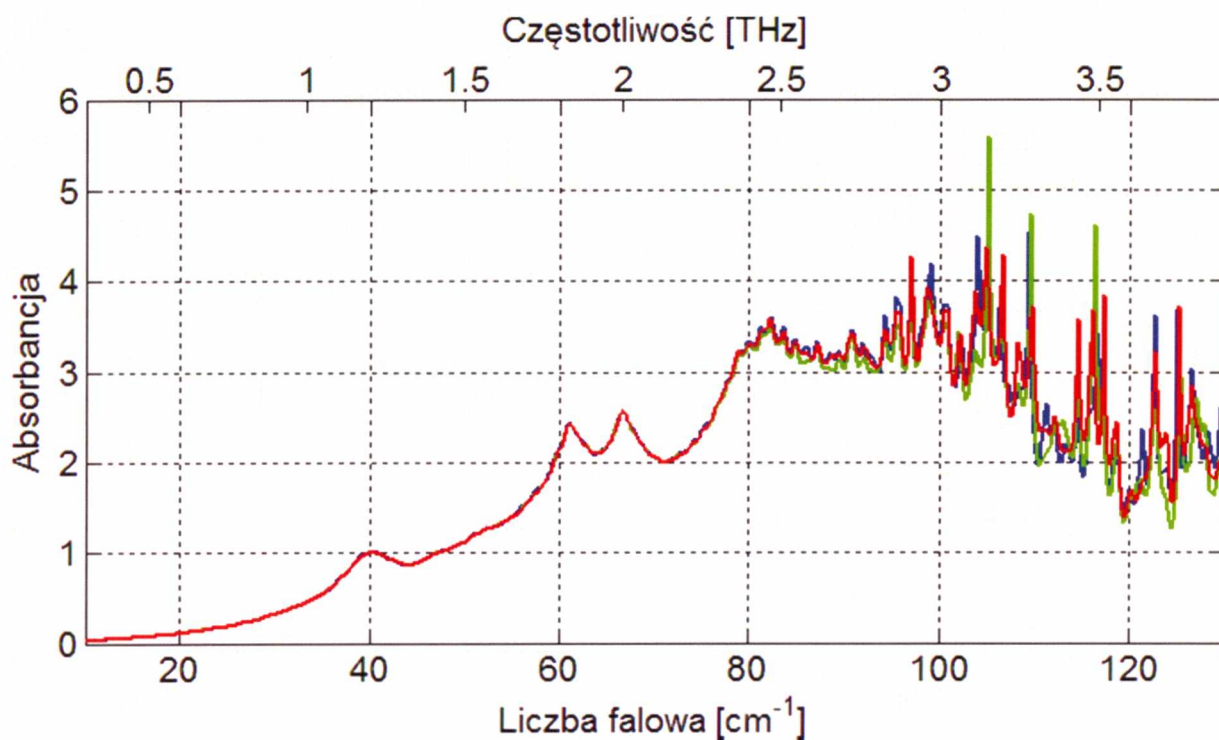


Rys. 7.27 – Współczynnik absorpcji – glukoza 5%., ranitydyna 5%.

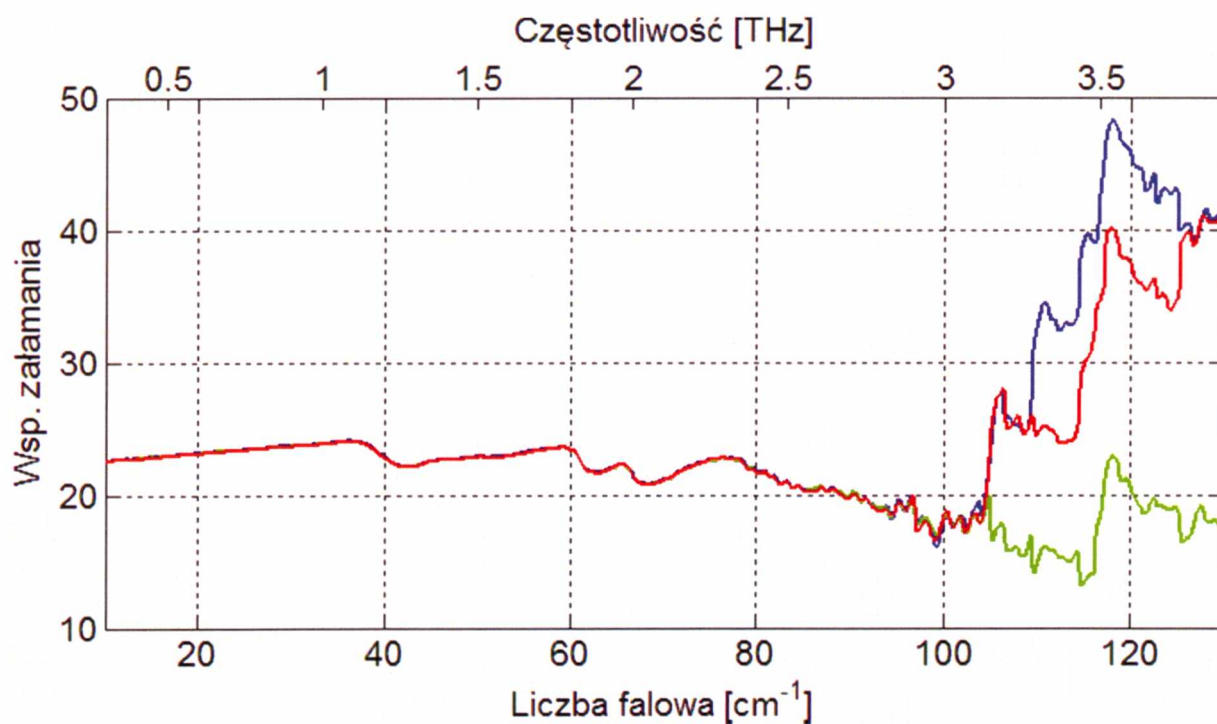


Rys. 7.28 – Współczynnik załamania – glukoza 5%., ranitydyna 5%.

d) Glukoza 10%, ranitydyna 10%

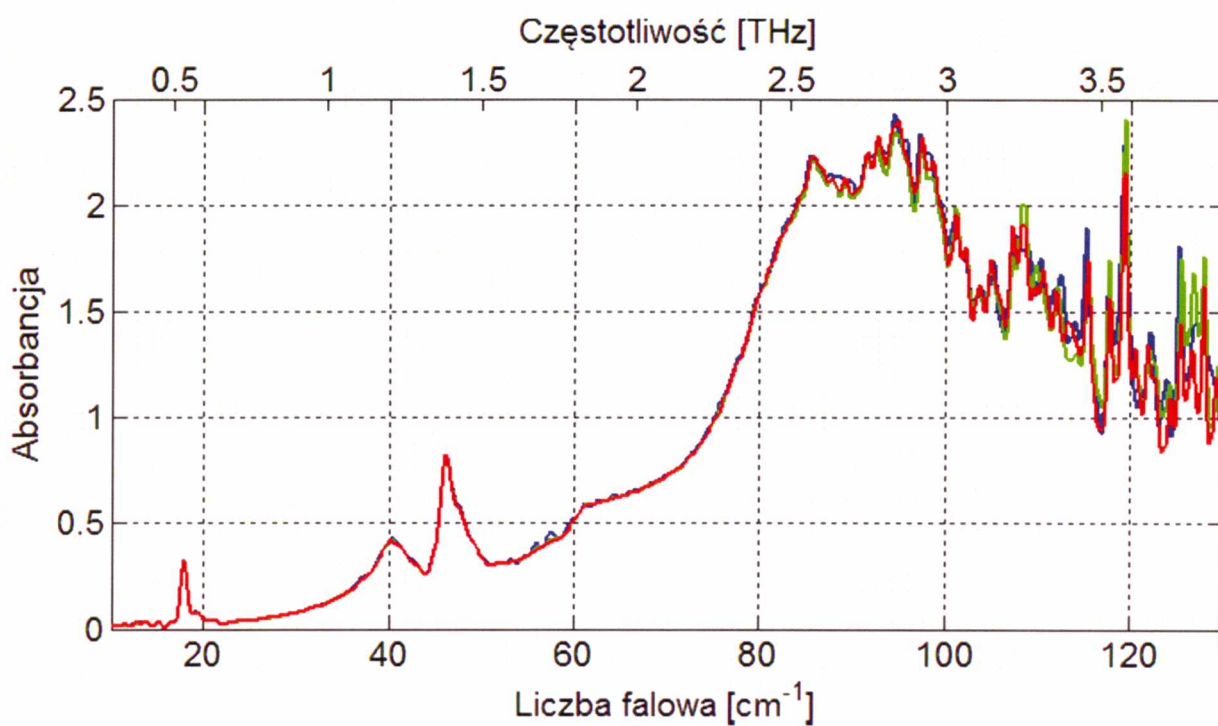


Rys. 7.29 – Współczynnik absorpcji – glukoza 10%., ranitydyna 10%.

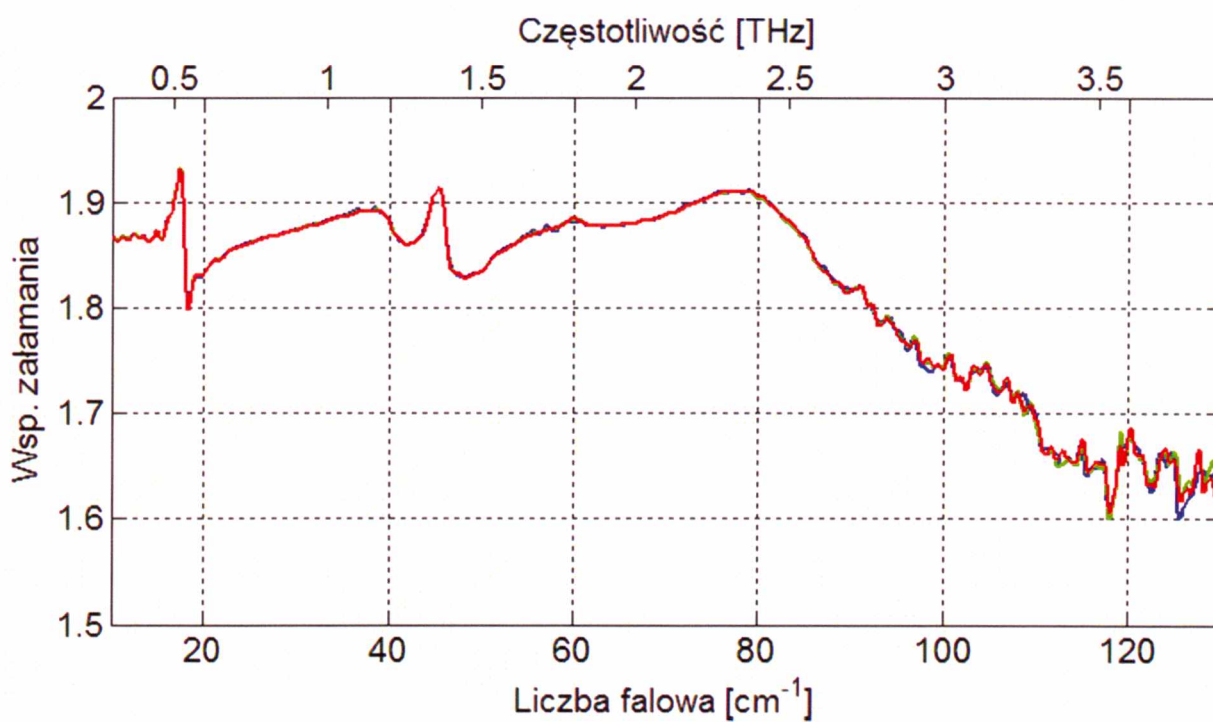


Rys. 7.30 – Współczynnik załamania – glukoza 10%., ranitydyna 10%.

e) Laktoza 5%, ranitydyna 5%

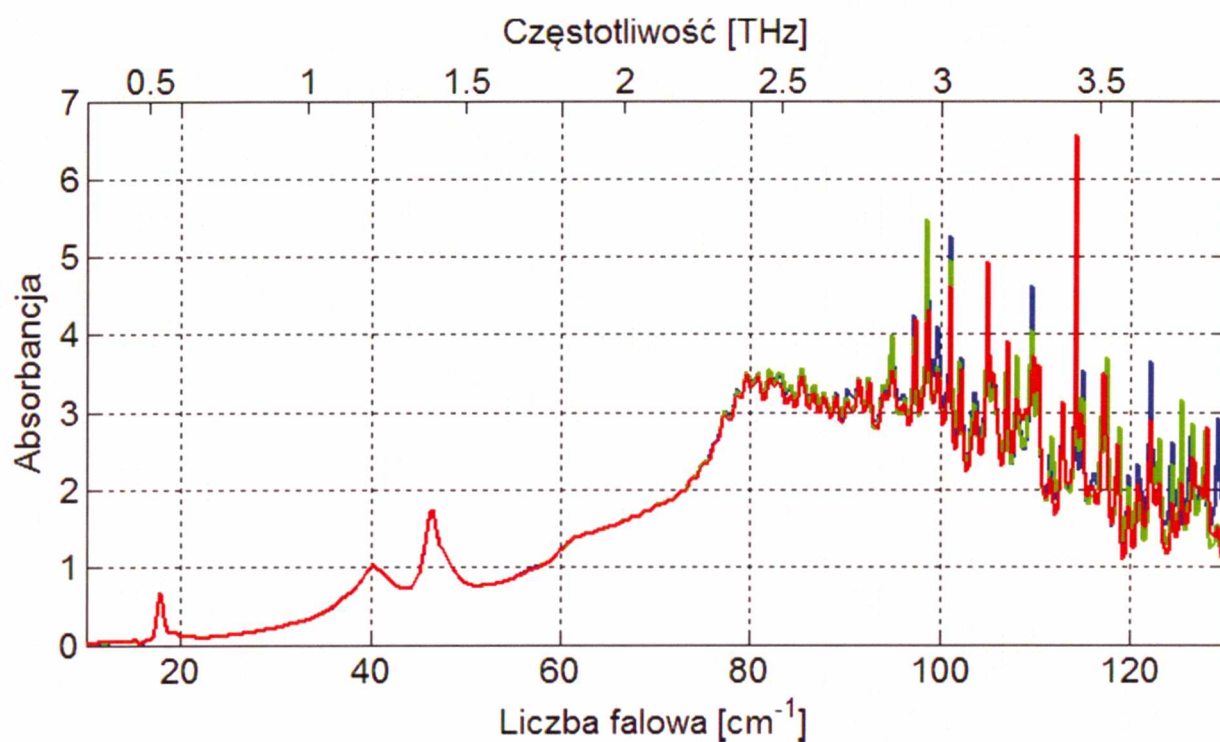


Rys. 7.31 – Współczynnik absorpcji – laktoza 5%., ranitydyna 5%.

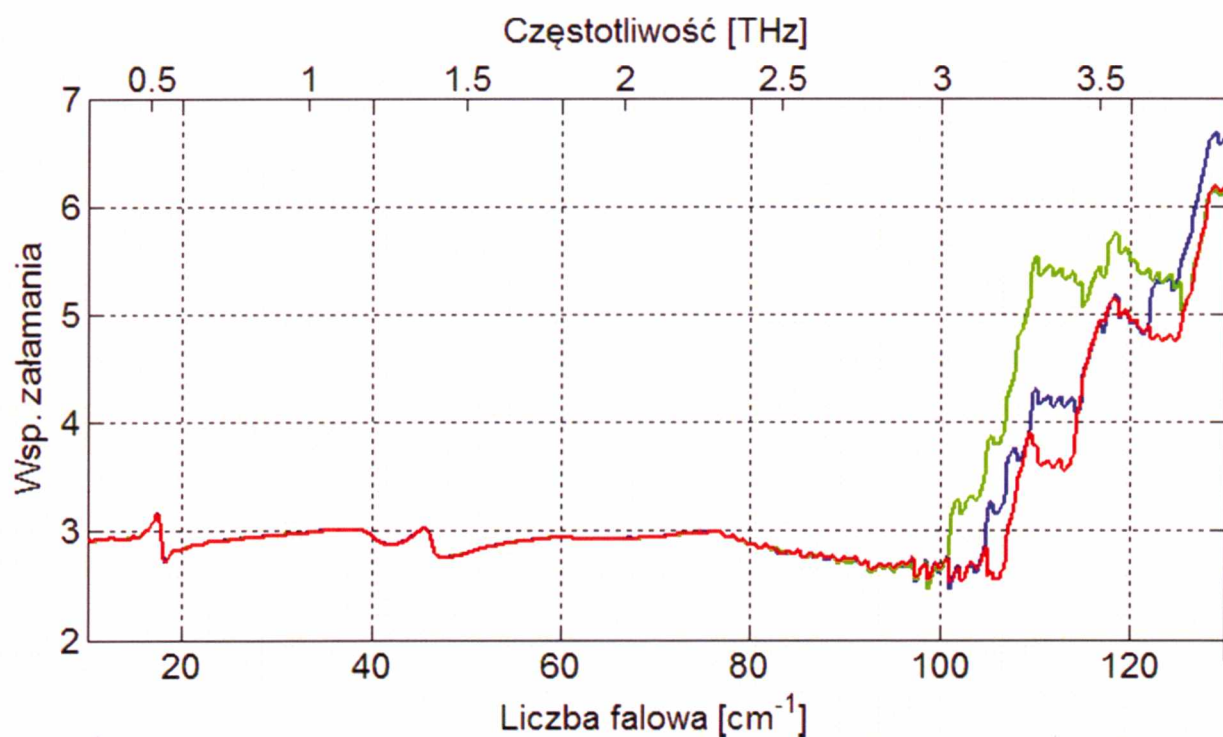


Rys. 7.32 – Współczynnik załamania – laktoza 5%., ranitydyna 5%.

f) Laktoza 10%, ranitydyna 10%

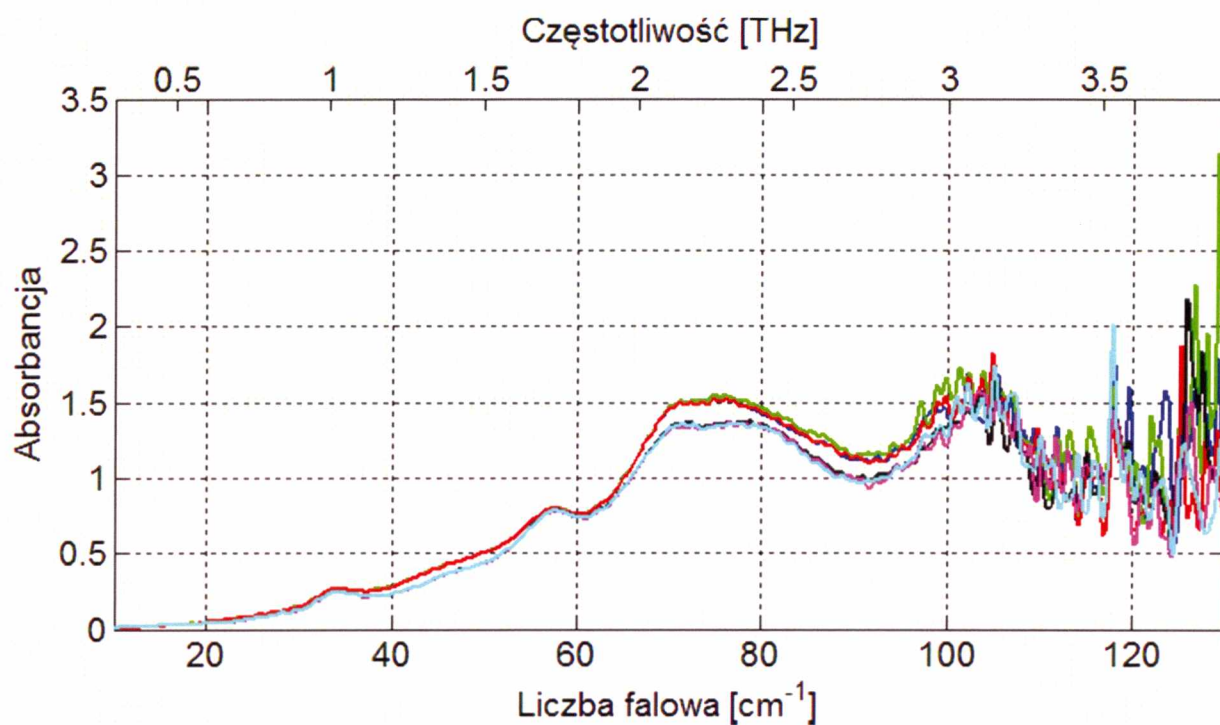


Rys. 7.33 – Współczynnik absorpcji – laktoza 10%., ranitydyna 10%.

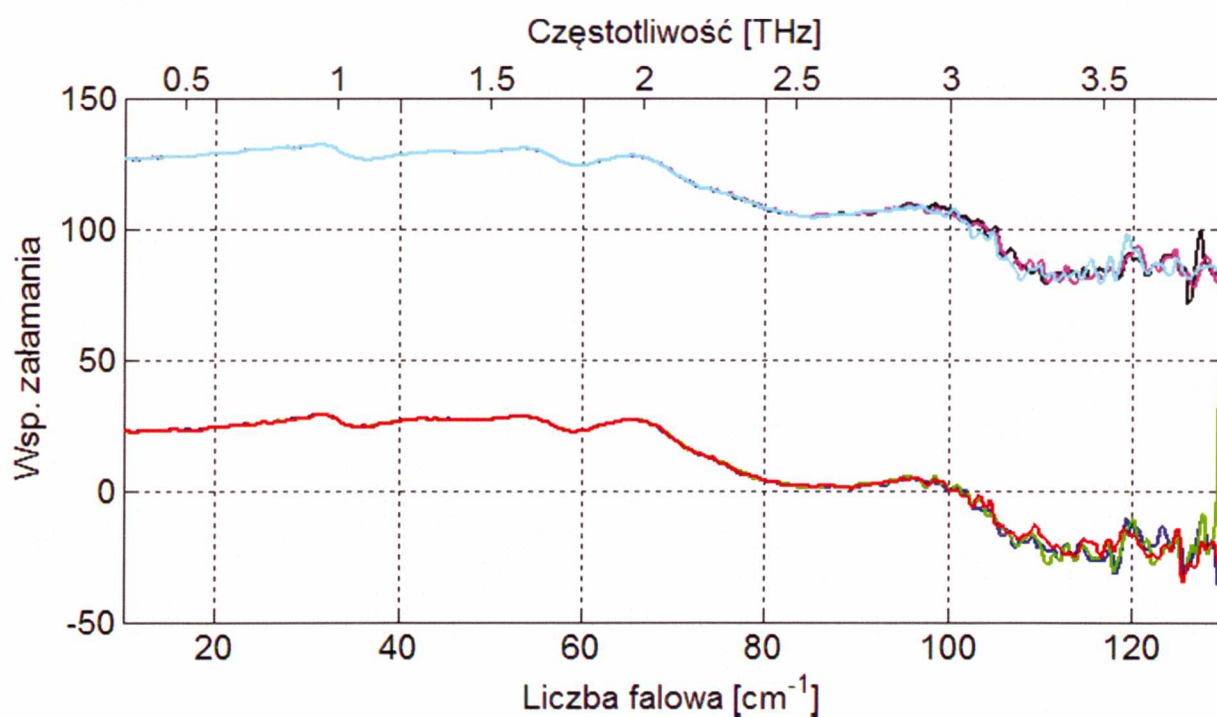


Rys. 7.34 – Współczynnik załamania – laktoza 10%., ranitydyna 10%.

g) Fenofibrat, aspiryna (0,56).

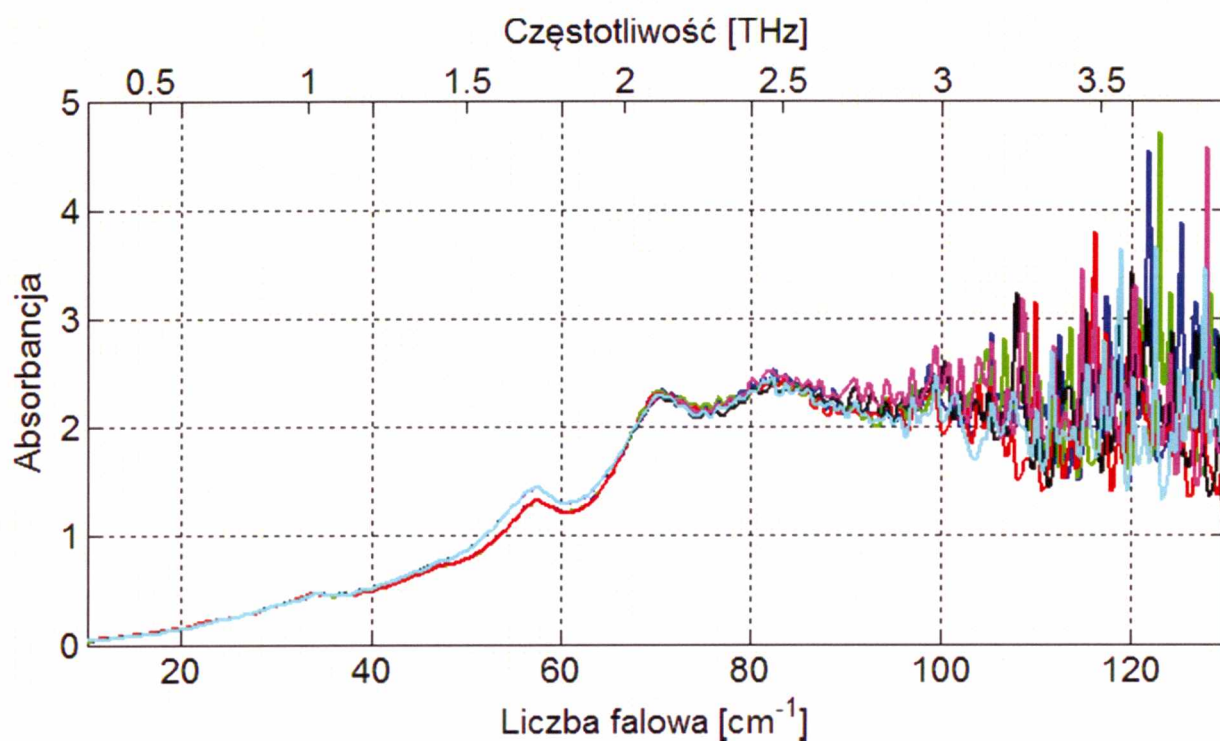


Rys. 7.35 – Współczynnik absorpcji – fenofibrat, aspiryna (0,56).

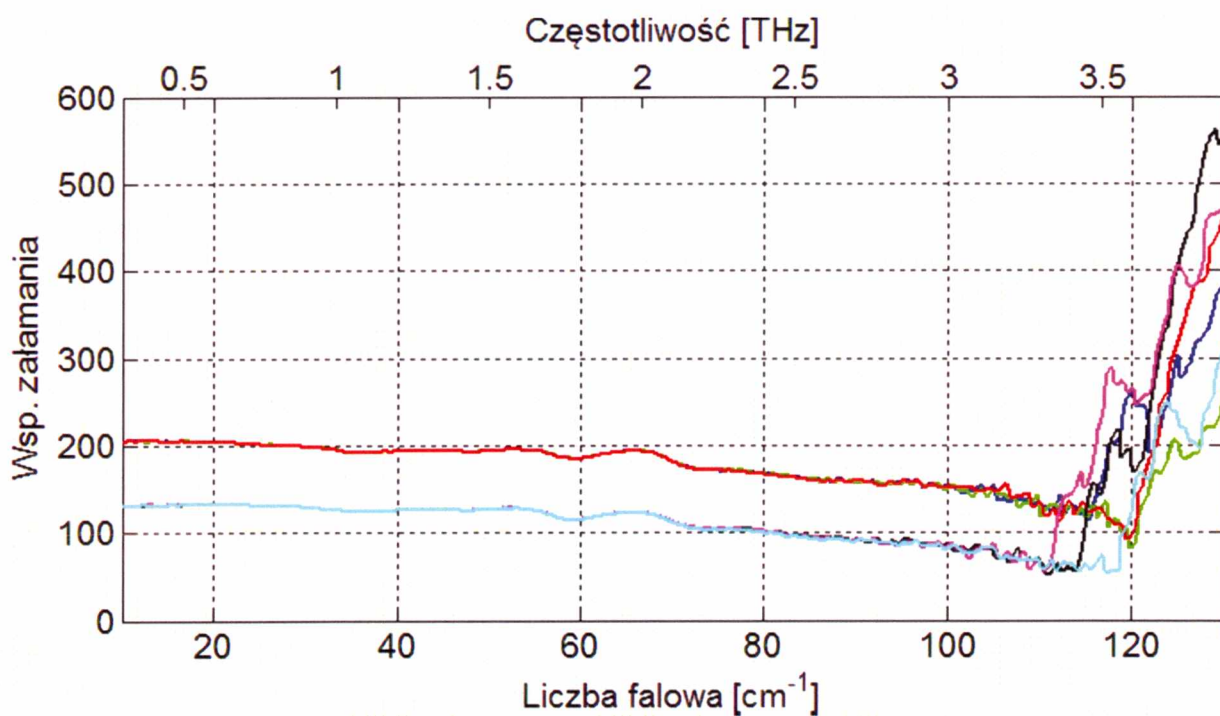


Rys. 7.36 – Współczynnik załamania – fenofibrat, aspiryna (0,56).

h) 27,8% lowastatyna, 72,2% aspiryna.

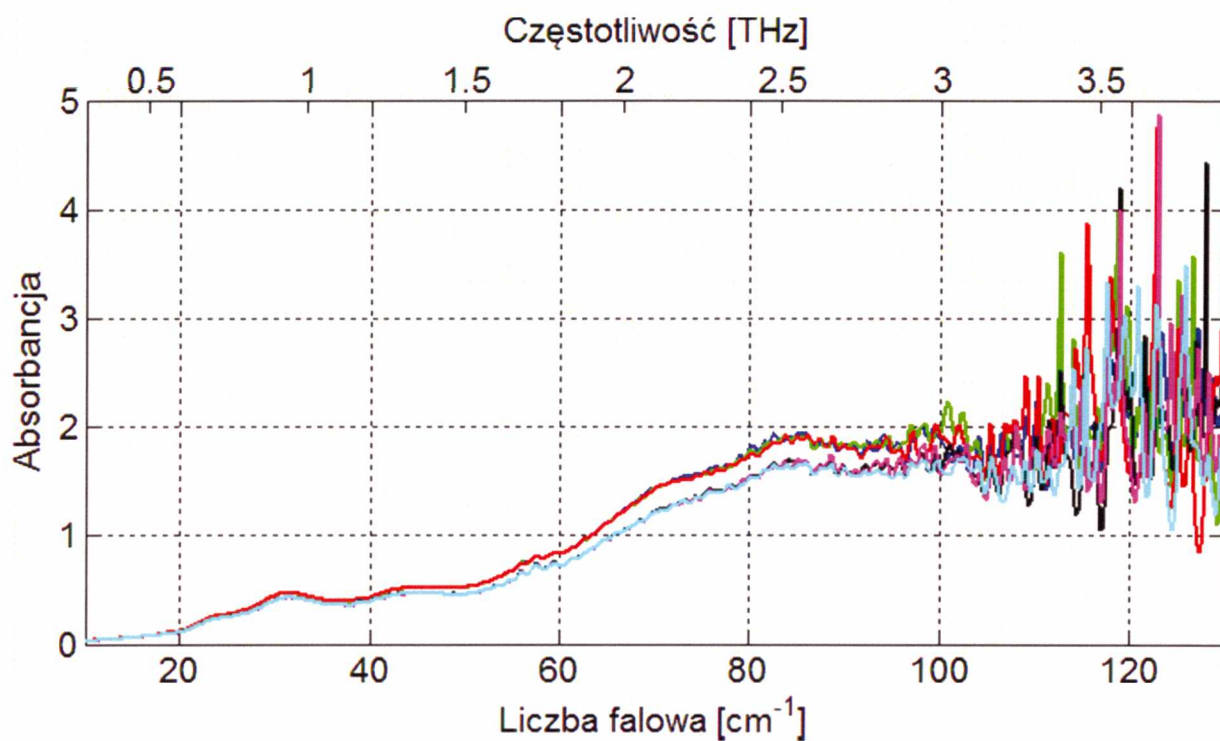


Rys. 7.37 – Współczynnik absorpcji – 27,8% lowastatyna, 72,2% aspiryna.

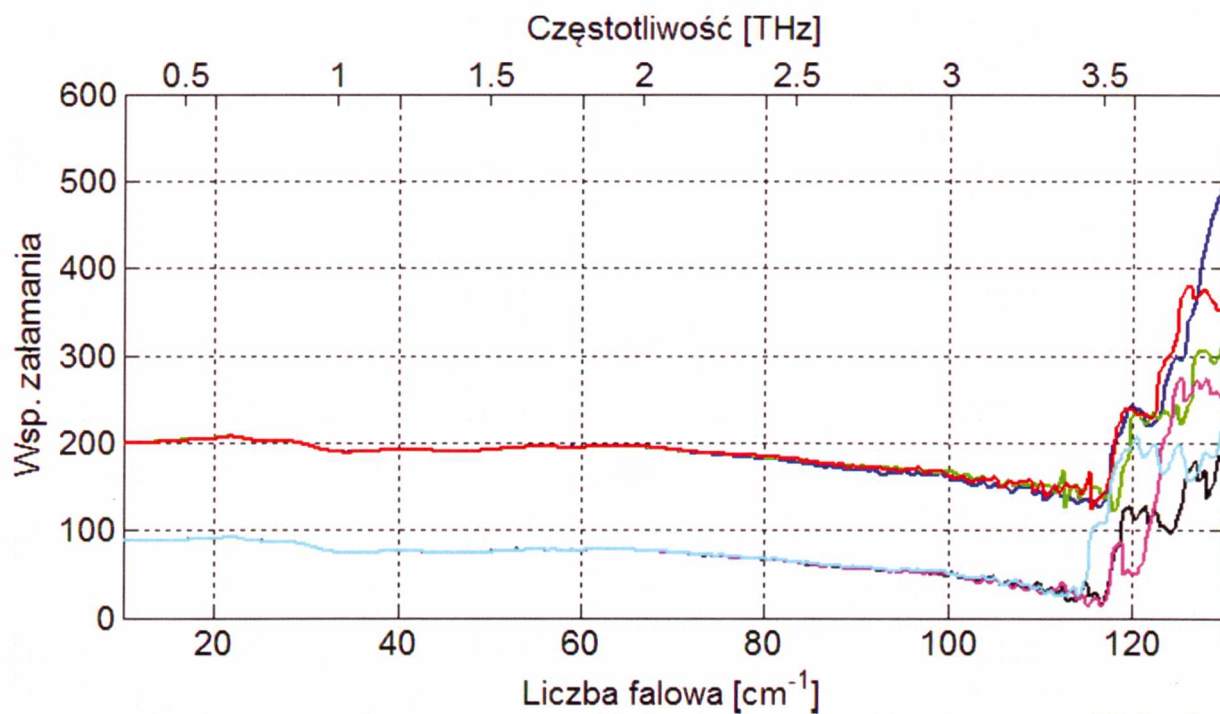


Rys. 7.38 – Współczynnik załamania – 27,8% lowastatyna, 72,2% aspiryna.

i) 83,6% lowastatyna, 16,4% aspiryna.

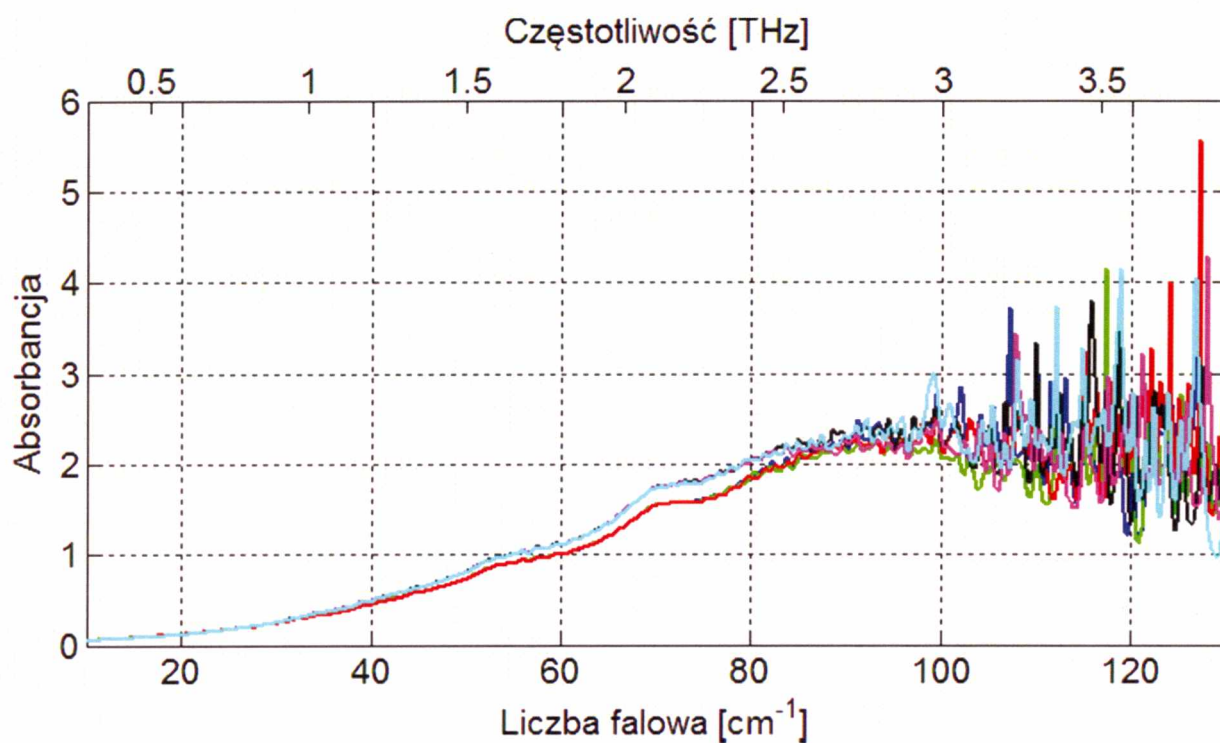


Rys. 7.39 – Współczynnik absorpcji – 83,6% lowastatyna, 16,4% aspiryna.

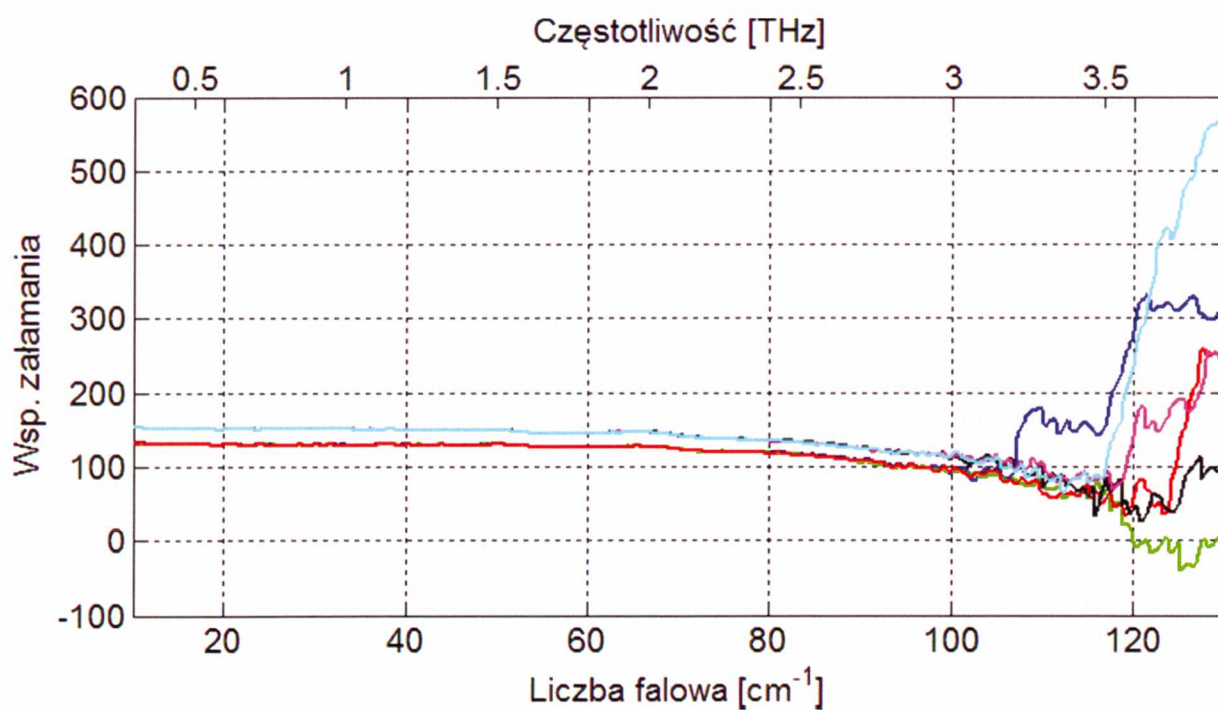


Rys. 7.40 – Współczynnik załamania – 83,6% lowastatyna, 16,4% aspiryna.

j) 50% pluronic F-127, 50% ketokonazol.

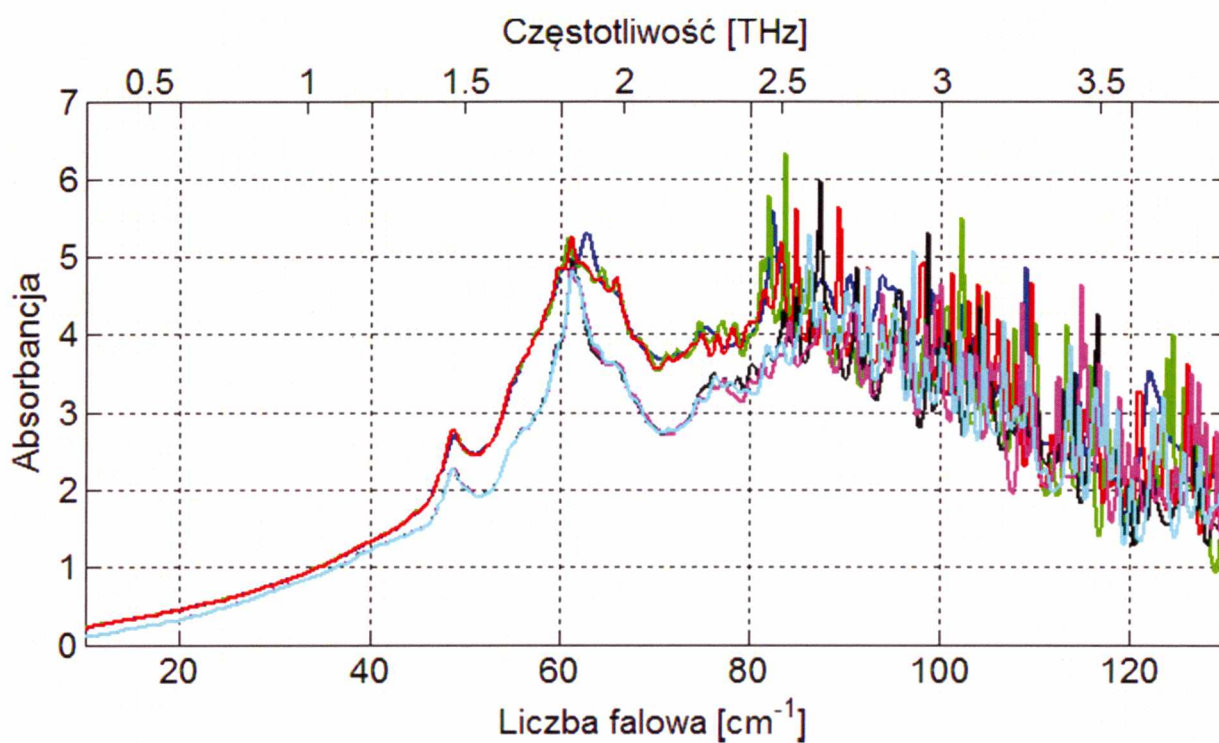


Rys. 7.41 – Współczynnik absorpcji – 50% pluronic F-127, 50% ketokonazol.

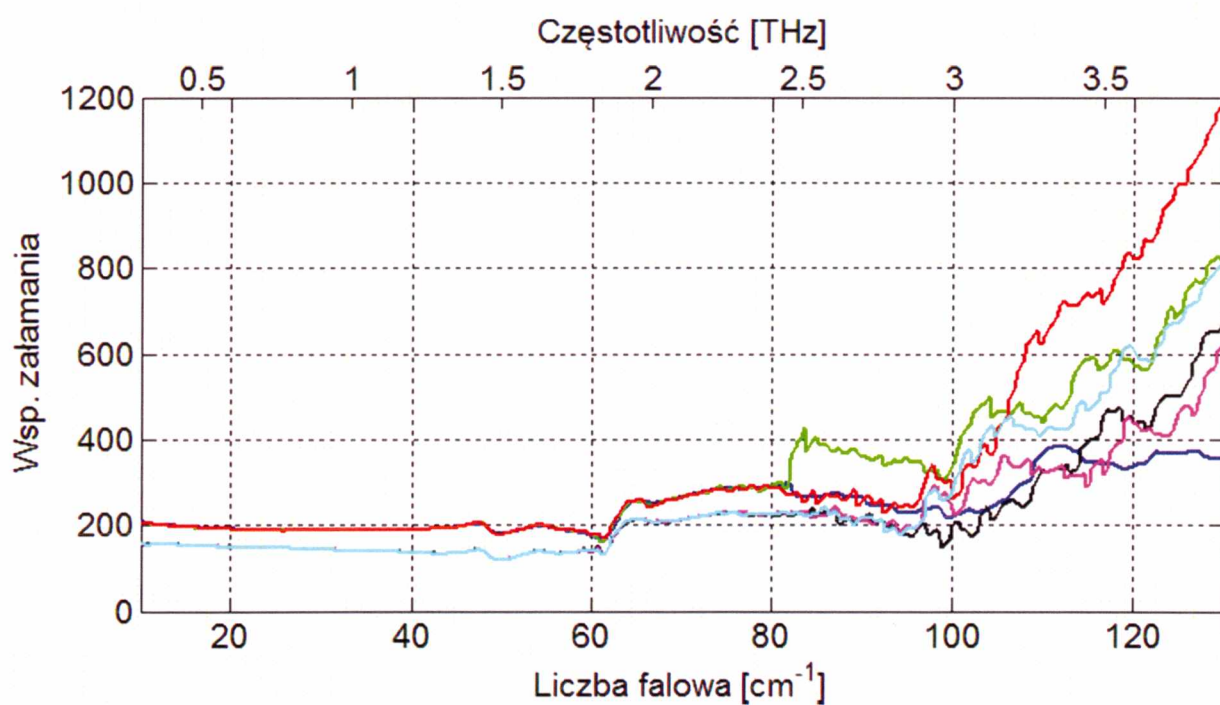


Rys. 7.42 – Współczynnik załamania – 50% pluronic F-127, 50% ketokonazol.

k) Tictac ☺.



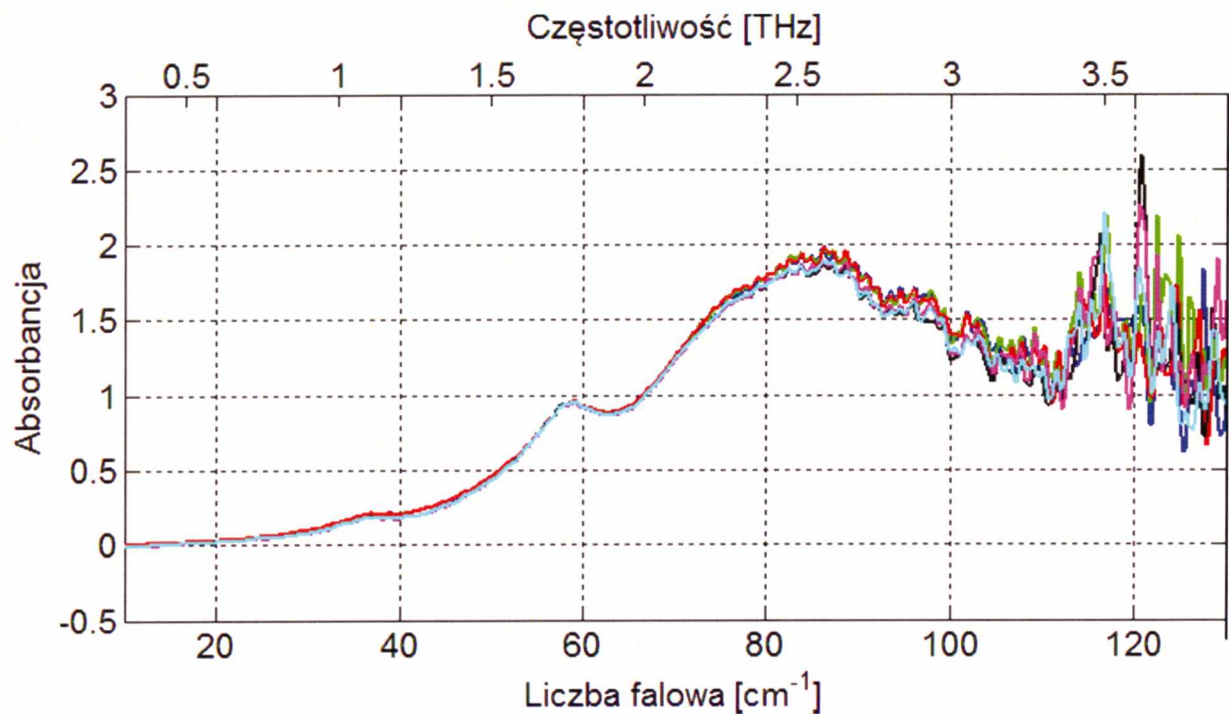
Rys. 7.43 – Współczynnik absorpcji – tictac.



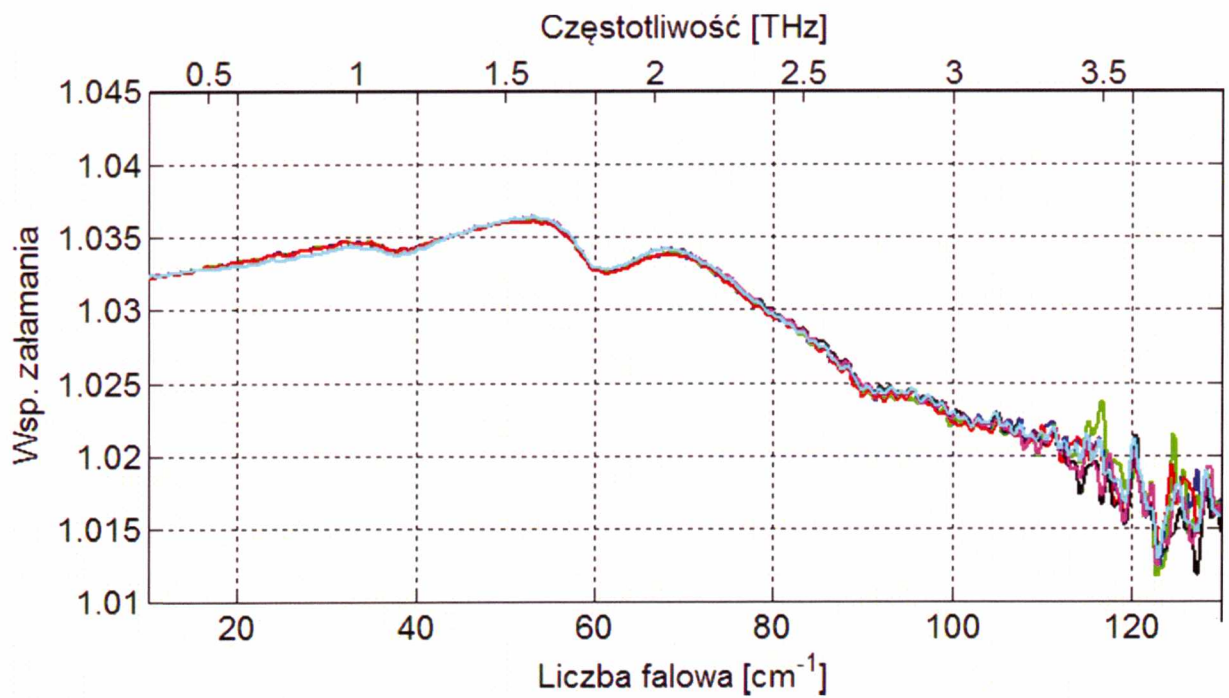
Rys. 7.44 – Współczynnik załamania – tictac.

7.1.4. Polimorfizm.

a) Acyklowir ACVA

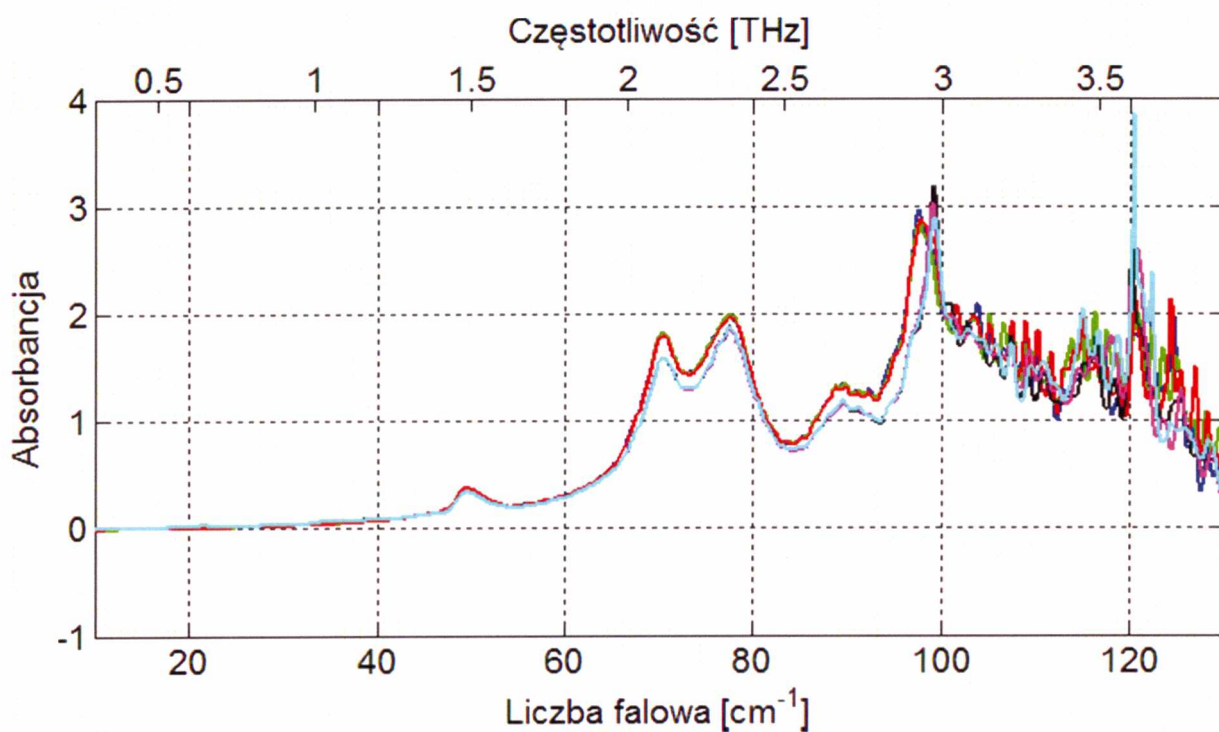


Rys. 7.45 – Współczynnik absorpcji – acyklowir ACVA.

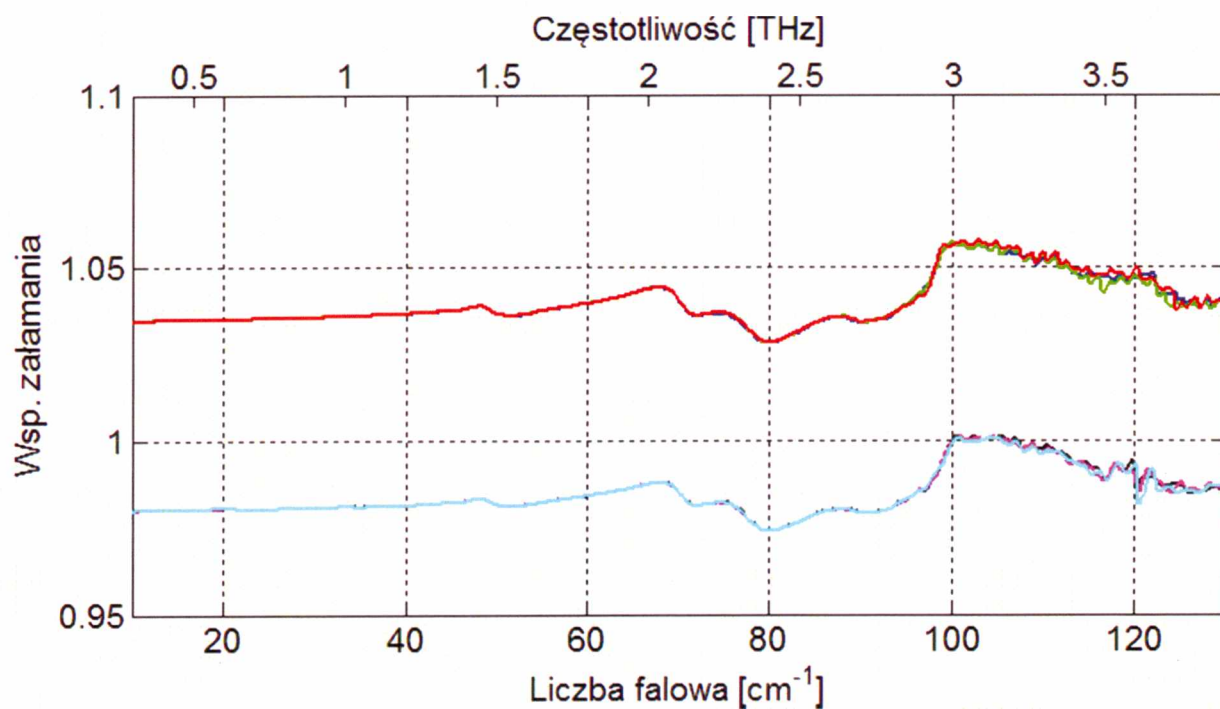


Rys. 7.46 – Współczynnik załamania – acyklowir ACVA.

b) Acyklowir ACVA nie w pełni uwodniony.

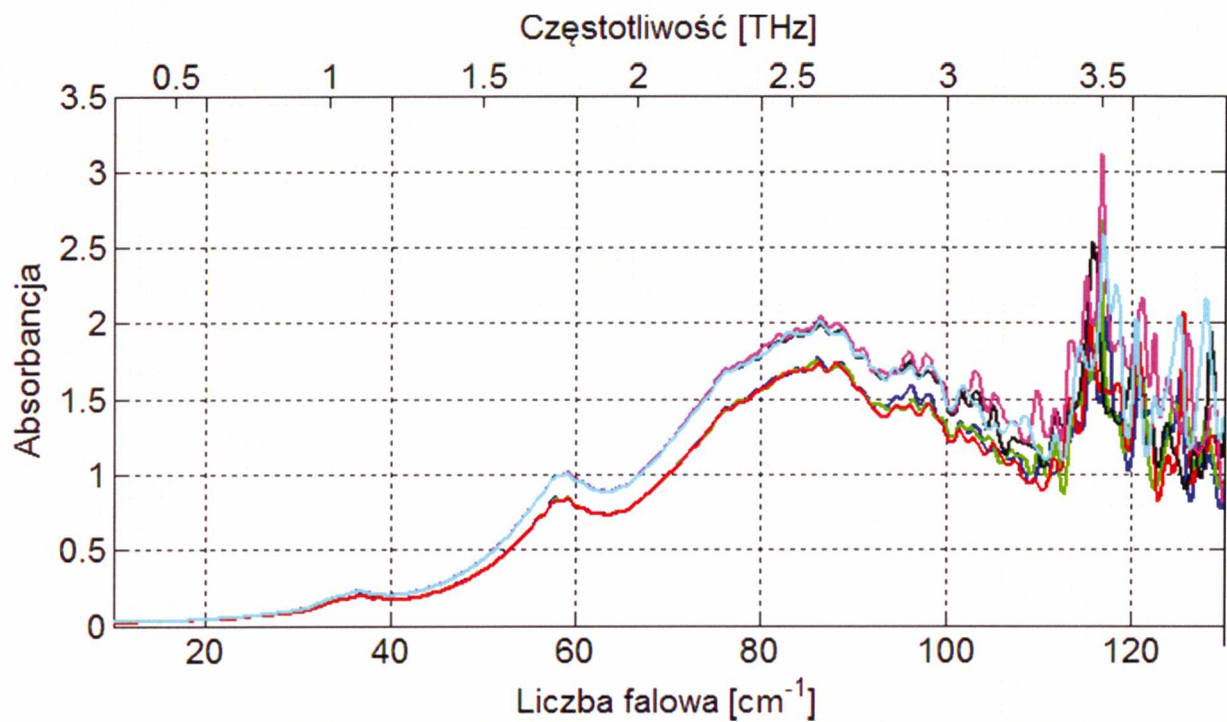


Rys. 7.47 – Współczynnik absorpcji – acyklowir ACVA1.

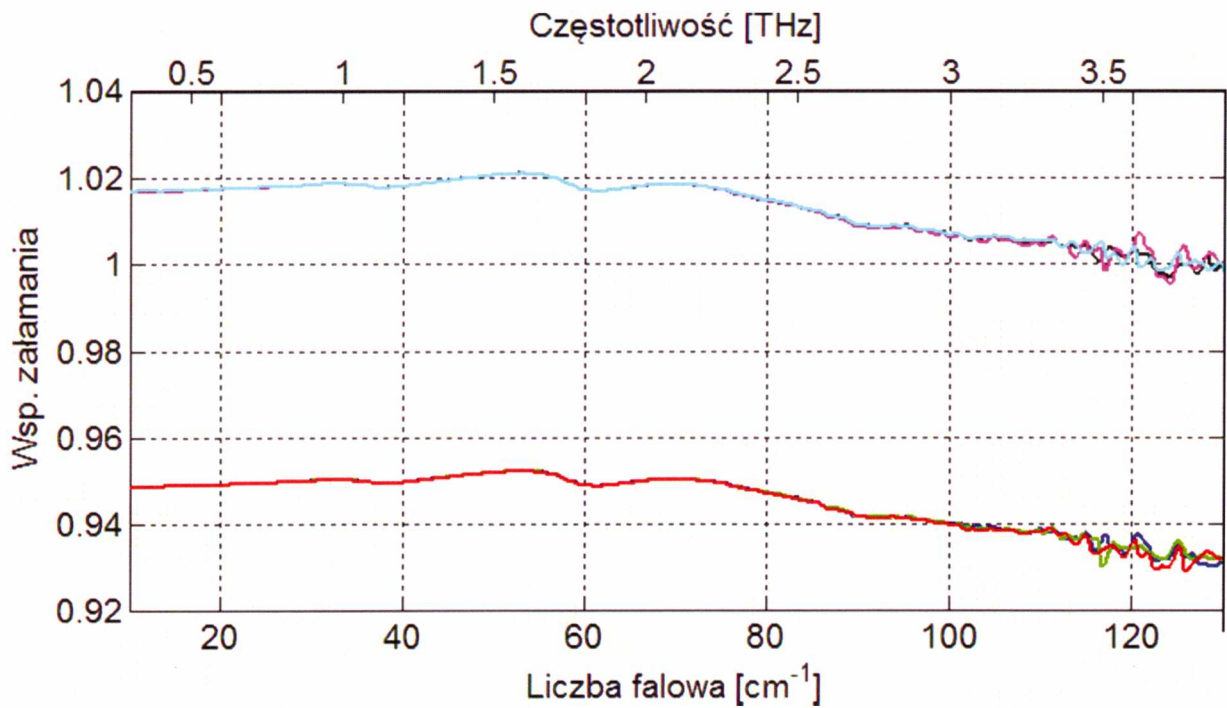


Rys. 7.48 – Współczynnik załamania – acyklowir ACVA1.

c) Acyklowir ACVAB – inny producent niż ACVA.



Rys. 7.49 – Współczynnik absorpcji – acyklowir ACVB.



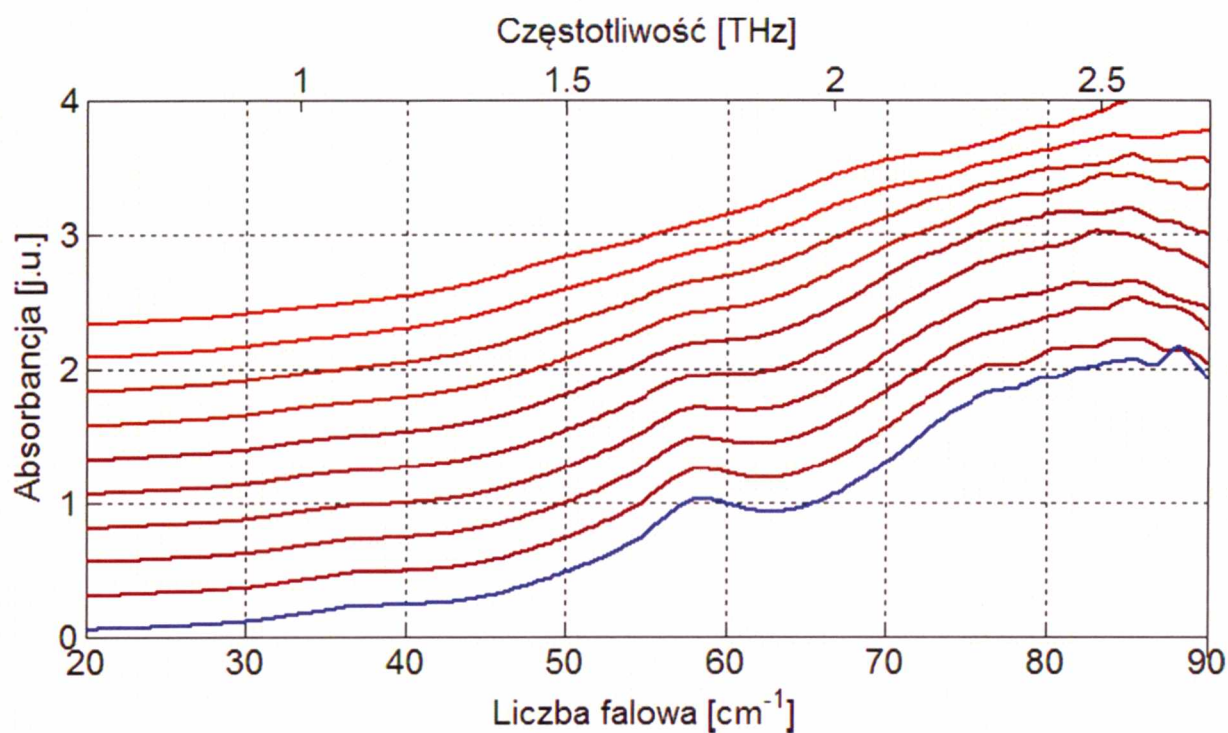
Rys. 7.50 – Współczynnik załamania – acyklowir ACVB.

7.1.5. Pseudo-polimorfizm – Hydratacja.

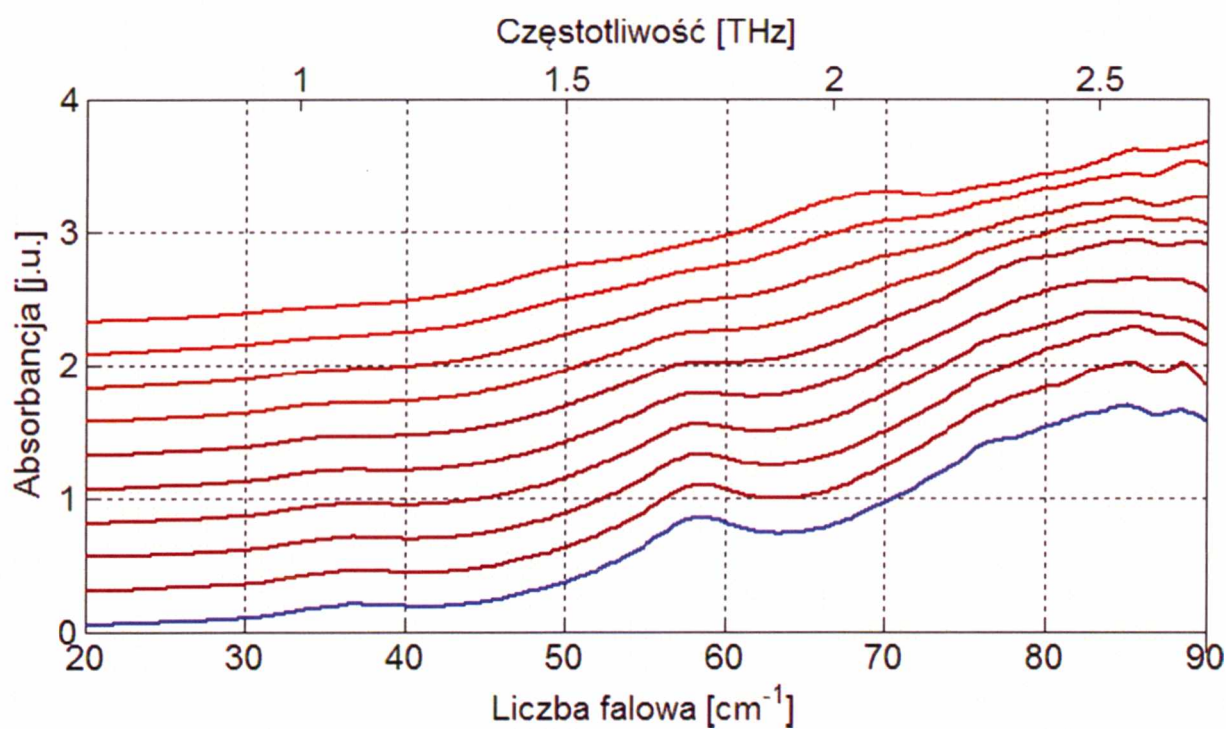
Obecność wody w molekułach wpływa na międzyatomowe oddziaływania oraz wprowadza nieporządek w sieci krystalicznej [7.19], przez co zmienia się wartość wolnej energii, aktywność termodynamiczna, rozpuszczalność, szybkość rozpuszczania oraz dostępność farmaceutyczna substancji. W szczególności dostępność farmaceutyczna jest parametrem istotnym dla dawkowania leku. Określa przez jaki czas od momentu zaaplikowania leku jest on stopniowo uwalniany do organizmu. Odpowiedni dobór tego parametru jest niezwykle istotny w przypadku substancji, których stężenie w organizmie powinno utrzymywać się na stałym poziomie przez cały okres przyjmowania leku (przykładem może być dawkowanie antybiotyku). Z tego względu badanie dynamiki procesu uwodnienia i suszenia jest bardzo istotne.

Widmo z zakresu 10 cm⁻¹ do 330 cm⁻¹ jest szczególnie interesujące, ponieważ ukazuje niskoczęstotliwościowe vibracje sieci krystalicznej, drgania międzycząsteczkowe, rozciąganie wiązań wodorowych oraz drgania wewnątrz cząsteczek wielu substancji chemicznych i biologicznych oraz materiałów farmakologicznych. Widmo terahercowe w zakresie 10 do 100 cm⁻¹ różni się znacząco dla związków uwodnionych i niewodnionych [7.20]. Są one w tym paśmie wyraźnie rozróżnialne ze względu na wpływ wiązań wodorowych na mody wibracyjne cząsteczki.

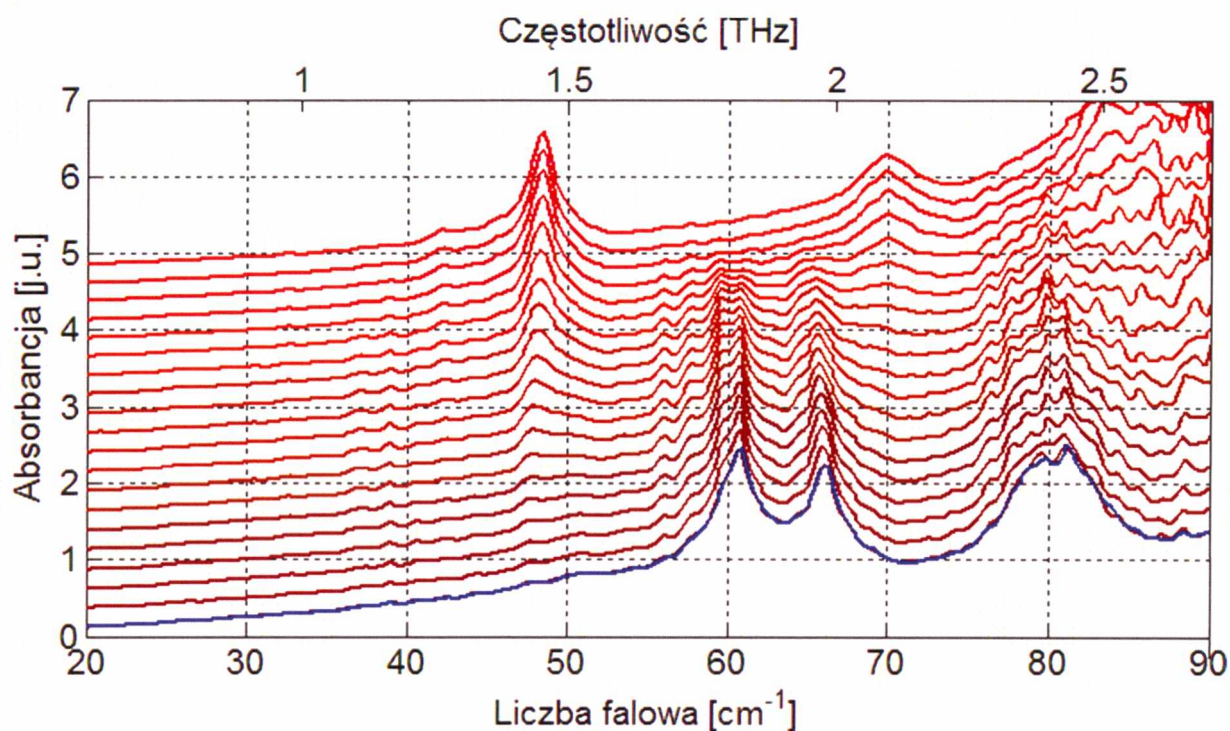
W niniejszym eksperymencie pokazano, że technika terahercowa pozwala obserwować proces hydratacji *in situ*. To dowodzi prawdziwości tezy, że możliwe jest rozpoznawanie uwodnienia oraz poziomu uwodnienia komponentów farmaceutycznych oraz rozpoznawanie polimorfizmu (pseudo-polimorfizmu). Jako przykład posłużyły tabletki zawierające 10% glukozy oraz tabletki z acyklowirem pochodzącym od dwóch różnych producentów.



Rys. 7.51 – Uwodnienie – proces suszenia – acyklowir ACVA. Kolorem niebieskim oznaczona jest forma uwodniona.



Rys. 7.52 – Uwodnienie – proces suszenia – acyklowir ACVB. Kolorem niebieskim oznaczona jest forma uwodniona.

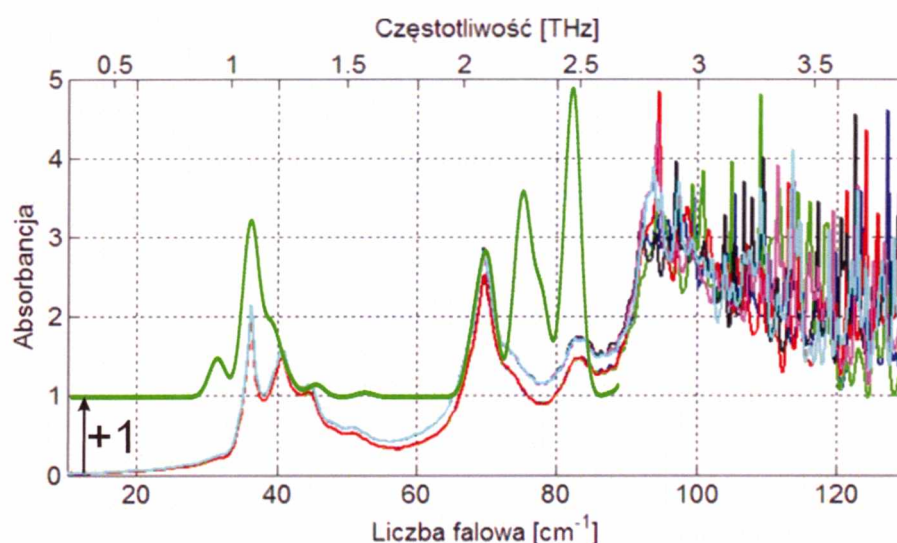


Rys. 7.53 – Uwodnienie – proces suszenia – glukoza. Kolorem niebieskim oznaczona jest forma uwodniona.

W każdej z próbek widoczne są wyraźnie różnice w widmie formy nieuwodnionej oraz uwodnionej. Jest to spowodowane różnymi modami wibracyjnymi lub fononowymi form [7.21]. Widmo absorpcyjne uwodnionej D-glukozy jest zgodne z literaturą [7.22]. Na rysunkach wprowadzono przesunięcie liniowe względem osi absorbancji w celu zwiększenia czytelności wykresów. Wszystkie trzy substancje podgrzewane były do temperatury 110 °C w czasie 10 minut. W wyniku podgrzewania z formy uwodnionej odparowują cząsteczki wody, co widoczne jest w postaci płynnej zmiany widma, aż do uzyskania widma formy nieuwodnionej [7.23].

7.1.6. Próba modelowania komputerowego cząsteczki famotydyny.

Dokonano próby wyznaczenia teoretycznego widma dla cząsteczki famotydyny. Jest to istotne zagadnienie, gdyż w przypadku zgodności modelu teoretycznego z wynikiem eksperymentu, na podstawie modelu jesteśmy w stanie określić które linie absorpcyjne są wynikiem drgań danych fragmentów sieci krystalograficznej. Poszerza to wiedzę o budowie samej cząsteczki i dostarcza cennej informacji umożliwiającej wykrywanie konkretnych wiązań w cząsteczce badanej substancji. Ponieważ substancja jest w formie stałej, obliczenia w sieci krystalograficznej są bardzo skomplikowane. Powszechnie stosowane metody *ab initio* są powszechnie stosowane w tego typu zagadnieniach szczególnie chętnie w środowisku fizyków oraz chemików. Jednym z podejść tego typu jest DFT (*Density Functional Theorem*) [7.24]. Istnieje kilka kodów komercyjnych (np.: Crystal) i niekomercyjnych (np.: Abinit), które implementują DFT. Ze względu na charakter substancji oraz duży rozmiar cząsteczki wykorzystany został kod komercyjny programu Crystal.

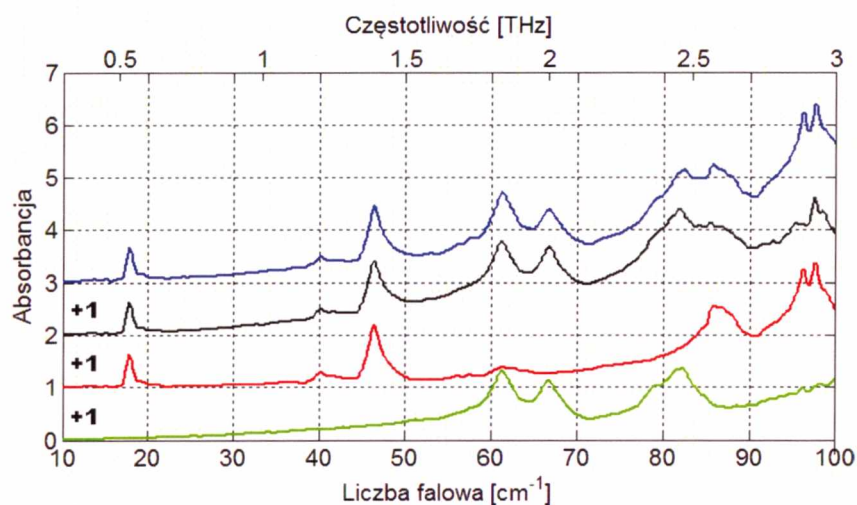


Rys. 7.54 – Widmo famotydyny – kolorem zielonym wynik obliczeń wykonanych w programie Crystal (wykres przesunięty o +1 dla klarowności), kolory niebieski i czerwony to wynik pomiarów.

Obliczenia przeprowadzono w klastrze WCSS (Wrocławskie Centrum Sieciowo Superkomputerowe), które posiada licencję na oprogramowanie Crystal. Mimo wielu prób różnej parametryzacji danych wejściowych programu najlepszą zgodność eksperymentu z teorią uzyskano w zakresie od 20 do 60 cm^{-1} .

7.2. Testowanie tezy o addytywności widm w mieszaninie.

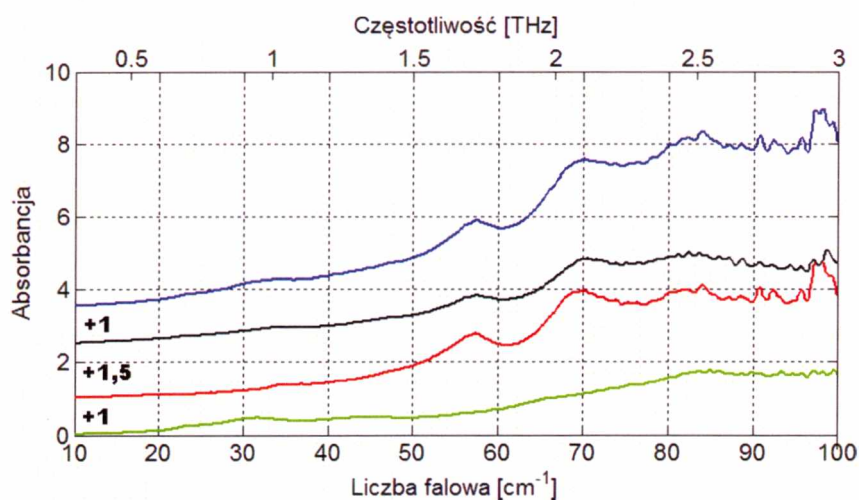
W tym doświadczeniu udowodniono tezę, że widma związków wchodzących w skład mieszaniny po zsumowaniu w wyniku dadzą widmo zmierzonej mieszaniny. W tym celu sprawdzono cztery mieszaniny. Rezultaty eksperymentu przedstawiono na rys. 7.55-7.58.



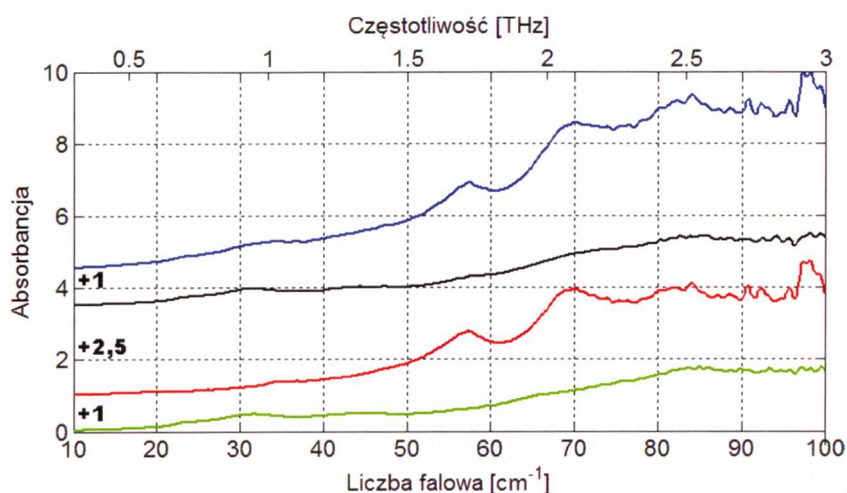
Rys. 7.55 – glukoza + laktoza.

Na wszystkich wymienionych rysunkach przyjęto, że kolor zielony przedstawia absorbancję pierwszej substancji, kolor czerwony to druga substancja, kolorem czarnym oznaczono wynik pomiaru mieszaniny obu substancji, a kolor niebieski przedstawia wyniki sumy arytmetycznej dodawania widma pokazanego kolorem zielonym oraz czerwonym.

Zauważmy, że w przypadku mieszaniny glukozy i laktozy wynik dodawania jest zaskakująco zbliżony do wyniku pomiaru mieszaniny (Rys. 7.55 – wykres czarny vs niebieski).

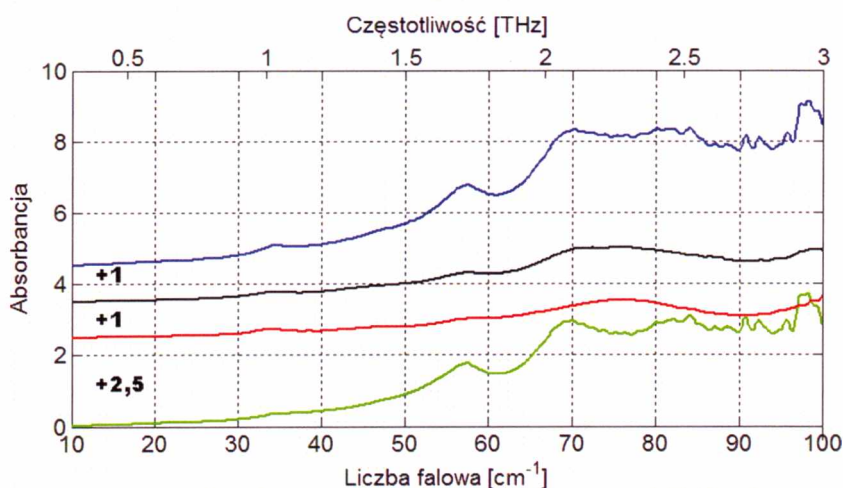


Rys. 7.56 – 27,8% lowastatna + 72,2% aspiryna.



Rys. 7.57 – 83,6% lowastatyna + 16,4% aspiryna.

W przypadku lowastatyny i aspiryny rezultat nie jest tak obiecujący, ponieważ lowastatyna nie ma wyraźnych linii absorpcyjnych, natomiast w mieszaninie linie absorpcyjne aspiryny zostały wyraźnie „zamaskowane” przez widmo lowastatyny. Świadczy o tym fakt, że na rys. 7.56 widmo aspiryny w mieszaninie jest widoczne, ponieważ stężenie aspiryny jest wyższe niż na rys. 7.57, gdzie aspiryna jest już niemal niewidoczna.



Rys. 7.58 – aspiryna + fenofibrat.

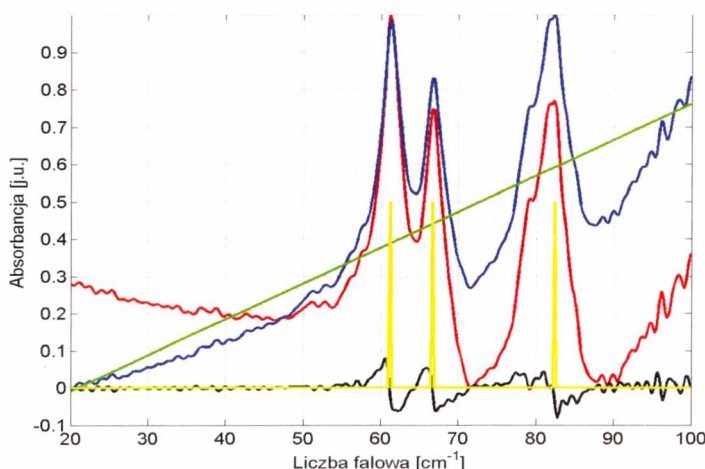
Podobnie sytuacja wygląda w przypadku mieszaniny aspiryny i fenofibratu. Fenofibrat również nie ma wyraźnych linii absorpcyjnych, ale widać delikatną linię dla 35 cm^{-1} , 58 cm^{-1} oraz 75 cm^{-1} . W przypadku mieszaniny z aspiryną można doszukać się wkładu z widmo obu substancji. Widma nie są jednak sumą arytmetyczną, lecz sumą ważoną. Wkład od każdej z substancji zależy z pewnością od stężenia molowego.

Wnioskować można, że teza jest prawdziwa dla substancji o jednakowym stężeniu molowym w próbce. Jeśli stężenia molowe są różne, czyli ilość cząsteczek danej substancji jest różna to wtedy widma mieszaniny są addytywne, ale z uwzględnieniem współczynników wagowych. Jest to cenna informacja, ponieważ ten fakt wskazuje na możliwość badania ilościowego składu mieszanin. W tym przypadku umożliwia to kontrolę na linii produkcyjnej *on-line* nie tylko składu jakościowego ale również wagowego substancji znajdujących się w produkcie farmaceutycznym.

7.3. Ocena możliwości automatycznej analizy jakościowej produktów farmaceutycznych na podstawie danych spektrometrycznych zmierzonych w zakresie od 20 do 100 cm^{-1} .

Niniejszy eksperyment ma na celu zbadanie możliwości i stworzenie listy zagadnień jakie trzeba rozwiązać w aplikacji algorytmu do automatycznego, numerycznego rozpoznawania składu jakościowego w produktach farmaceutycznych. Jednocześnie dowodzi tezę, że możliwe jest rozpoznawanie składników mieszaniny związków farmaceutycznych. Podjęta próba z pewnością nie ma na celu zakończyć się gotowym rozwiązaniem technologicznym, a jedynie zademonstrować możliwość takiego zastosowania techniki terahercowej.

Zagadnienie rozpoznawania składu jakościowego podzielono na dwa etapy. Pierwszym zagadnieniem jest automatyczne oznaczanie pików absorpcyjnych na wykresie widmowym, drugie zagadnienie obejmuje przeszukiwanie bazy danych widm znanych substancji i probabilistyczne wyszukanie/rozpoznanie substancji w widmie zmierzonej próbki. W skład obu zadań wchodzi obróbka wstępna danych, czyli filtracja, usuwanie trendu, normalizacja wartości, etc.

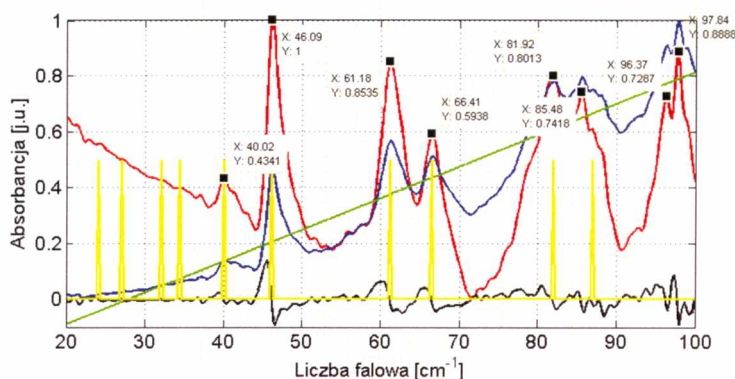


Rys. 7.54 – Widmo glukozy – wykresy oznaczają kolejno kolor: niebieski (widmo zmierzone), czerwony (widmo po usunięciu trendu liniowego), zielony (wyznaczony trend liniowy), żółty (pozycje wykrytych pików absorpcyjnych), czarny (pierwsza pochodna z widma po usunięciu trendu).

Trend jest zjawiskiem występującym na wykresie każdego zmierzonego widma, co dowodzi tezy o obecności trendu będącego wynikiem stosowania techniki pomiarowej spektroskopii THz. Jego obecność spowodowana jest wieloma zjawiskami fizycznymi, z których dominujące to wzrost tłumienia ośrodka w którym porusza się fala terahercowa, wraz ze wzrostem częstotliwości tej fali. Obserwując wykres absorbancji zauważymy tendencję wykresu do wzrostu wartości absorbancji wraz ze wzrostem częstotliwości, niezależnie od tego czy występują tam piki absorpcyjne czy nie. W przypadku niniejszych eksperymentów założono liniowy model trendu (Rys. 7.54 – kolor zielony).

Na rys. 7.54 pokazano przykład działania algorytmu wykrywającego linie absorpcyjne substancji. Zaprezentowane wyniki dotyczą widma glukozy. Zastosowano metodę detekcji punktów przegięcia wykresu bazującą na poszukiwaniu przejścia przez zero pierwszej pochodnej sygnału (widma). Dodatkowo zastosowano filtr progowy, gdzie wartość pochodnej poniżej założonego progu była zerowana, co zaowocowało usunięciem problemu wykrywania linii absorpcyjnych przy małych wahaniach sygnału spowodowanych szumem zawartym w sygnale widmowym. Dodatkowo oprócz przejścia pierwszej pochodnej przez zero pod uwagę brana była szerokość linii widmowej oraz stromość zbocza, czyli „ostrość” linii widmowej. W ramach doświadczenia ustalono trzy parametry progowe, które stanowiły o czułości detekcji ze względu na wymienione wyżej cechy sygnału. Do niemal każdej substancji wartości progów detekcji były dobierane indywidualnie, niemniej jednak stworzenie algorytmu dobierającego te parametry w sposób automatyczny jest możliwe, ale

nie jest tematem tego doświadczenia. Nieprawidłowe dobranie progów detekcji powoduje błędne rozpoznanie linii absorpcyjnych lub ich pominięcie, co pokazano na rys. 7.55.



Rys. 7.55 – Rozpoznawanie pików, z niedostosowanymi parametrami filtru progowego.

Okazało się, że algorytm znajdowania linii absorpcyjnych mimo, iż bazował jedynie na metodzie badania pochodnej wykresu widmowego jest bardzo skuteczny. Przy odpowiednim doborze filtrów do filtracji wstępnej, możliwe jest automatyczne oznaczanie pozycji pików absorpcyjnych, co umożliwia zarówno dodawanie nowych próbek do bazy znanych substancji, jak i podjęcie próby wykrywania substancji w próbkach o nie znanym składzie.

Zagadnienie wykrywania substancji w próbce o nieznanym składzie podzielono na etap tworzenia bazy substancji oraz testowanie algorytmów wykrywania.

Baza substancji opisuje cechy charakterystyczne substancji odczytane z wykresu widmowego, a przyjęto, że są to: położenia pików absorpcyjnych oraz ich wysokość znormalizowana do zakresu 0-1, wartość absorbancji jest bezwymiarowa, współczynnik nachylenia trendu liniowego oraz wysokość punktu przecięcia trendu z osią Y.

Do wykonania zadania klasyfikacji można posłużyć się algorytmami logiki rozmytej (fuzzy logic) lub wytrenować sieć neuronową. Oczywiście są i inne podejścia jednak dwa wymienione są najczęściej spotykane w zadaniach klasyfikacji w systemach automatyki.

W ramach eksperymentu wybrano metodę trenowania sieci neuronowej [7.25]. Jest to podejście w którym sztucznej sieci neuronowej zadajemy serię przykładów, po czym poprawiamy parametry (wagi) neuronów biorąc pod uwagę różnicę między odpowiedzią sieci oraz prawidłowym rozwiązaniem danego przykładu. Stanowi to proces uczenia sieci, im więcej przykładów zostanie przetworzonych przez sieć neuronową tym lepiej jest ona w stanie znajdować prawidłowe rozwiązania. Niniejsze stwierdzenie jest dużym

uproszczeniem, bo zdolności uczenia oraz strategie nauczania stanowią bardzo obszerny temat i liczba parametrów jest znacznie większa, ale idea działania pozostaje ta sama. Jako bazę danych treningowych wykorzystano uprzednio utworzoną w formie numerycznej bazę widm.

Substancja:	Glukoza 1 10%	Glukoza 2 10%	Glukoza 3 10%	Laktoza 1 10%	Laktoza 2 10%
Nachylenie trendu	0,002	0,002	0,002	0,0014	0,0014
Offset trendu	-0,0077	-0,0054	-0,0079	-0,1108	-0,1101
Wysokość pik 1	1	1	1	0,3586	0,359
Pozycja pik 1	61,18	61,18	61,18	40,02	40,02
Wysokość pik 2	0,748	0,7523	0,7509	0,8693	0,8836
Pozycja pik 2	66,62	66,62	66,83	46,3	46,3
Wysokość pik 3	0,7709	0,7753	0,782	0,1645	0,1627
Pozycja pik 3	82,34	82,13	82,13	61,18	61,18
Wysokość pik 4	0	0	0	0,6226	0,6269
Pozycja pik 4	0	0	0	85,9	86,11
Wysokość pik 5	0	0	0	0,9337	0,899
Pozycja pik 5	0	0	0	96,37	96,37
Wysokość pik 6	0	0	0	1	1
Pozycja pik 6	0	0	0	97,63	97,63
Wysokość pik 7	0	0	0	0	0
Pozycja pik 7	0	0	0	0	0
Wysokość pik 8	0	0	0	0	0
Pozycja pik 8	0	0	0	0	0
Wysokość pik 9	0	0	0	0	0
Pozycja pik 9	0	0	0	0	0

Tab. 7.1 – Przykładowy zestaw danych wejściowych (*Input*).

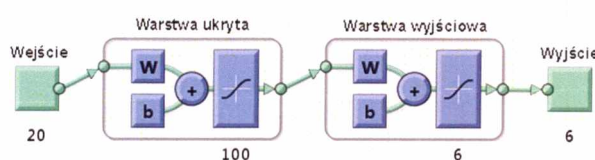
Fragment bazy pokazano w tab. 7.1, natomiast w tab. 7.2 znajduje się odpowiadający zbiór prawidłowych odpowiedzi wykorzystywanych w algorytmie trenowania z nauczycielem.

	Glukoza 1 10%	Glukoza 2 10%	Glukoza 3 10%	Laktoza 1 10%	Laktoza 2 10%
Glukoza 1 10%	1	1	1	0	0
Laktoza 1 10%	0	0	0	1	1
Ranidydyna 1 10%	0	0	0	0	0

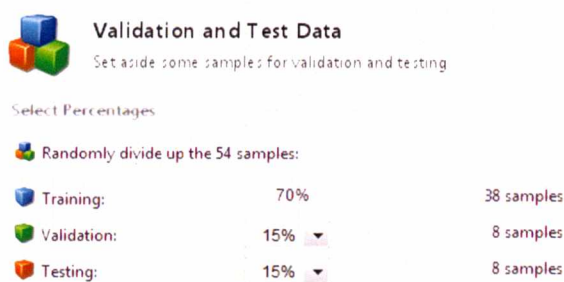
5% laktoza 5% glukoza 1	0	0	0	0	0
10% laktoza 10% glukoza 1	0	0	0	0	0
5% glukoza 5% ranitydyna 1	0	0	0	0	0

Tab. 7.2 – Przykładowy zestaw danych wyjściowych (*Output*) do trenowania sieci z nauczycielem.

Schemat sieci neuronowej pokazano na rys. 7.56. Do wykonania obliczeń skorzystano z pakietu narzędzi dostarczonych wraz z oprogramowaniem Matlab o nazwie „*NPRTool Neural network pattern recognition tool*”. Pakiet uruchamiany jest komendą `nprtool` z linii poleceń programu Matlab.



Rys. 7.56 – Schemat blokowy dwuwarstwowej sieci neuronowej.



Rys. 7.57 – Ustawienie zbioru treningowego, sprawdzającego i testowego.

Zbiór treningowy (*training*) jest zbiorem próbek testowych, na podstawie których sieć neuronowa uczy się rozpoznawać dane wejściowe. Powinien on zawierać jak największą liczbą próbek, aby trening był skuteczny.

Zbiór sprawdzający (*validation*) to grupa przykładów spoza zbioru treningowego, które są wykorzystywane do sprawdzenia czy sieć już się nauczyła rozpoznawać sygnały wejściowe czy trzeba nadal kontynuować trening, stanowi on o warunku stopu. W niniejszym doświadczeniu wykorzystano metodą błędu średnio kwadratowego w celu oceny czy sieć rozpoznaje próbki w sposób zadowalający.

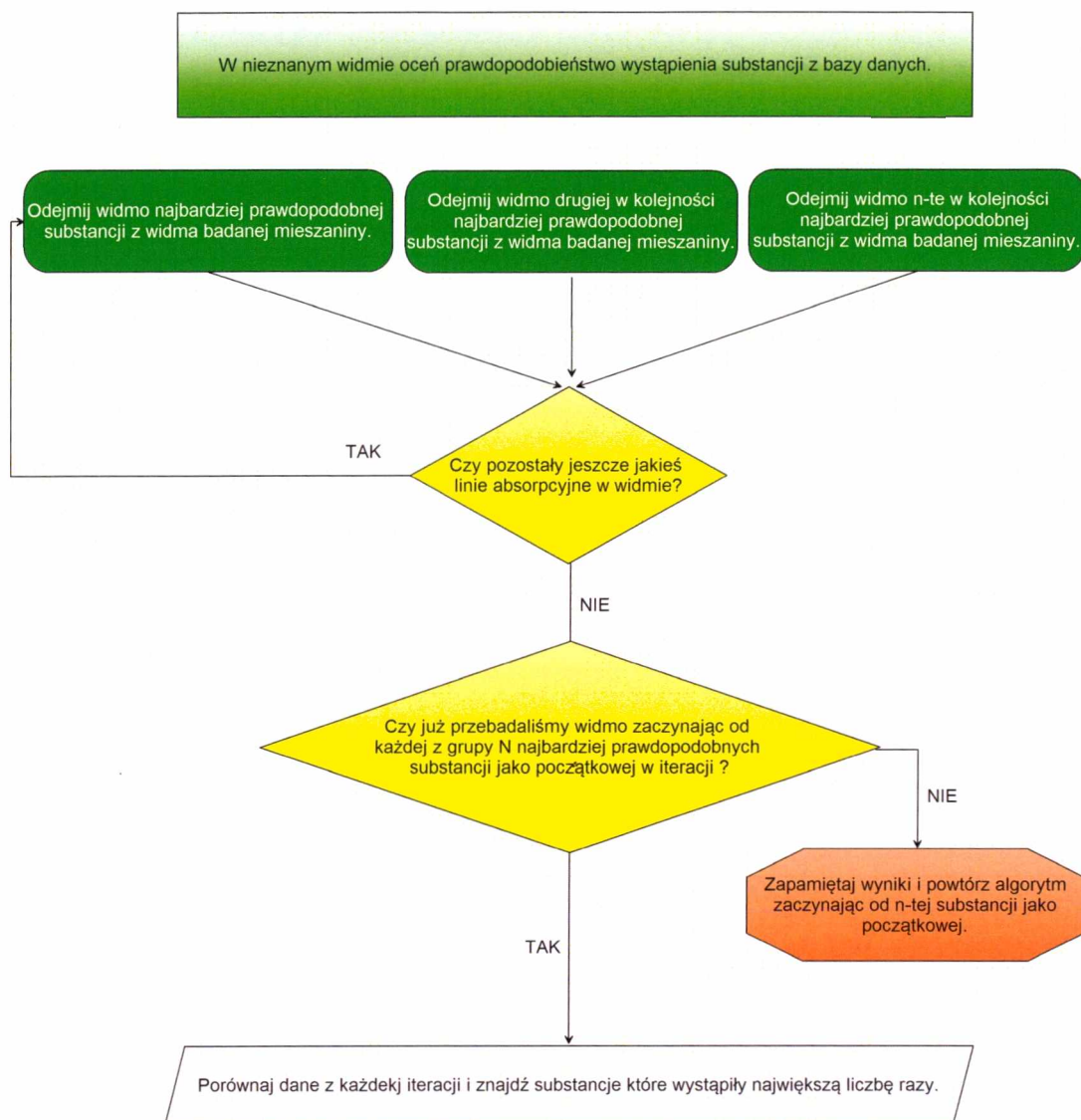
Zbiór testowy (*testing*) jest zbiorem sygnałów wejściowych, który podajemy jako wejście dla oceny działania sieci neuronowej, po stwierdzeniu, że sieć już jest wytrenowana.

Results			
	Samples	MSE	%E
Training:	38	2.26274e-7	0
Validation:	8	2.13782e-7	0
Testing:	8	2.31276e-7	0

Rys. 7.58 – Wyniki treningu i działania sieci neuronowej.

Na rys. 7.58 pokazano wyniki działania sieci o ilości neuronów ukrytych wynoszącej 100, dla zbioru 38 próbek treningowych, 8 sprawdzających oraz 8 testowych. Jak się okazało sieć neuronowa potrafi rozpoznać znane widma substancji oraz mieszanin. Przy odpowiednio dużym zbiorze treningowym można stwierdzić, że rozpoznawanie jest bezbłędne (%E=0). Zastosowanie tej metody do kontroli produktów farmaceutycznych na linii technologicznej wydaje się słuszne i oczywiste. Tym bardziej, że w rzeczywistym obiekcie jako zbiór treningowy możemy podać kilka tysięcy produktów o zatwierdzonej i znanej jakości. Dzięki temu rozpoznawanie stanie się dużo bardziej skuteczne niż w niniejszym doświadczeniu. Celem tego eksperymentu było pokazanie, że technikę terahercową można połączyć z już istniejącymi systemami oceny w celu stworzenia zautomatyzowanego urządzenia testującego produkt na linii (*on-line*).

Inne podejścia, które mogłyby dodatkowo usprawnić rozpoznawanie substancji w produkcji mogłyby bazować na algorytmach logiki rozmytej, gdzie klasyfikacja jest probabilistyczna. W kolejnym kroku można podjąć próbę odejmowania lub dodawania widm. Jak wynika z doświadczenia wykonanego w środowisku matlab oraz pomiarów, widma substancji są addytywne w stosunku do ich fizycznych mieszanin (Rys. 7.55). Możliwe jest zatem skonstruowanie algorytmu iteracyjnego, który rozpoznawałby w widmie nieznanej mieszaniny substancję którą zna (taką która ma najwyższe prawdopodobieństwo prawidłowego rozpoznania), a następnie jej widmo odejmował od widma nieznanej mieszaniny, po czym ponownie poszukiwał znanych substancji w tym widmie, które zostało w wyniku odejmowania (schemat blokowy - Rys. 7.59).



Rys. 7.59 – Propozycja algorytmu probabilistycznego rozpoznawania składu nieznannej mieszaniny fizycznej.

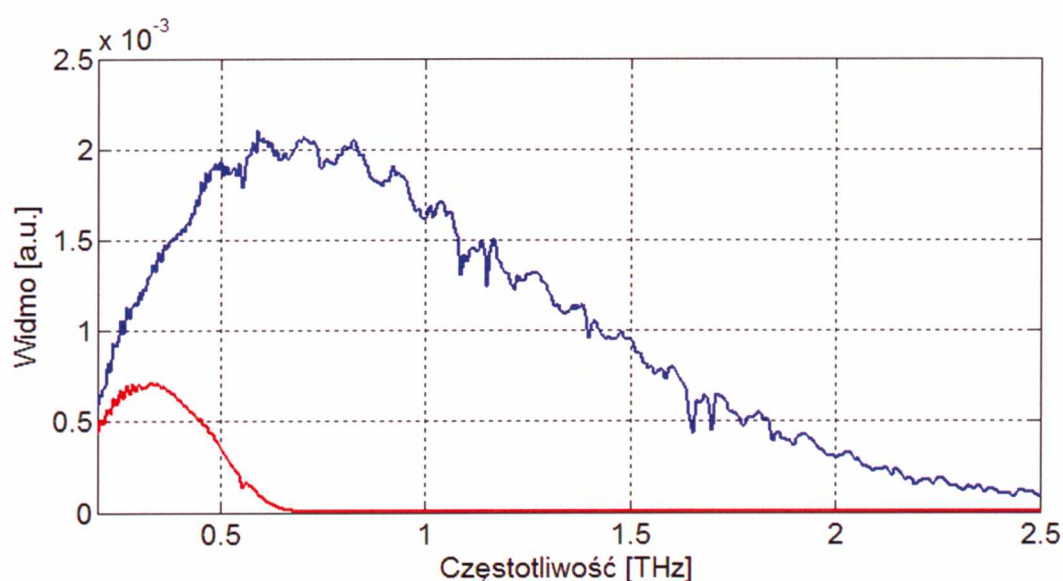
Kolejnym krokiem byłoby wybranie jako substancji od której zaczynamy odejmowanie, innej substancji niż ta wybrana w pierwszej iteracji, tworząc w ten sposób drzewko wykrytych składników mieszaniny. Następnie substancje, które powtórzyły się najczęściej można by uznać za skład nieznannej mieszaniny, a to co zostało po ich odjęciu od widma całej mieszaniny, jako nieznaną składnik.

W trakcie porównywania różnych metod obliczeniowych filtracji sygnału zauważono, że w niektórych przypadkach może wystąpić błędne odczytanie położenia linii absorpcyjnej. Okazuje się, iż mimo wykonania dekonwolucji sygnału z próbką względem sygnału referencyjnego w otrzymanym widmie widoczny jest trend liniowy. Jeśli linia absorpcyjna jest szeroka i ma płaski szczyt, to po usunięciu trendu punkt pomiarowy, który wcześniej był

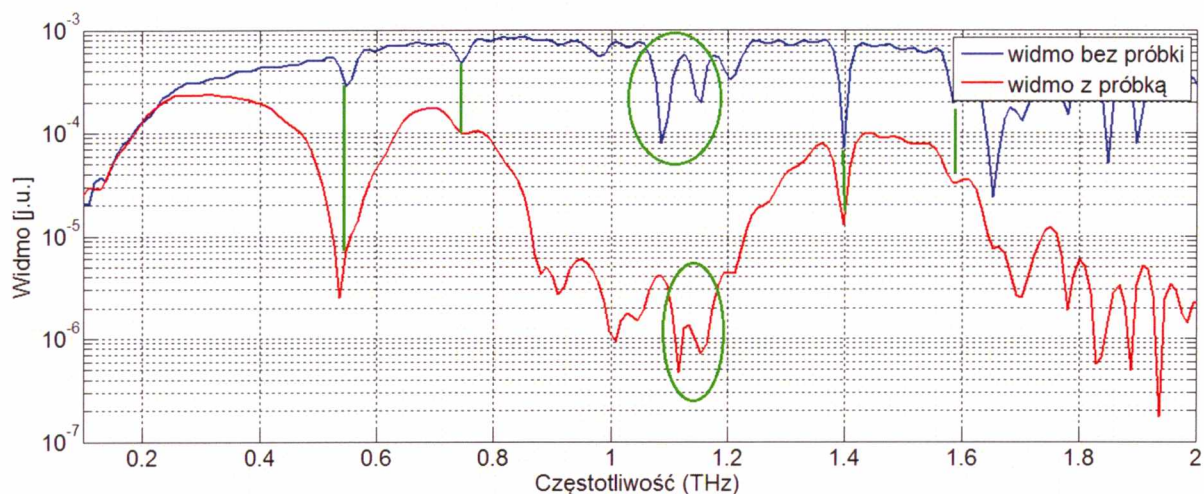
niżej zostanie podniesiony lub *vice versa*. Różnica ta nie jest duża, bo jedynie w obrębie sąsiednich punktów pomiarowych, jednak w pewnych przypadkach może być to wyjaśnienie drobnych niezgodności pomiarów z danymi literaturowymi.

7.4. Próba pomiaru dinitrobenzenu – pomiary wykonane na Politechnice w Brunswiku (Niemcy).

Pomiary kryształu dinitrobenzenu wykonane w Brunswiku nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, ale okazały się wartościową wskazówką jak niszczący może być wpływ pary wodnej znajdującej się w powietrzu podczas pomiarów na zafałszowanie zmierzonego widma badanej substancji (Rys. 7.55). Jednocześnie zamieszczono widmo kryształu, który okazał się być ośrodkiem silnie tłumiącym pasmo terahercowe, tak że zaobserwowano drastyczne skrócenie pasma [7.26].



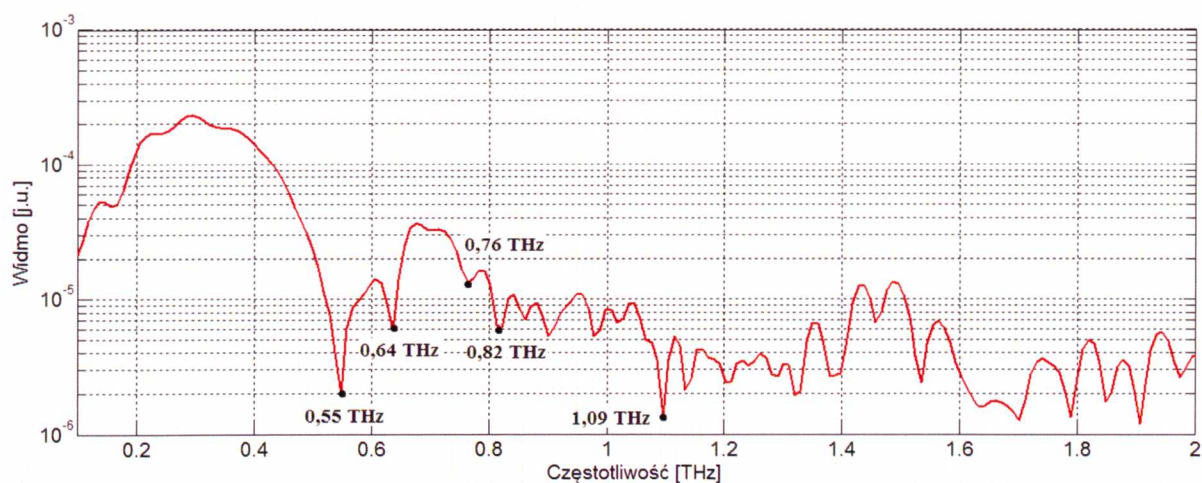
Rys. 7.54 – Dinitrobenzen – silna absorpcja, skrócenie widmo – Brunswik.



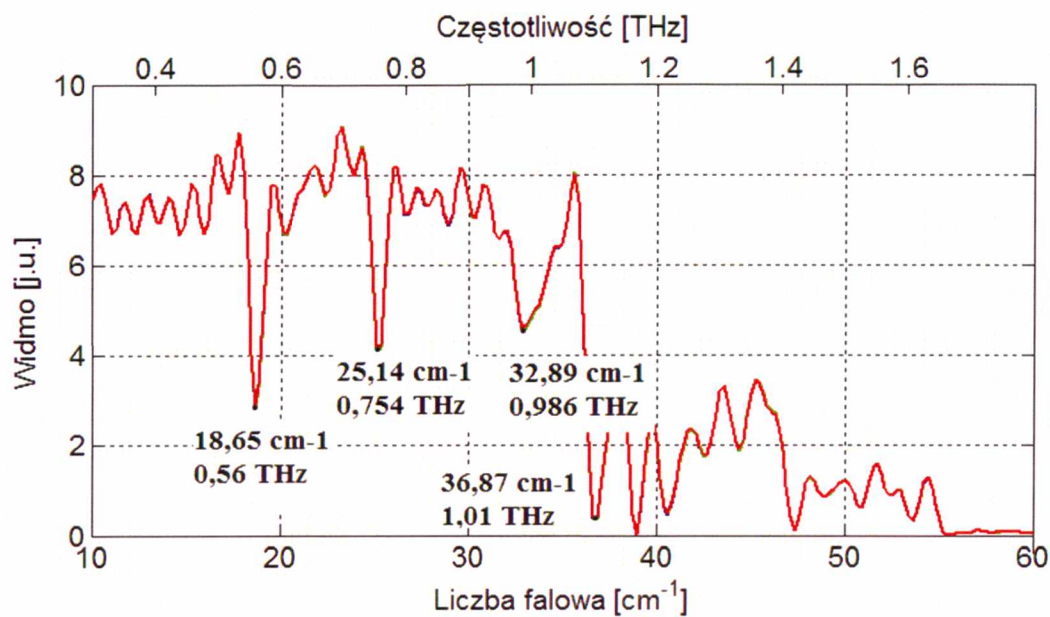
Rys. 7.55 – Wpływ pary wodnej na wyniki pomiaru dinitrobenzenu – Brunzów.

7.5. Pomiar pary wodnej.

Wykonano pomiar pary wodnej zawartej w powietrzu w celu weryfikacji danych zmierzonych uprzednio przy pomocy spektrometru CW. Pomiary odbyły się w dwóch różnych laboratoriach, całkowicie od siebie niezależnie. Na rysunkach oznaczono jedynie najsilniej widoczne linie widmowe.



Rys. 7.56 – Para wodna – widmo – Brunzów.



Rys. 7.57 – Para wodna – widmo – wat.

Linia widmowa widoczna na rys [THz-TDS]	Linia widmowa widoczna na rys [THz-TDS]	Linia widmowa widoczna na rys 5.4 [THz-CW]
0,55	0,56	0,557
0,64	0,6	0,579
0,76	0,754	0,759
0,82	0,8	b.d.
0,9	0,986	b.d.
1,09	1,01	b.d.

Tab. 7.1 – Tabela wykonana na podstawie danych eksperymentalnych.

Wnioskując na podstawie tab. 7.1, w której zgromadzono wyniki pomiarów z trzech różnych laboratoriów, można stwierdzić, że wyniki pomiaru widma pary wodnej wykazują dużą zgodność pomiędzy sobą oraz z literaturą światową. Prowadzi to do stwierdzenia, że spektrometr terahercowy jest wiarygodnym narzędziem do pomiaru widm na potrzeby nauk farmaceutycznych.

7.6. Pomiar plastików.

Wykonano pomiary popularnych plastików, w celu weryfikacji wyników otrzymanych przy pomocy układu CW (Continous Wave). Okazuje się, że rezultaty są do siebie bardzo

zbliżone. Zauważyć należy, że występujące różnice mogą być spowodowane różnym pasmem układów pomiarowych. System TDS miał szersze widmo, dla którego wartość współczynnika załamania została uśredniona [4.22].

materiał	średni współczynnik załamania n (CW)	średni współczynnik załamania n (TDS)	literatura
Polietylen (PE)	1,509	1,507	1,53 [7.7]
Polimetyloakryl (PMMA)	1,474	1,435	1,6 [7.8]
polichlorek winylu (PCV)	1,707	1,670	1,67 [7.7]

7.7. Wnioski

Spektrometr TDS jest najlepszym układem do pomiarów farmaceutycznych. Gwarantuje krótki czas pomiaru oraz zadowalającą rozdzielczość wyników. Po dokonaniu odpowiednich modyfikacji sprzętowych i programowych możliwe jest badanie preparatów farmaceutycznych „on-line” na linii produkcyjnej. Ograniczenia szybkości pomiaru są jedynie natury technicznej i można je rozwiązać stosując inżynierskie zabiegi w konstrukcji układu.

Na podstawie danych eksperymentalnych możemy stwierdzić, że wyniki są powtarzalne w przypadku wszystkich trzech układów i jeśli występują różnice w położeniu pików absorpcyjnych to są to jedynie liniowe przesunięcia, wynikające z wycechowania położenia linii opóźniającej lub różnego sposobu analizy danych oraz przyjęcia pewnych założeń w trakcie obliczeń. Należy przy tym zauważyć, że oprogramowanie wykorzystane we wszystkich trzech układach za każdym razem było inne. Różnice w wynikach nie są duże oraz pojawiają się systematycznie i powtarzalnie, zatem nie stanowią problemu dla zastosowania narzędzia, jaki jest spektrometr TDS w badaniu próbek farmaceutycznych.

W obszarze pasma terahercowego leżą charakterystyczna widma substancji pochodzące od przejść rotacyjnych i wibracyjnych wiązań międzyatomowych. W odróżnieniu od widm wykonywanych w podczerwieni (np. metodą Ramana) lub spektroskopii w świetle widzialnym, gdzie wykrywane są najczęściej drgania poszczególnych atomów cząsteczki, technika terahercowa pozwala badać wieloatomowe, duże cząsteczki i wykrywać drgania całych grup atomów oraz drgania całych molekuł w siatce krystalograficznej. Ten fakt pozwala stwierdzić, że spektroskopia terahercowa jest narzędziem pozwalającym wykrywać i rozróżniać izomery, kompleksy lub formy polimorficzne badanych substancji [7.27].

Możliwe jest cechowanie ilościowe oraz jakościowe próbki. Istnienie form polimorficznych substancji jest istotnym aspektem w przemyśle farmaceutycznym, ponieważ różne postacie tych samych substancji różnią się właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: gęstość, temperatura topnienia, szybkość rozpuszczania i rozpuszczalność. Są to istotne właściwości wpływające na proces przyswajania leku przez organizm człowieka.

W literaturze jest wiele doniesień o zastosowaniu promieniowania terahercowego do identyfikacji form polimorficznych API, takich jak ranitydyna, kwas acetylosalicylowy (aspiryna), sulfatiazol, bamazepina i analizy substancji takich jak kwas benzoesowy, morfina, glukoza, mannoza, laktoza, galaktoza [7.28].

Właściwości transmisyjne promieniowania terahercowego umożliwiają badanie form krystalicznych składowych stałych form leku, takich jak proszki, tabletki, które zazwyczaj nie są przezroczyste dla promieniowania widzialnego czy podczerwonego. Spektroskopia terahercowa w trybie transmisji oraz odbicia (ATR) umożliwia badanie przesiewowe polimorfizmu w formach leku. Jest to metoda znacznie szybsza niż alternatywna metoda dyfraktometrii proszkowej (X-ray Power Diffraction, XRPD) i nie wymaga specjalnego przygotowania próbek.

Niektóre substancje lecznicze i pomocnicze wchodzące w skład postaci leku występują w formie amorficznej. Spektroskopia terahercowa pozwala rozpoznać materiały amorficzne. W tym paśmie przy niskich częstotliwościach nie obserwuje się rozpraszania absorpcji dla form amorficznych i próbek ciekłych kryształów, a jedynie wzrost absorpcji dyfuzyjnej wraz ze wzrostem częstotliwości oraz brak wyraźnych minimów i maksimów w widmie. Technika terahercowa umożliwia rozpoznawanie obszarów bezpostaciowych w stanie krystalicznym substancji [7.29]. Prawdopodobne jest, że uporządkowanie bliskiego zasięgu charakterystyczne dla cząsteczek sąsiadujących w amorficznych formach stałych może przyczynić się do pojawienia się widma w paśmie terahercowym przy wyższych częstotliwościach. Poszerzenie pasma może pozwolić na wykorzystanie tej techniki jako narzędzia w analizie bezpostaciowych form substancji.

Analiza ilościowa.

Jeśli widma substancji wchodzących w skład mieszaniny fizycznej nie pokrywają się, wtedy technika spektroskopii terahercowej pozwala na określenie ilościowe API w tej mieszaninie. W publikacji P.F. Taday et al. wykorzystano tę własność do ilościowego

oznaczenia zawartości kwasu acetylosalicylowego i paracetamolu w postaciach zawierających również substancje pomocnicze, takie jak laktoza i celuloza [7.1]. Wykorzystując algorytm cząstkowych najmniejszych kwadratów PSL (partial least squares) bez dalszego przygotowania próbki określono zawartość obu substancji aktywnych w badanych składach.

W publikacji C. J. Strachan et al. zastosowano technikę terahercową do określania stosunków ilościowych różnych form polimorficznych tej samej substancji. W eksperymencie badano karbamazepiny, maleinianu enalaprylu i indometacyny otrzymane w dwuskładnikowych mieszaninach w stosunku 0-10% i 0-100% jednej formy krystalicznej w drugiej. W badaniach wykazano, że informacje zebrane przy pomocy spektroskopii THz-TDS są porównywalne do tych otrzymanych klasycznymi metodami stosowanymi do fizycznej charakteryzacji substancji. Jedynym ograniczeniem jest poziom wykrywalności formy polimorficznej substancji, której zawartość w próbce musi być wyższa niż 1,5% [7.20]. Okazuje się, że niskie stężenie substancji może nie stanowić problemu jeśli zastosuje się technikę wykorzystującą „mikro falowód” [7.29].

8. Podsumowanie.

Niniejsza dysertacja doktorska jest pierwszą, poruszającą tematykę techniki terahercowej, napisaną w języku polskim. W pracy dokonano przeglądu źródeł i wyjaśniono ich budowę oraz przedstawiono przegląd metod wykrywania promieniowania terahercowego i sposób ich działania, Szczegółowo omówiono różne aspekty fotomiksera terahercowego, zarówno pracy ciągłej (CW) jak i impulsowej (TDS).

Wkład niniejszej dysertacji w rozwój technologii terahercowej w Polsce i na świecie:

- Zaproponowana i zademonstrowana została metoda pomiaru średniego współczynnika załamania w układzie fotomiksera pracy ciągłej CW, w której nie jest potrzebna linia opóźniająca. Eksperyment przygotowano tak, że drogi optyczne w ramieniu nadawczym oraz odbiorczym były różne, co w przypadku klasycznych pomiarów spektroskopowych jest niekorzystne. Co prawda wyrównanie dróg optycznych zwiększa odporność układu na zakłócenia pochodzące od niedoskonałości heterodyny laserowej, ale równocześnie pokazano w tej pracy, że rozrównoważenie ramion, pozwala wykonać pomiar średniego współczynnika załamania poprzez przestrajanie częstotliwości pracy laserów przy stałej długości dróg optycznych w obu ramionach

fotomiksera. Metoda ta eliminuje to konieczność stosowania optycznej linii opóźniającej, co umożliwia zastosowanie światłowodów w całym układzie, bez konieczności prowadzenia wiązki w powietrzu. W pracy określone zostały również warunki graniczne stanowiące o tym, w jakim przedziale musi znajdować się wartość różnicy dróg optycznych, aby pomiar był możliwy.

- W niniejszej pracy rozważono również aspekt wyznaczania częstotliwości pracy fotomiksera CW. Zaproponowane zostało autorskie rozwiązanie, będące kompromisem pomiędzy metodą dokładną z zastosowaniem mierników długości fali, a metodą powszechnie stosowaną w laboratoriach światowych, gdzie częstotliwość zdudnienia obliczana jest na podstawie temperatury pracy laserów DFB. Dokładność wyznaczania częstotliwości proponowanym sposobem oszacowano na $\Delta f_{\text{THz}} = \pm 4.6 \text{ GHz}$
- Wskazane zostały ograniczenia techniczne układu fotomiksera CW wynikające z wartości częstotliwości próbkowania oraz pasma fotomiksera terahercowego.
- Wyniki pomiarów przy użyciu fotomiksera CW zostały porównane z literaturą oraz wynikami otrzymanymi metodą spektroskopii czasowej TDS. W ten sposób potwierdzono powtarzalność oraz wiarygodność pomiarów dla obu metod i urządzeń.
- Za pomocą fotomiksera pracy ciągłej oraz impulsowej zbadano szereg materiałów wypełniających i tym samym określono grupę substancji z których można wykonać uchwyty, podajniki do próbek, etc, a które są przezroczyste dla fali terahercowej.
- Zbadany został wpływ powietrza atmosferycznego, w którego skład między innymi wchodzi para wodna, na widmo mierzonych substancji. Pokazano, że zakłócenia pochodzenia atmosferycznego mogą być skutecznie minimalizowane poprzez osuszenie lub wypełnienie komory pomiarowej gazem atomowym.
- Podjęta została próba modelowania cząsteczki famotydyny przy pomocy symulacji komputerowej. Wynik obliczeń wykonanych przy zastosowaniu podejścia DFT (*Density Functional Theorem*) wykazał zgodność widma z wynikami uzyskanymi z pomiarów w zakresie od 20 do 60 cm^{-1} .
- Przy wykorzystaniu terahercowej techniki spektroskopii czasowej TDS, zbadano szereg substancji stosowanych w przemyśle farmaceutycznym oraz ich mieszanin. Badano popularne substancje pomocnicze oraz aktywne. To umożliwiło zbudowanie bazy widm, na której podstawie określone zostały możliwości wykrywania obecności jakościowej i ilościowej tych składników. Otrzymane wyniki udowodniły postawioną w pracy tezę, że w zakresie od 200 GHz do 3 THz większość badanych substancji

posiada unikalne linie widmowe (*finger prints*). Równocześnie udowodniona została teza, że unikalnie „linie papilarne” są widoczne również w mieszaninach fizycznych substancji, co umożliwia wykrywanie obecności tych substancji.

- Podjęta próba wykrywania form polimorficznych tej samej substancji na przykładzie acyklowiru dowiodła, że substancja pochodząca od dwóch różnych producentów jest substancją o tej samej formie polimorficznej. Pokazano także, że uwodnienie acyklowiru jest natychmiast zauważalne w zmianie widma znajdującego się w paśmie terahercowym.
- Na przykładzie glukozy zbadano dynamikę procesu uwodnienia. Rozpoznanie uwodnienia w cząsteczce glukozy oraz stopnia uwodnienia próbki zademonstrowano na wykresie widmowym, gdzie widać wyraźnie jak w miarę osuszania próbki jedne linie widmowe zanikają, aby pojawić się w innych miejscach. Wysokość linii widmowych stanowi o stopniu uwodnienia próbki.
- Sprawdzona została teza o addytywności widma w mieszaninach wybranych substancji farmakologicznych. Można postawić wniosek, że dla substancji o jednakowym stężeniu molowym w próbce wystarczy jedynie dodać widma, aby estymować widmo mieszaniny. Jeśli stężenia molowe są różne, czyli ilość cząsteczek danej substancji jest różna to wtedy widma mieszaniny są addytywne, ale z uwzględnieniem współczynników wagowych. Ta informacja umożliwia badanie składu ilościowego i jakościowego mieszanin fizycznych przez komputerowe estymowanie widm mieszanin i porównywanie z wynikiem pomiaru próbki. W tym przypadku umożliwia to kontrolę na linii produkcyjnej *on-line* substancji znajdujących się w produkcji farmaceutycznym.
- Wszystkie widma zmierzone metodą CW lub TDS charakteryzowały się obecnością trendu, co widoczne jest w systematycznym przyroście wartości absorbancji niezależnie od obecności lub braku pików absorpcyjnych. Kąt nachylenia trendu liniowego w niektórych przypadkach stanowi informację charakterystyczną dla substancji, co może okazać się pomocne przy wykrywaniu preparatów nie wykazujących wyraźnych linii absorpcyjnych.

9. Podziękowania.

Dla:

Jezusa Chrystusa – jako wyraz mojej wiary i wdzięczności za danie mi talentów potrzebnych do wykonania tej pracy oraz za wszystkie inne dary o których On wie.

Isabelli Nowak – mojej córce – za bycie największą motywacją do ukończenia niniejszej dysertacji oraz źródłem nieskończonej radości w moim życiu.

Lynne Nowak – mojej żonie – za to że urodziła mi córkę, co jest najwspanialszą rzeczą jaką mi się w życiu przydarzyła.

Mirosława i Alicji Nowak – moich rodziców – za wsparcie fizyczne i psychiczne.

Marii Kut – mojej babci – za wsparcie w rutynie codziennego życia.

dr hab. prof. nadzw. PWr Edwarda F. Plińskiego – w szczególności nie tylko nadzwyczajnego profesora, ale nadzwyczajnego, zwykłego człowieka, który sprawił, że to wszystko było możliwe.

Karoliny Łosek i Huberta Kut – chrzestnym mojego dziecka – na których zawsze mogłem liczyć w wypełnianiu zadań rodziców chrzestnych, a także w kwestiach prywatnych.

Adriana Borowca oraz Michała Mamzerowskiego – kolegów z czasów szkolnych – którzy zawsze są we właściwym miejscu i czasie specjalnie dla mnie, kiedy tego najbardziej potrzebuje. Za wszystkie wspólnie przeżyte przygody lat szkolnych i późniejszych, które miały ogromny wpływ na ukształtowanie mojej osobowości.

Całej rodziny w Polsce, która mi pomagała w wielu aspektach życia, motywowała i wspierała w najtrudniejszych chwilach zwątpienia.

dr. inż. Antoniego Izworskiego – mojego promotora pracy magisterskiej – który otworzył mi drogę do dalszej kariery naukowej.

mgr inż. Przemysław Jarząba – człowieka, który wytworzył pierwszą falę terahercową w Polsce w 2008 roku – za wspólne zmagania i doświadczenia zdobyte podczas eksperymentów laboratoryjnych oraz prywatnie, jako koledze.

dr inż. Tomasza Misiaszka – za wykonanie symulacji komputerowej widma famotydy.

prof. dr. Martina Kocha – profesora z Politechniki Brunswickiej – który gościł mnie w swoim zespole terahercowym przez pół roku, pozwalając zdobyć wiedzę i doświadczenie o sposobie pracy laboratoriów na światowym poziomie.

Dziękuję wszystkim osobą z którymi miałem okazję współpracować podczas czterech lat pracy nad swoim doktoratem – zarówno w Polsce jak i w Niemczech.

10. Referencje.

- [2.1] E. A. Gorlich, “Więcej światła! Źródła promieniowania synchrotronowego”, *Foton*, **88**, 4-12 (2005).
- [2.2] T. Huege, H. Falcke, “Principles of synchrotron emission in an astrophysical context”, *NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry*, **135**, 13-27 (2004).
- [2.3] G. P. Williams, “High-power terahertz synchrotron sources”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **362**, 403-414 (2004).
- [2.4] A. Kisiel, “Synchrotron jako narzędzie: Zastosowania promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego.”, *Synchrotron Radiation in Natural Science*, **5**, (2006) No.3.
- [2.5] T. Lefevre, J. Gardelle, J. L. Rullier, C. Vermare, “Free-Electron Laser as a Driver for a Resonant Cavity at 35 GHz”, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1188-1191 (2000) No.6.
- [2.6] S. Krishnagopal, V. Kumar, S. Maiti, S. S. Prabhu, S. K. Sarkar, “Free-electron lasers”, *Cur. Sci.*, **87**, 1066-1077 (2004) No. 8.
- [2.7] T. C. Marshall, “Free electron lasers”, New York NY, Macmillan Publ. Co., 1985.
- [2.8] Z. Huang, K. Kim, “A Review of X-ray Free-Electron Laser Theory”, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **10**, 034801-1-26 (2007).
- [2.9] B. W. J. McNeil, N. R. Thompson, “X-ray free-electron lasers”, *Nature photonics*, **4**, 814-821 (2010).

- [2.10] B. C. Edwards, "Space elevator: an ideal application for the free-electron laser", *Proc. SPIE*, **4632**, 134-140 (2002).
- [2.11] N. Kumar, U. Singh, A. Kumar, H. Khatun, "Design of 35GHz gyrotron for material processing applications", *Progress In Electromagnetics Research B*, **27**, 273-288 (2011).
- [2.12] M. Yu. Glyavin, A. G. Luchinin, "Powerful terahertz gyrotrons based on pulsed magnets", *Terahertz Science and Technology*, **2**, 150-155 (2009) No. 4.
- [2.13] A. Samartsev, G. Gantenbein, G. Dammertz, S. Illy, S. Kern, W. Leonhardt, A. Schlaich, M. Schmid, M. Thumm, "Development of Frequency Step Tunable 1 MW Gyrotron at 131 to 146.5 GHz", *IEEE International Vacuum Electronics Conference*, 269-270 (2011).
- [2.14] L. Brillouin, "A Theorem of Larmor and Its Importance for Electrons in Magnetic Fields", *Phys. Rev.*, **67**, 6-7, 260-266 (1945).
- [2.15] A. Litvak, K. Sakamoto, M. Thumm, "Innovation on high-power long-pulse gyrotrons", *Plasma Phys. Control. Fusion*, **53**, 124002 (2011).
- [2.16] Q. Chang, D. Yang, L. Wang, "Broadband THz Generation from Photoconductive Antenna", *Progress In Electromagnetics Research Symposium, Hangzhou, China*, 331-335 (2005).
- [2.17] Kh. Nerkararyan, S. Hovsepyan, E. Gevorgyan, and N. Margaryan, "Coherent Terahertz Emission From Photoconductive Antenna", *Armenian Journal of Physics*, **1**, 234-241 (2008) No. 4.
- [2.18] F. E. Doany, D. Grischkowsky, and C.-C. Chi, "Carrier lifetime versus ion-implantation dose in silicon on sapphire", *Appl. Phys. Lett.* **50**, 460 (1987).
- [2.19] S. Gupta, M. Y. Frankel, J. A. Valdmanis, J. F. Whitaker, and G. A. Mourou, "Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures", *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3276 (1991).
- [2.20] K. A. McIntosh, K. B. Nichols, S. Verghese, and E. R. Brown, "Investigation of ultrashort photocarrier relaxation times in low-temperature-grown GaAs", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 354-356 (1997).

- [2.21] K. P. H. Lui and F. A. Hegmann, “Ultrafast carrier relaxation in radiation-damaged silicon on sapphire studied by optical-pump–terahertz-probe experiments”, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3478 (2001).
- [2.22] H. Nemec, A. Pashkin, P. Kuzel, M. Khazan, S. Schnull, I. Wilke, “Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy”, **90**, 1303-1306 (2001) No. 3.
- [2.23] E. R. Brown, K. A. McIntosh, F. W. Smith, M. J. Manfra, C. L. Dennis, "Measurements of optical-heterodyne conversion in low-temperature-grown GaAs," *Applied Physics Letters* , **62**, 1206-1208 (1993) No. 11.
- [2.24] S. Matsuura, H. Ito, “Generation of CW Terahertz Radiation with Photomixing”, *Topics in App. Phys.*, **97**, 157 - 204 (2005).
- [2.25] C. A. Schmuttenmaer, “Exploring Dynamics in the Far-Infrared with Terahertz Spectroscopy”, *Chem. Rev.*, **104**, 1759-1779 (2004).
- [2.26] M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer, “Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, **62**, 15764-15777 (2000) No. 2.
- [2.27] M. Hoffmann, “Novel Techniques in THz-Time-Domain-Spectroscopy”, *Thesis*, University of Freiburg (2006).
- [2.28] V. B. Gorfinkel, S. Luryi, B. Gelmont, “Theory of Gain Spectra for Quantum Cascade Lasers and Temperature Dependence of their Characteristics at Low and Moderate Carrier Concentrations”, *IEEE Journal of quantum electronics*, **32**, 1995-2003 (1996) No. 11.
- [2.29] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori i inni, “Quantum Cascade Laser”, *Science*, **264**, 5158, 553 – 556 (1994).
- [2.30] T. Gensty, W. Elsasser, C. Mann, “Intensity noise properties of quantum cascade lasers”, *Optics express*, **13**, 2032 (2005) No. 6.
- [2.31] A. Schneider, “Theory of terahertz pulse generation through optical rectification in a nonlinear optical material with a finite size”, *Phys. Rev. A*, **82**, 033825-1-4 (2010).

- [2.32] A. Schneider, P. Gunter, "Spectrum of Terahertz Pulses from Organic DAST Crystals", *Ferroelectrics*, **318**, 83-88 (2005).
- [2.33] Arno Schneider, Max Neis, Marcel Stillhart, Blanca Ruiz, Rizwan U. A. Khan, and Peter Gunter, "Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment", *J. Opt. Soc. Am. B*, **23**, 1822-1834 (2006) No. 9.
- [2.34] V. Krishnakumar, and R. Nagalakshmi, "Terahertz Generation in 3-Nitroaniline Single Crystals", *Cryst. Growth Des.*, **8**, 3882-3884 (2008) No. 11.
- [3.1] S. P. Langley, *Science*, „On the thermal balance", **2**, 11-12 (1881).
- [3.2] S. V. Mitko, A. Yu. Oudalov, Yu. B. Udalov, P. J. M. Peters, K. J. Boller, "Thermo reflectance bolometry", *Rev. of Scient. Instr.*, **76**, 013101-1-5 (2005).
- [3.3] S.V. Mitko, Yu.B. Udalov, P.J.M. Peters, K.J. Boller, "Fast Thermo-reflectance Bolometry", *Proc. IEEE/LEOS, Benelux*, (2003).
- [3.4] H. Rashid, V. Desmaris, V. Belitsky, "Design and Simulations of a Micromachined Golay-cell Based THz", *IRMMW-THz 2010 35th Int. Conf.*, 1-2 (2010).
- [3.5] K. Yamashita, A. Murata M. Okuyama, "Golay-Cell Type of Miniaturized Infrared Sensor Using Si-Diaphragm", *Solid State Sensors and Actuators Int. Conf. Chicago*, **2**, 1067-1070 (1997).
- [3.6] L. O. T. Fernandes, P. Kaufmann, R. Marcon, A. S. Kudaka, A. Marun, R. Godoy, E. C. Bortolucci, M. Beny Zakia, J. A. Diniz, "Photometry of THz Radiation using Golay Cell Detector", *General Assembly and Scientific Symposium, XXXth URSI*, 1-4 (2011).
- [3.7] J. B. Chevrier, K. Baert, T. Slater, A. Verbist, "Micromachined infrared pneumatic detector for gas sensor", *Microsyst. Technol.*, **1**, 71-74 (1995).
- [3.8] T. W. Kenny, J. K. Reynolds, J. A. Podosek, E. C. Vote, L. M. Miller et al., *Rev. Sci. Instr.* **67**, 112 (1996).
- [3.9] M. C. Teich, "Homodyne Detection of Infrared Radiation from a Moving Diffuse Target", *Proc. Of the IEEE*, **57**, (1969) No. 5.
- [3.10] B. L. Schumaker, "Noise in homodyne detection", *Optics letters*, **9**, (1984) No. 5.

- [3.11] A. Pereira, F. Ostermann, C. Cavalcanti, "On the use of a virtual Mach–Zehnder interferometer in the teaching of quantum" mechanics, *Physics education*, **44**, (2009) No.3.
- [3.12] P. P. Jarząb, K. Nowak, E. F. Pliński, "Frequency aspects of the THz photomixer", *Optics communications*, **285**, 1308-1313 (2012), Issue 6.
- [3.13] J. Witkowski, P. Jarząb, K. Nowak, R. Wilk, M. Mikulics, E. F. Pliński, "Fourier transform in THz measurements of refractive index.", *IRMMW-THz 2009 the 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave*, Busan, Korea, (2009).
- [3.14] D. Saeedkia, S.Safavi-Naeini, "Terahertz Photonics: Optoelectronic Techniques for Generation and Detection of Terahertz Waves", *JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY*, **26**, 2409-2423 (2008) No. 15.
- [3.15] L. Yun-Shik, "Principles of Terahertz Science and Technology", Springer (2009).
- [3.16] K. Nowak, P. P. Jarzab, E. F. Pliński, "Limitations of the terahertz photomixer", *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123113 (2011).
- [3.17] E. Benkler, H. R. Telle, K. Weingarten, L. Krainer, G. Spühler, U. Keller, "Characterization of ultrashort optical pulse properties by amplitude-modulation-balanced heterodyne gating", *Optics Letters*, **30**, 2016-2018 (2005), Issue 15.
- [3.18] C. Dorrer, D. C. Kilper, H. R. Stuart, G. Raybon, M. G. Raymer, "Linear Optical Sampling", *IEEE Photonics technology letters*, **15**, (2003) No. 12.
- [4.1] M. J. Fitch, R. Osiander, "Terahertz Waves for Communications and Sensing", *John Hopkins Apl. Tech. Digest*, **25**, 348-355 (2004) No. 4.
- [4.2] R. Piesiewicz, T. Kleine-Ostmann, N. Krumbholz, D. Mittleman, M. Koch, J. Schoebel, T Kurner, "Short-Range Ultra-Broadband Terahertz Communications: Concepts and Perspectives", *IEEE Antenna And Propagation Magazine*, **49**, 24-39 (2007) No. 6.
- [4.3] H. Roehle, R. J. B. Dietz, H. J. Hensel, J. Bottcher, H. Kunzel, D. Stanze, M. Schell, B. Sartorius, "Next generation 1.5 μm terahertz antennas: mesa-structuring of InGaAs/InAlAs photoconductive layers", *Opt. Exp.*, **18**, 2296-2301 (2010) No. 3.

- [4.4] M. Tani, P. Gu, M. Hyodo, K. Sakai, T. Hidaka, "Generation of coherent terahertz radiation by photomixing of dual-mode lasers", *Optical and quantum electronics*, **32**, 503-520 (2000) No. 4-5.
- [4.5] K. Yelen, L. M. B. Hickey, M. N. Zervas, "A New Design Approach for Fiber DFB Lasers With Improved Efficiency", *IEEE Journal of quantum electronics*, **40**, 711-720 (2004) No. 6.
- [4.6] S. Matsuura, H. Ito, "Generation of CW Terahertz Radiation with Photomixing", *Topics in Applied Physics*, **97**, 157-202 (2005).
- [4.7] A. Karar, N. Das, C. L. Tan, K. Alameh, Y. T. Lee et al., "High-responsivity plasmonics-based GaAs metal-semiconductor-metal photodetectors", *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133112 (2011)
- [4.8] M. C. Hargis, R. E. Carnahan, J. S. Brown, and N. M. Jokerst, "Epitaxial Lift-off GaAs/AlGaAs Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors with Back Passivation", *IEEE Phot. Tech. Lett.*, **5**, 1210-1212 (1993) No. 10.
- [4.9] D. Li, Y. Huang, "Comparison of terahertz antennas", *European Conference on Antennas and Propagation*, 1-5 (2006).
- [4.10] R. Singh, C. Rockstuhl, C. Menzel, T. P. Meyrath, M. He H. Giessen, F. Lederer, W. Zhang, "Spiral-type terahertz antennas and the manifestation of the Mushlake principle", *Opt. Exp.*, **17**, 9971-9980 (2009) No. 12.
- [4.11] F. Miyamaru, Y. Saito, M. W. Takeda, L. Liu, B. Hou, W. Wen, P. Sheng, "Emission of terahertz radiations from fractal antennas", *App. Phys. Lett.*, **95**, 221111 (2009).
- [4.12] J. V. Rudd, J. L. Johnson, D. M. Mittleman, "Quadrupole radiation from terahertz dipole antennas", *Opt. Lett.*, **25**, 1556-1558 (2000) No. 20.
- [4.13] M. Dragoman, A. A. Muller, D. Dragoman, F. Coccetti, R. Plana, "Terahertz antenna based on grapheme", *Jurnal of App. Phys.*, **107**, 104313 (2010).
- [4.14] P. Kordos, M. Marso, M. Mikulics, "Performance optimization of GaAs-based photomixers as sources of THz radiation", *App. Phys. A*, **87**, 563-567 (2007).

- [4.15] Y. Chung, C. Cheon, , J. Son, S. Hahn, “FDTD Analysis of Propagation Characteristics of Tera-Hertz Electromagnetic Pulses”, IEEE Transactions On Magnetics, **36**, 951-955 (2000) No.4.
- [4.16] J. V. Rudd, D. M. Mittleman, “Influence of substrate-lens design in terahertz time-domain spectroscopy”, J. Opt. Soc. Am. B, **19**, 319-329 (2002) No. 2.
- [4.17] S. U. Dankowski, D. Streb, M. Ruff, P. Kiesel, M. Kneissl et al., “Above band gap absorption spectra of the arsenic antisite defect in low temperature grown GaAs and AlGaAs”, Appl. Phys. Lett., **68**, 37-39 (1996).
- [4.18] S. Pilla , “Enhancing the photomixing efficiency of optoelectronic devices in the terahertz regime”, Appl. Phys. Lett., **90**, 161119 (2007).
- [4.19] I. S. Gregory, M. J. Evans, H. Page, S. Malik, I. Farrer et al., “Analysis of photomixer receivers for continuous-wave terahertz radiation”, Appl. Phys. Lett., **91**, 154103 (2007).
- [4.20] E. Brown, F. Smith, K. McIntosh, “Coherent millimeter-wave generation by heterodyne conversion in low-temperature-grown GaAs”, Appl. Phys., **73**, 1380-1484 (1993).
- [4.21] Y. Rahmat-Samii, “Microwave Holography of Large Reflector Antennas – Simulation Algorithms”, IEEE Transactions on antennas and propagation. **33**, 1194-1203 (1985) No. 11.
- [4.22] P. P. Jarzab, K. Nowak, M. J. Walczakowski, L. Augustyn, M. Mikulics, R. Wilk, J. S. Witkowski, E. F. Plinski, “Selected polymers on CW and pulsed THz investigations”, Opto-Electronics Rev., 3, (2012), w druku.
- [4.23] S. Preu, S. Malzer, G. H. Dohler, Q. Z. Zhao, M. Hanson et al., “Interference between two coherently driven monochromatic terahertz sources”, Appl. Phys. Lett. 92, 221107 (2008).
- [4.24] R. Pecen, M. D. Salim, A. Zora, “A LabView Based Instrumentation System for a Wind-So-lar Hybrid Power Station”, Journ. Of Ind. Tech., **20**, 1-8 (2004) No. 3.
- [4.25] S. C. Molitor, M. Tong, D. Vora, “MATLAB-based Simulation of Whole-Cell and Single-Channel Currents”, JUNE, **4**, A74-A82 (2006) No. 2.
- [4.26] R. Wilk, “Switchable THz Reflectors”, *Thesis*, Technical University of Braunschweig (2007).

- [4.27] A. J. Deninger, T. Gobel, D. Schonherr, T. Kinder, A. Roggenbuck et al., “Precisely tunable continuous-wave terahertz source with interferometric frequency control”, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 044702 (2008).
- [5.1] J. S. Melinger, Y. Yang, M. Mandeghar, A. Shutler, D. Grischkowsky, „THz Detection of Small Molecule Vapors over Long Paths in the Atmospheric Transmission Windows”, *IRMMW-THz 36th Int. Conf.*, 1-3 (2011).
- [5.2] John A. Taylor and Peter E. Tannenwald, Neal R. Erickson, Gerald F. Dionne and James F. Fitzgerald “Submillimeter-wave heterodyne spectroscopy with a compact solid state radiometer”, *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **6**, (1985) No. 8.
- [5.3] G. F. Dionne, J. F. Fitzgerald, T-S. Chang, M. M. Litvak, H. R. Fetterman, “Radiometric observations of the 752.033-GHz rotational absorption line of H₂O from a laboratory jet”, *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **1**, (1980) No. 4.
- [5.4] Radiocommunication Study Groups , “Working Document towards a Report or Recommendation on the Use of Passive Remote Sensing Spectrum between 275 and 3 000 GHZ”, Working group 7C, 2 April (2008).
- [5.5] Brian J. Drouin and Shanshan Yu and Charles E. Miller and Holger S.P. Müller and Frank Lewen and Sandra Brünken and Hideta Habara, “Terahertz spectroscopy of oxygen, O₂, in its $3\Sigma^-g$ and 1Δ electronic states: THz Spectroscopy of O₂”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **111**, 1167-1173 (2010) No. 9.
- [5.6] Y. H. Lo, R. Leonhardt, “Aspheric lenses for terahertz imaging”, *Opt. Expr.*, **16**, 15991-8 (2008) No. 20.
- [5.7]. B. Scherger, Ch. Jordens, M. Koch, “Variable-focus terahertz lens”, *Opt. Expr.*, **19**, 4529-35 (2011) No. 5.
- [5.8] R. Piesiewicz, C. Jansen, S. Wietzke, D. Mittleman, M. Koch, T. Kurner, „Properties of building and plastic materials”, *Int. J. Infrared, Milli. Waves*, **28**, 363-371 (2007).
- [5.9] S. Atakramiansa, S. A. Vahidb, B. M. Fischera, H. Ebendorff-Heidepriemb, T. Monrob, D. Abbotta, “Microwire Fibers for Low Loss THz Transmission”, *Proc. of SPIE*, **6414**, 64140I-1-6.
- [5.10] J. Axel Zeitler, Philip F. Taday, David A. Newnham, Michael Pepper, Keith C. Gordon and Thomas Rades, “Terahertz pulsed spectroscopy and imaging in the pharmaceutical setting – a review”, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **59**, 209-223 (2007).

- [6.1] M. G. Hongwei, Z. Wenfeng, W. Z. Zhang, X. Yu, W. Li, „Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Four Hydroxycinnamic Acid Derivatives”, *J Biol Phys*, 32, 403 –412 (2006).
- [6.2] T. Yasui, Y. Kabetani, E. Saneyoshi, S. Yokoyama, T. Araki, „Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241104 (2006).
- [6.3] S. Kono, M. Tani, P. Gu, K. Sakai, „Detection of up to 20 THz with a low-temperature-grown GaAs photoconductive antenna gated with 15 fs light pulses”, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (2000) No. 25.
- [6.4] H. Liu, Y. Chen, X. C. Zhang, „Characterization of Anhydrous and Hydrated Pharmaceutical Materials with THz Time-Domain Spectroscopy”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96, 927-934 (2007) No. 4.
- [6.5] Y. C. Shen, P. C. Upadhyaya, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, I. S. Gregory, C. Baker, W. R. Tribe, M. J. Evans, „Generation and detection of ultrabroadband terahertz radiation using photoconductive emitters and receivers”, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 164-166 (2004) No. 2.
- [6.6] S. Kono, M. Tani, K. Saka, „Ultrabroadband photoconductive detection: Comparison with free-space electro-optic sampling”, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 898-900 (2001) No. 7.
- [6.7] N. Kehtarnavaz, N. Kim, „Digital Signal Processing System-Level Design Using LabVIEW”, *Elsavier*, (2005).
- [6.8] W. Withayachumnankul, B. Ferguson, T. Rainsford, S. P. Micken, D. Abbott, „Simple material parameter estimation via terahertz time-domain spectroscopy”, *Electronics Letters*, **41**, (2005) No. 14.
- [6.9] L. Duvillaret, F. Garet, J. L. Coutaz, „A Reliable Method for Extraction of Material Parameters in Terahertz Time-Domain Spectroscopy”, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, **2**, 739-746 (1996) No. 3.
- [6.10] W. Withayachumnankul, H. Lin, S. P. Micken, B. M. Fischer, and D. Abbott, „Analysis of Measurement Uncertainty in THz-TDS”, *Proc. of SPIE*, **6593**, 659326 (2007).
- [6.11] R. Piesiewicz, T. Kleine-Ostmann, N. Krumbholz, D. Mittleman, M. Koch, T. Kurner, „Terahertz characterisation of building materials”, *Electronics Lett.*, 41, (2005) No. 18.

- [6.12] J. T. Kindt and C. A. Schmuttenmaer, „Far-Infrared Dielectric Properties of Polar Liquids Probed by Femtosecond Terahertz Pulse Spectroscopy”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10373-10379 (1996).
- [7.1] P.F. Taday, „Applications of terahertz spectroscopy to pharmaceutical sciences”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 351-364 (2004).
- [7.2] B. Karolewicz, E. F. Pliński, A. Górniak, A. Owczarek, K. Nartowski, J. Pluta, B. Fuglewicz, S. Plińska, P. P. Jarząb, K. Nowak, M. J. Walczakowski, Ł. Augustyn, „Promieniowanie terahercowe w naukach farmaceutycznych”, *Farm. Pol.*, **68**, 138-145, (2012) No. 2.
- [7.3] S. O’Neil, „Implementing Process Analytical Technology”, Conf. 3-6 June 2003 Brussels.
- [7.4] J. A. Zeitlera, K. Kogermannd, J. Rantanenf, T. Radesb, P. F. Taday, M. Peppera, J.Aaltonend, C. J. Strachan, „Drug hydrate systems and dehydration processes studied by terahertz pulsed spectroscopy”, *Int. J. of Pharm.*, **334**, 78-84 (2007).
- [7.5] G. Cole, J. Hogan, M. E. Aulton, „Pharmaceutical Coating Technology”, Informa Healthcare, October (1995).
- [7.6] S. C. Porter, „Pharmaceutical Process Scale-Up”, Informa Healthcare, (2005).
- [7.7] J. McGinity (ed.), Linda A. Felton (ed.), „Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms, third edition”, Infirma-HC, (2008).
- [7.8] J. D. Perez-Ramos, W. P. Findlay, G. Peck, K. R. Morris, „Quantitative analysis of film coating in a pan coater based on in-line sensor measurements”, *AAPS PharmSciTech*, **6**, 127-136 (2005), No. 1.
- [7.9] M. D. Mowery, R. Sing, J. D. Kirsch, A. Razaghi, S. Béchar, R. A. Reed, „Rapid at-line analysis of coating thickness and uniformity on tablets using laser induced breakdown spectroscopy”, *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, **28**, 935-943 (2002).
- [7.10] Cogdill RP, Drennen JK. „Near-infrared spectroscopy” In: H. G. Brittain (ed.), „Spectroscopy of pharmaceutical solids”, NY: Taylor & Francis Group; 313-412 (2006).

- [7.11] J. D. Kirsch, J. K. Drennen, „Determination of film-coated tablet parameters by near-infrared spectroscopy”, *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, **13**, 1273-1281 (1995).
- [7.12] W. Limwikrant, K. Higashi, K. Yamamoto, K. Moribe, „Characterization of ofloxacin-oxalic acid complex by PXRD, NMR and THz spectroscopy.”, *Int. J. Pharm.*, **382**, 50-55 (2009).
- [7.13] M. Hangyo, M. Tani, T. Nagashima, „Terahertz time-domain spectroscopy of solids: a review” *Int. J. of Infrared and Millim. Waves*, **26**, 1661-1690 (2005), No. 12.
- [7.14] R. P. Cogdill, S. M. Short, R. Forcht, Z. Shi, Y. Shen, P. F. Taday, C. A. Anderson, J. K. Drennen, „An efficient method-development strategy for quantitative chemical imaging using terahertz pulse spectroscopy”, *J. of Pharm. Innovation*, 63-75 (2006).
- [7.15] J. A. Zaitler, P. F. Taday, D. A. Newnham, M. Pepper, K. C. Gordon, T. Rades, „Terahertz pulsed spectroscopy and imaging in the pharmaceutical setting – a review”, *J. of Pharm. and Pharmacol.*, **59**, 209-223 (2007).
- [7.16] Y. C. Shen, P. F. Taday, „Development and Application of Terahertz Pulsed Imaging for Nondestructive Inspection of Pharmaceutical Tablet”, *IEEE J. of sel. top. in quantum electronics*, **14**, 407-415 (2008), No. 2.
- [7.17] R. Piesiewicz, C. Jansen, S. Wietzke, D. Mittleman, M. Koch, T. Kürner, „Properties of building and plastic materials”, *Int. J. Infrared, Milli. Waves*, **28**, 363-371 (2007).
- [7.18] D.M. Mittleman, M. Gupta, R. Neelamani, R.G. Baraniuk, J.V. Rudd, M. Koch, „Recent advances in terahertz imaging”, *Appl. Phys. B*, Invited paper (1999).
- [7.19] N. Yamamoto, O. Kambara, K. Yamamoto, A. Tamura, S. Saito, K. Tominaga, „Temperature and hydration dependence of low-frequency spectra of poly-L-glutamic acid with different secondary structures studied by terahertz time-domain spectroscopy”, **8**, *Soft Matter*, 1997-2012 (2006).
- [7.20] C. J. Strachan, P. F. Taday, D. A. Newnham, K. C. Gordon, J. A. Zaitler, M. Pepper, T. Rades, Using terahertz pulsed spectroscopy to quantify pharmaceutical polymorphism and crystallinity, *J. Pharm. Sci.* 2005, 94:837-846.
- [7.21] H. B. Liu, X. C. Zhang, „Dehydration kinetics of D-glucose monohydrate studied using THz time-domain spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.*, 429, 229-233 (2006).

- [7.22] H. B. Liu, Y. Chen, X. C. Zhang, „Characterization of Anhydrous and Hydrated Pharmaceutical Materials with THz Time-Domain Spectroscopy”, *J. of Pharm. Sci.*, **96**, 927-934 (2007), No. 4.
- [7.23] P.C. Upadhyay, Y.C. Shen, A.G. Davies, E.H. Linfield, „Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Glucose and Uric Acid”, *J. of Biol. Phys.*, 29, 117-121 (2003).
- [7.24] M. D. King, T. N. Blanton, S. T. Mixture, T. M. Korter, „Prediction of the Unknown Crystal Structure of Creatine Using Fully Quantum Mechanical Methods”, **11**, 5733-5740 (2011).
- [7.25] D. J. Montana, L. Davis, „Training feedforward neural networks using genetic algorithms”, *Proc. of the 11th int. j. conf. on Artificial intelligence*, 1, USA 762-767.
- [7.26] Materiały niepublikowane. Laboratorium prof. Martina Kocha, High Frequency Institute, Braunschweig University, Braunschweig 2009.
- [7.27] Y. C. Shen, „Terahertz pulsed spectroscopy and imaging for pharmaceutical applications, A review”, *Int. J. Pharm.* **417**, 48-60 (2011).
- [7.28] B. M. Fischer, H. Helm, P. U. Jepsen, „Chemical recognition with Broadband THz Spectroscopy”, *Proc. IEEE*, **95**, 1593-1603 (2007).
- [7.29] S. Atakramiansa, S. A. Vahidb, B. M. Fischera, H. Ebendorff-Heidepriemb, T. Monrob, D. Abbotta, “Microwire Fibers for Low Loss THz Transmission”, *Proc. of SPIE*, 6414.