

文章编号: 2095-4980(2024)08-0823-05

高分辨太赫兹衰减全反射频域光谱系统

方兴, 张鹿, 张红旗, 杨作民, 吕治东, 余显斌*

(浙江大学 信息与电子工程学院, 浙江 杭州 310000)

摘要: 由于水对太赫兹(THz)波具有强烈的吸收, 含水样本的太赫兹光谱检测面临重大挑战。为解决太赫兹光谱对含水样本的高灵敏检测问题, 本文提出并实验验证了一种太赫兹衰减全反射(ATR)的高分辨频域光谱系统。该系统采用创新式光混频相干检测技术, 获得了出色的动态范围和分辨力性能, 在 0.3~1.2 THz 范围内, 峰值动态范围超过 100 dB, 频率分辨力高达 100 MHz。创新式的 ATR 架构有效提升了灵敏度, 在对不同浓度 α -乳糖水溶液的实验测量中, 实现了对水溶液样本的直接、精确定量检测。

关键词: 高分辨太赫兹频域光谱; 相干检测; 衰减全反射; α -乳糖

中图分类号: O433.1

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2024126

High resolution Attenuated Total Reflection terahertz frequency-domain spectroscopy

FANG Xing, ZHANG Lu, ZHANG Hongqi, YANG Zuomin, LYU Zhidong, YU Xianbin*

(College of Information Science and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310000, China)

Abstract: Due to the strong absorption of terahertz(THz) by water, the detection of terahertz spectroscopy for aqueous samples faces significant challenges. To address the issue of high-sensitivity detection of aqueous samples using terahertz spectroscopy, this paper proposes and experimentally verifies a high-resolution frequency-domain spectroscopy system based on terahertz Attenuated Total Reflection(ATR). The system employs an innovative optical heterodyne coherent detection technique, achieving excellent dynamic range and resolution performance. Within the range of 0.3 to 1.2 THz, the peak dynamic range exceeds 100 dB, and the frequency resolution reaches up to 100 MHz. The innovative ATR architecture effectively enhances sensitivity, and in experimental measurements of aqueous solutions with different concentrations of α -lactose, the system has realized direct and accurate quantitative detection of the aqueous samples.

Keywords: high resolution terahertz frequency domain spectroscopy; coherent detection; Attenuated Total Reflection; α -lactose

太赫兹波(0.1~10 THz)介于微波和红外波段之间, 具有非电离、光子能量低、载频高、带宽大、穿透性好等优点^[1], 在大容量通信、高分辨力雷达和非接触式检测等方面受到极大关注^[2-5]。由于大多数分子的振动和旋转能级都位于太赫兹波段^[6], 因此宽带太赫兹光谱在安全筛查^[7]、化学检测^[8-9]和生物医学研究^[10]中得到广泛应用。以往的太赫兹光谱学研究通常基于时域光谱系统生成和捕获宽带太赫兹脉冲^[11], 频谱带宽覆盖 0.2~3 THz 范围, 峰值信噪比在 60 dB 以上, 但采集速度和频谱分辨力受机械延迟线的限制。近年来, 基于光混频相干检测的太赫兹频域光谱(THz-FDS)提供了增强的频率分辨力和简化的系统架构, 并带来了更灵活的频率选择性^[12], 这为太赫兹光谱检测提供了一种更快速、更具成本效益的方法。另外, 传统的透射式和反射式光谱分别面临着散射增强和信号强烈衰减的问题^[13-15]。为应对这一挑战, 在太赫兹频率范围内采用衰减全反射(ATR)模式^[16]。ATR 模式利

收稿日期: 2024-03-06; 修回日期: 2024-05-28

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB2903800); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划资助项目(2023C01139); 国家自然科学基金资助项目(62101483); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ21F010015)

*通信作者: 余显斌 email:xyu@zju.edu.cn

用太赫兹波在 ATR 棱镜表面全反射产生的倏逝波与样品相互作用，避免了透射损耗和反射带来的能量散射问题。在 ATR 模式下运行的 THz 光谱系统能够以更高的灵敏度检测含水样品，而不需要复杂的样品制备和系统设计^[17]。

本文提出一种基于光混频相干检测的太赫兹衰减全反射频域光谱系统 (THz-ATR-FDS)，频率分辨力为 100 MHz，峰值动态范围高达 100 dB。基于 THz-ATR-FDS 实验测量了不同浓度的 α -乳糖水溶液的吸收光谱， α -乳糖在 0.53 THz 处的吸收峰被准确识别，并基于峰值吸收系数实现了溶液浓度的定量检测。

1 理论分析与仿真

1.1 ATR 棱镜

ATR 原理如图 1 所示，ATR 棱镜为高阻硅制成的 Dove 棱镜，高阻硅在太赫兹波段具有较高的透过率，折射率为 3.42。作为探测信号的太赫兹波束经由空间反射镜组准直并汇聚后，以水平方向入射 ATR 棱镜后，折射到棱镜的底面。根据菲涅尔全反射定理，当 θ_3 大于全反射临界角时，太赫兹波会在棱镜底面发生 ATR，产生沿表面传播的倏逝波；倏逝波与样品作用后，携带与样品介电特性有关的信息并被检测。

为满足全反射条件，待测样品的最大折射率 n_{\max} 可描述为：

$$n_{\max} = n_2 \sin \left(\theta + \arcsin \left(\frac{n_1 \sin \theta}{n_2} \right) \right) \quad (1)$$

式中： n_1 为空气的折射率； n_2 为 ATR 棱镜的折射率； θ 为棱镜的底角。ATR 棱镜拥有较高的折射率对 THz-ATR-FDS 的有效测量至关重要。本文选择高阻硅作为 ATR 棱镜的材料，其折射率 $n=3.42$ 。图 2(a) 为 THz-ATR-FDS 系统最大可测量折射率与 ATR 棱镜底角 θ 之间的关系。可以看出，最大可测量折射率随着棱镜底角的增加而增加，在 73° 时达到峰值 3.42，之后逐渐下降。因此，为提高 ATR 系统的折射率测量范围，必须保证底角不能太小。

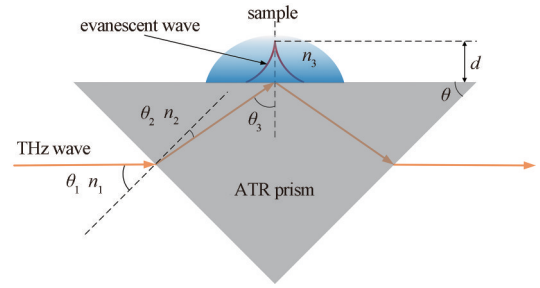


Fig.1 Schematic diagram of ATR prism
图 1 ATR 棱镜的原理图

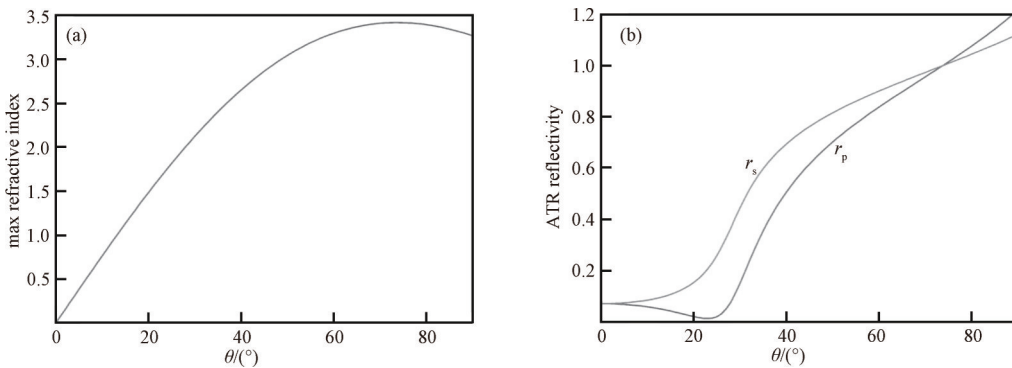


Fig.2 Relationship among the base angle of ATR prism and (a) maximum measurable refractive index; and (b) attenuated total reflectivity
图 2 ATR 棱镜底角与 (a) 最大可测折射率和 (b) 衰减全反射率的关系

ATR 的输出信号与输入信号之间的关系由全反射系数决定。总反射系数表示为 r_p 和 r_s ，对应于入射 p 偏振和 s 偏振的太赫兹波，可表示为：

$$r_s = \frac{n_2 \cos \theta - i \sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}}{n_2 \cos \theta + i \sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}} \quad (2)$$

$$r_p = \frac{n_1^2 \cos \theta - i n_2 \sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}}{n_1^2 \cos \theta + i n_2 \sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}} \quad (3)$$

式中 n_2 为样品的折射率，蒸馏水在太赫兹波段的折射率典型值为 $n_2=2$ 。图 2(b) 为全反射系数和底角之间的关系，可以看到，当底角小于 25° 时，全反射率随着底角的变大而下降；当底角超过 25° 时，全反射率随着底角增大而增加，且太赫兹波 p 偏振的全反射率大于 s 偏振。在 ATR 系统中，全反射率的增加表明信号强度和系统灵敏度的

增强，因此综合考虑系统灵敏度和折射率测量范围这两种因素，最终选择底角为 45° 的 ATR 棱镜，太赫兹波束以 p 偏振入射，对应最大可测量折射率为 2.88，衰减全反射率为 0.79。

1.2 吸收系数计算

光混频相干检测利用泵浦光和与之相干的探测光之间的频率差实现太赫兹信号的下变频，根据光混频相干探测原理，太赫兹接收器中的光电流 $I_{ph}(\omega)$ 可表示为：

$$I_{ph}(\omega) = E_{THz}(\omega) \cos(2\pi\Delta L\omega/c) \quad (4)$$

式中： E_{THz} 为 THz 电场的振幅； ΔL 为泵浦光和探测光之间的长度差，与样品的折射率和光纤长度有关； ω 为 THz 波的频率； c 为光在真空中的速度。通过希尔伯特变换，可获得光电流的复数形式：

$$\tilde{I}_{ph}(\omega) = I_{ph}(\omega) + iH(I_{ph}(\omega)) \quad (5)$$

式中 H 表示希尔伯特变换。因此可以很容易地得到参考信号与样本信号的衰减总系数的比值：

$$R = \tilde{I}_{sam}(\omega)/\tilde{I}_{ref}(\omega) = \frac{\tilde{I}_{sam}(\omega)\tilde{I}_{in}(\omega)}{\tilde{I}_{ref}(\omega)\tilde{I}_{in}(\omega)} = r_{sam}(\omega)/r_{ref}(\omega) \quad (6)$$

式中： $\tilde{I}_{sam}(\omega)$ 为样品信号； $\tilde{I}_{ref}(\omega)$ 为参考信号； $\tilde{I}_{in}(\omega)$ 为假设无空间损耗下的信号； $r_{ref}(\omega)$ 为参考信号的衰减总系数。根据 p 偏振辐射的非涅尔方程， $r_{sam}(\omega)$ 和 $r_{ref}(\omega)$ 分别满足：

$$r_{sam}(\omega) = \frac{n_{prism}^{1/2}(\tilde{n}_{sample} - \tilde{n}_{prism} \sin^2\theta_1)^{1/2} - \tilde{n}_{sample} \cos\theta_1}{n_{prism}^{1/2}(\tilde{n}_{sample} - \tilde{n}_{prism} \sin^2\theta_1)^{1/2} + \tilde{n}_{sample} \cos\theta_1} \quad (7)$$

$$r_{ref}(\omega) = \frac{n_{prism}^{1/2}(n_{air} - n_{prism} \sin^2\theta_1)^{1/2} - n_{air} \cos\theta_1}{n_{prism}^{1/2}(n_{air} - n_{prism} \sin^2\theta_1)^{1/2} + n_{air} \cos\theta_1} = \exp(-0.118i) \quad (8)$$

式中： $n_{prism}=3.42$ 为 ATR 棱镜的折射率； $n_{air}=1$ 为空气的折射率； $\theta_1=55.7^\circ$ 为 THz 波的入射角。通过式(7)和式(8)，样品的复杂折射率为：

$$\tilde{n}_{sample} = n_{prism} \left[\frac{(1 - Rr_{ref})^2 \pm \sqrt{(1 - Rr_{ref})^4 - 4(1 + Rr_{ref})^2(1 - Rr_{ref})^2 \cos^2\theta_1 \sin^2\theta_1}}{2(1 + Rr_{ref})^2 \cos^2\theta_1} \right] \quad (9)$$

因此，吸收系数 α_{sample} 可表示为：

$$\alpha_{sample} = \frac{2\omega \text{Im}[\tilde{n}_{sample}]}{c} \quad (10)$$

2 系统架构

图 3(a) 为本文研发的 THz-ATR-FDS 系统的结构示意图。该系统采用了中心波长相差 5 nm 的 2 个分布式反馈 (Distributed Feedback Laser, DFB) 实施光混频相干检测技术。其中，DFB1 以固定频率运行，DFB2 则在线性扫频模式下工作。这 2 束激光在 3 dB 耦合器中被耦合，生成光学拍频信号，该信号分为两部分，分别作为发射端太赫兹光电导天线 (Photoconductive Antenna, PCA) 的激励信号和接收端 PCA 的探测信号。发射端的 InGaAs 光电导天线负责将光拍信号转换成太赫兹波。4 个离轴抛物面镜用于聚焦 THz 波至 ATR 棱镜表面，并将其引导至接收端。为实现 ATR 测量，在太赫兹光束的焦点处设置了 ATR 棱镜，以产生倏逝波，该波与放置在棱镜表面的样品发生相互作用。由于太赫兹波与探测信号在路径长度上存在差异，导致它们的频率不同，在接收端 PCA 中产生混频，经过锁相放大器放大处理后，可获取样品的太赫兹光谱信息。

所开发的 THz-ATR-FDS 系统能够获取 0.3~1.2 THz 范围内的太赫兹频谱，频率分辨力达到 50 MHz。图 3(b) 为基于 THz-ATR-FDS 系统在空气中对水蒸汽进行实验测量得到的原始光电流图谱。插图为 699.5~702.5 GHz 频段的放大信号，在 3.0 GHz 的带宽范围内有 60 个采样点，相应的频率分辨力为 50 MHz。

在光混频相干检测的 FDS 体系中，噪声特性对光谱测量的准确性至关重要。接收端 PCA 中的噪声光电流大小受 PCA 本身特性及接收器光功率的影响。通常采用动态范围来评估噪声对系统性能的影响。本实验中，系统的动态范围由光电流噪声水平和信号光电流幅值共同确定。通过将发射器的输入光功率设为 0，获得了接收器中

的噪声光电流,并记录了100个数据点以计算其均方根误差(Root Means Squared error, RMS)值。将此值与图3(b)中信号光电流幅值相除并进行对数运算,得到了系统的动态范围,如图3(c)所示。值得注意的是,在未考虑水蒸汽吸收的情况下,系统的峰值动态范围达到了100 dB,在0.3~1.2 THz频段的平均动态范围达到80 dB。

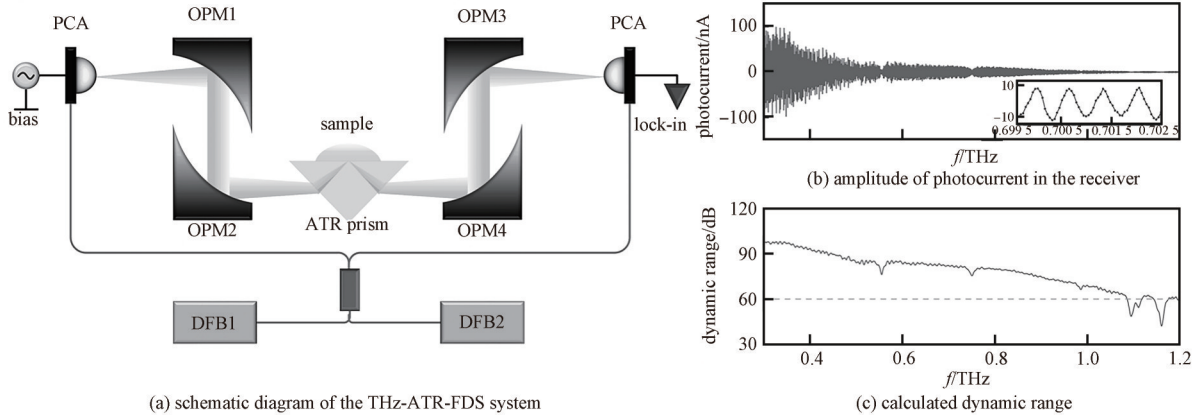


Fig.3 Measured photocurrent and dynamic range of the system

图3 系统实测光电流和动态范围

3 实验结果与分析

在传统透射式时域太赫兹光谱技术中,由于水分对光具有较强的吸收特性,容易掩盖样品本身的吸收峰,使低浓度含水样品的检测面临一定的挑战,光谱仪对 α -乳糖水溶液的检测动态范围低于60 dB。此外,由于该技术依赖于延时线采样技术,其频谱分辨率被限制在2 GHz以上^[8],难以实现对样品的精确鉴别和定量分析。相比之下,采用频域光谱方法能显著提高信号的信噪比,实现高达80 dB的平均动态范围和50 MHz的高分辨率,显著提升了检测的精准度。特别地,太赫兹波在接触样品表面时会产生倏逝波,倏逝波深入样品内部并与之相互作用,有效避免了透射方式中的能量损失,实现了对微量样品的高灵敏度检测。因此,THz-ATR光谱法在灵敏度方面相较于传统太赫兹光谱技术有显著优势,尤其适用于低浓度含水样品的检测。

为进一步验证THz-ATR-FDS系统在含水样品检测方面的性能,本文获取了不同浓度的 α -乳糖水溶液样品的THz-ATR频域光谱数据,实验中所使用的 α -乳糖溶液浓度范围为1.75~5.83 mol/L。实验测量过程中,将液体样品置于ATR棱镜表面,以确保样品完全覆盖倏逝波存在的区域,并保证样品厚度大于倏逝波的穿透深度。每次测量时, α -乳糖溶液的体积在50~70 μ L之间变化,系统稳定后,对每个样本进行了5次太赫兹光谱测量,每次测量持续约1 min,因此,测量过程中水的蒸发和温度变化可忽略不计。将5次测量结果取平均值,根据式(10)计算出的太赫兹吸收光谱如图4所示。在0.53 THz处,观察到水合 α -乳糖的吸收峰。随着样品浓度的降低,0.53 THz吸收峰处的吸收系数随之增加,并且吸收系数与样品浓度存在着近似线性的关系。这一现象可以解释为随着样品浓度的降低, α -乳糖与水结合形成的水合 α -乳糖的数量也随之降低,最终导致0.53 THz处吸收峰的强度下降。在样品浓度降低的过程中,还观察到了溶液吸收基线的上升,这是由于在所使用的频域光谱检测频率范围内,水对太赫兹波的吸收效应非常强烈。尽管水分含量的增加导致吸收基线的上升,但并未观察到吸收基线与样品浓度之间的规律性关系,表明在0.53 THz处观察到的吸收峰确实是属于水合 α -乳糖分子的独特指纹峰。此外,在 α -乳糖浓度降低的情况下,发现吸收峰向高频方向移动。这种现象可能与实验环境中的水蒸汽相关,特别是受0.55 THz处水蒸汽的吸收峰所致。尽管已经采取措施减轻大气中水蒸汽的影响,但实验中仍可能受到其干扰,导致吸收峰的轻微偏移。

对于不同浓度的液体样品光谱,提取了0.53 THz处的吸收系数,并进行了线性拟合,拟合结果如图5所示。分析吸收系数随不同浓度 α -乳糖溶液的变化,考虑到 α -乳糖在15 $^{\circ}$ C时的溶解度为7.1 g/100 mL,在1.75~5.83 mol/L浓度范围内, α -乳糖溶液处于过饱和状态,随着 α -乳糖浓度上升,析出的乳糖晶体增加,水的相对浓度减小,此时测得的吸收系数与样品浓度之间呈现出线性反比关系。拟合函数的表达式为 $y = -7.80x + 72.40$,其中 y 表示0.53 THz处的吸收系数(cm^{-1})。拟合结果的相关系数 R^2 为0.989,表明 α -乳糖浓度与0.53 THz处吸收系数之间存在高度相关性。良好的线性拟合结果表明THz-ATR-FDS系统可以有效检测水溶液样品,并能够实现高灵敏度的快速定量分析。

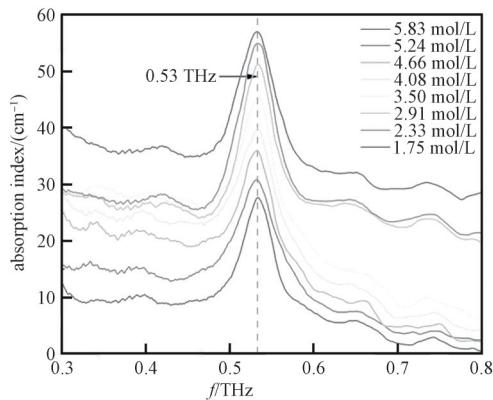


Fig.4 The absorption spectrum of α -lactose
图4 α -乳糖吸收光谱

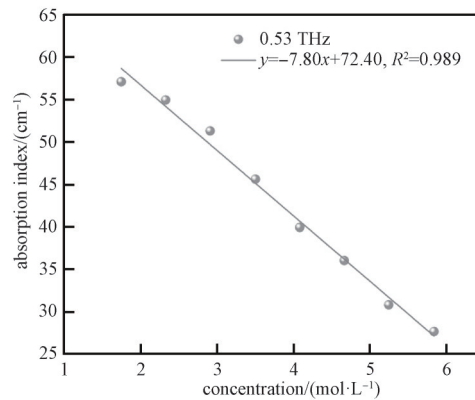


Fig.5 The linear fitting of the absorption coefficient of α -lactose at 0.53 THz
图5 α -乳糖在 0.53 THz 处的吸收系数的线性拟合

4 结论

本文介绍了一种基于光混频相干检测的新型太赫兹频域光谱仪。借助衰减全反射技术，太赫兹光谱仪可以精确捕获对光谱具有强烈吸收特性的样品的光谱参数，同时保持出色的频率分辨率和动态范围。在对不同浓度 α -乳糖水溶液的实验测量中，THz-ATR-FDS 系统显著提高了对水样品的检测灵敏度和信噪比，成功实现了对水溶液中 α -乳糖浓度的定量检测。光谱中观察到的特征有助于更深入地理解水性生物样品的分子相互作用，推动生物医学领域的进一步研究。实验验证突显了 THz-ATR-FDS 系统的精确性和可靠性，同时该系统具备较高的稳定性和检测效率，非常适用于各种工业应用。

参考文献：

- [1] YANG Zuomin,ZHANG Lu,LU Zijie,et al. Robust photonic terahertz vector imaging scheme using an optical frequency comb[J]. Journal of Lightwave Technology, 2022,40(9):2717–2723. doi:10.1109/JLT.2022.3146438.
- [2] YU Xianbin,JIA Shi,HU Hao,et al. 160 Gbit/s photonics wireless transmission in the 300~500 GHz band[J]. APL Photonics, 2016,1(8):6. doi:10.1063/1.4960136.
- [3] ZHANG Hongqi,ZHANG Lu,WANG Shiwei, et al. Tbit/s multi-dimensional multiplexing THz-Over-Fiber for 6G wireless communication[J]. Journal of Lightwave Technology, 2021,39(18):5783–5790. doi:10.1109/JLT.2021.3093628.
- [4] YANG Zuomin,ZHANG Lu,ZHANG Hongqi,et al. Photonic THz InSAR for 3D positioning with high resolution[J]. Journal of Lightwave Technology, 2023,41(10):2999–3006. doi:10.1109/JLT.2023.3240507.
- [5] FANG Xing,HUANG Hanxu,ZHANG Hongqi,et al. High resolution terahertz ATR frequency-domain spectroscopy for monitoring spinal cord injury in rats[J]. Biomedical Optics Express, 2024,15(1):479–490. doi:10.1364/BOE.507852.
- [6] JEPSEN P U,COOKE D G,KOCH M. Terahertz spectroscopy and imaging—modern techniques and applications[J]. Laser & Photonics Reviews, 2011,5(1):124–166. doi:10.1002/lpor.201000011.
- [7] TAKIDA Y,NAWATA K,MINAMIDE H. Security screening system based on terahertz wave spectroscopic gas detection[J]. Optics Express, 2021,29(2):2529–2537. doi:10.1364/OE.413201.
- [8] FISCHER B M,HELM H,JEPSEN P U. Chemical recognition with broadband THz spectroscopy[J]. Proceedings of the IEEE, 2007,95(8):1592–1604. doi:10.1109/JPROC.2007.898904.
- [9] 赵伟,何俊,侯森林,等. 应用太赫兹光谱技术快速无损鉴别中草药品种[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2023,21(5):586–593. (ZHAO Wei, HE Jun, HOU Senlin, et al. Rapid and nondestructive identification of Chinese herbal medicine varieties by terahertz spectroscopy[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2023,21(5):586–593.) doi:10.11805/TKYDA2022057.
- [10] AJITO K,Ueno Y. THz chemical imaging for biological applications[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2011,1(1):293–300. doi:10.1109/TTHZ.2011.2159562.
- [11] YASUI T,SANEYOSHI E,ARAKI T. Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition[J]. Applied Physics Letters, 2005,87(6):061101. doi:10.1063/1.2008379.