

# 气体, 液体和固体的太赫兹时域光谱

Michael Theuer, \*<sup>[a, b]</sup>Srikantaiah Sree Harsha, <sup>[c]</sup>Daniel Molter, <sup>[a]</sup>Garik Torosyan, <sup>[b]</sup>和 Rene Beigang<sup>[a, b]</sup>

光谱学中使用的技术和方法。所测量的独特光谱吸收特征可以表征有效用于材料识别和感测的太赫兹中的气体, 液体和固体。审查了可能的频率范围。讨论了太赫兹时域光谱和基本及工业应用的局限性, 并讨论了将其用于解决宽带频率范围的问题。介于 100 GHz 和 5 THz 之间, 频率分辨率低于 10 GHz

## 1. 介绍

从高能 X 射线到长波长微波, 电磁频谱的各种频率范围都用于研究材料性能。对于光谱识别, 由于其高选择性和类似指纹的吸收特征, 红外 (IR) 辐射尤其完善。太赫兹 (THz) 频段夹在微波和 IR 频段之间, 显示出在两个相邻区域中观察到的特性和现象。该频段覆盖 100 GHz 至 10 THz 之间的频率, 这对应于之间的真空波长 3 毫米和 30 毫米 (请参见图 1 中的电磁频谱)。

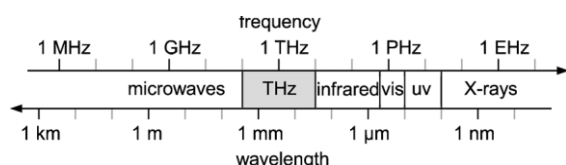


图 1. 太赫兹 (THz) 频率范围在电磁频谱中的位置。在自由空间中, 1 THz 的频率对应于 300 mm 的波长或 33.3 波数。

即使在太赫兹区域, 也可以看到与分子跃迁相关的 IR 活性和微波的介电透明性。因此, 在太赫兹频率窗口中, 可能具有合理的穿透深度, 并具有明显的特征吸收特征。已针对各种基础和工业应用探索了这些优势。<sup>[1]</sup>

过去, 由于缺乏强大的发射器和灵敏的接收器, 因此很少使用该频率范围 (正式称为远红外)。随着激光源的不断发展, 出现了许多新的可能性, 导致了相干和不相干的太赫兹系统。有太赫兹激光源, 是基于分子气体中的直接跃迁 (例如甲醇<sup>[2]</sup>) 或基于量子级联激光器中的带间跃迁。<sup>[3]</sup>在光子方法中, 例如

彩色连续波 (cw) 系统<sup>[4]</sup>, 其中两种颜色之间的拍频在 THz 频率范围内。此外, 还报道了由纳秒脉冲激发的参数过程。<sup>[5, 6]</sup>对于近红外飞秒泵浦脉冲, 光学整流或瞬态光电导都可用于产生太赫兹辐射。<sup>[7]</sup>此外, 基于电子方法 (例如, 频率) 调制连续波<sup>[8]</sup>, 其他类型的系统也有报道, 每种都有其各自的优点和局限性。

在此 Minireview 中, 我们将重点介绍适用于宽带光谱的太赫兹系统。因此, 应用了 THz 时域光谱 (THz-TDS) 原理。<sup>[9]</sup>它基于飞秒激光脉冲选通的分量对 THz 脉冲辐射的相干生成和检测。1 THz 的频率对应于 1 ps 的循环持续时间, 这意味着 THz 频率位于电子设备的频率响应的极限位置。使用典型的商业钛: 蓝宝石或最近开发的光纤激光器 (脉冲持续时间为 100 fs), 可以检测到 100 GHz 至 5 THz 之间的频率。

由于到目前为止, 没有电子设备或放大器能够直接响应太赫兹电场的高频振荡, 因此迫切需要减少所需的高频噪声。

<sup>[a]</sup>凯瑟斯劳滕大学 OPTIMAS 物理与研究中心物理

系 M. Theuer 博士, D. Molter 博士, R.

Beigang 教授

67663 凯瑟斯劳滕 (德国)

传真: (+49) 631-205-5102

电子邮件: U. E. KL. DE

主页: <http://www.physik.uni-kl.de/beigang>

<sup>[b]</sup>M. Theuer 博士, G. Torosyan 博士, R. Beigang 博士

太赫兹测量与系统系 Fraunhofer 物理测量技术研究所

IPM 67663 Kaiserslautern (德国)

<sup>[c]</sup>SS 哈莎

俄克拉荷马州立大学电气与计算机工程学院

斯蒂尔沃特, OK 74078 (美国)

检测方案的频率响应。需要采用其他光机械技术来检测快速振荡。这是通过使用 THz-TDS 采样电场来完成的缓慢（有关设置，请参见图 2）。分束器分离

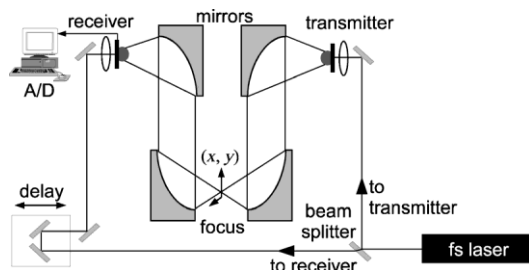


图 2. 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 系统的示意图。

同一激光脉冲的两个部分，一个用于发射器，一个用于接收器臂。与泵浦探针实验相比，仅需考虑生成和检测激光脉冲之间的相对延迟。步进电机驱动的线性平台的机械运动通过移动后向反射镜来改变接收器臂的路径长度。如果步进电机静止不动，则是所连接电子设备的准 DC 外壳。为了检测发射的太赫兹波，高频仅出现在接收芯片本身中（载波寿命低于 1 ps）。然后，使用具有千赫兹频率响应的电子组件，移动激光脉冲的积分窗口以采样 THz 脉冲的电场。

与强度测量（例如功率计或标准 FTIR 光谱法）相比，THz-TDS 可以直接记录电场  $E$ ，而不仅仅是强度。强度测量值  $I \propto |E|^2$  将丢失整个相位信息。应用 THz-TDS，在时域中根据延迟  $t$  采样带符号的数字化电场  $E(t)$ 。傅立叶变换将时域中的数量连接到频域中的等效复数  $\tilde{E}(\omega)$ 。

考虑宽带太赫兹脉冲通过长度为  $l$  的介质，则脉冲的振幅和相位将根据等式 (1) 进行更改

$$\tilde{E}_{\text{out}}(\omega) = \tilde{E}_{\text{in}}(\omega) e^{-\alpha(\omega)l} e^{-i k(\omega)l} \quad (1)$$

用  $\tilde{k}$  表示的复波矢量，由实部描述空间传播，虚部对应于物质的吸收。分解给出公式 (2)：

$$\tilde{k} = k_0 + i\alpha \quad (2)$$

其中  $k_0$  是经典折射率  $Dk(\omega)$  给出的常数波矢量，它描述了相效应，例如强度和  $\alpha(\omega)$  吸收系数。如果现在将测量的频谱幅度除以参考频谱，

因此，可以导出包含振幅和相位信息的振幅传输。 (3) ]:

$$\frac{\tilde{E}_{\text{out}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{in}}(\omega)} = e^{-\alpha(\omega)l} e^{-i k(\omega)l} \quad (3)$$

在强度透射测量中 (4) ]:

$$\frac{I_{\text{out}}(\omega)}{I_{\text{in}}(\omega)} = e^{-2\alpha(\omega)l} \quad (4)$$

相位信息丢失。

实现良好性能（宽带脉冲，高峰值功率，低噪声水平）所需的关键组件是发送器和接收器。在我们的系统中，我们将光电导天线用作高频组件。<sup>[11]</sup> 发射器和接收器都是相同的芯片，但是以不同的电子模式工作（请参见图 3）。设备

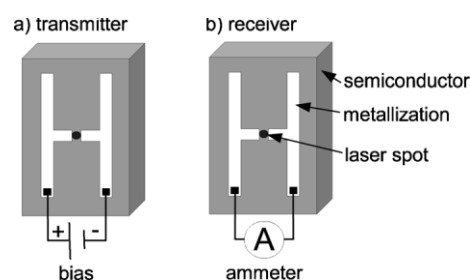


图 3. 由半导体衬底上的照明偶极子天线组成的光电导开关的布局。a) 在发射器中，外部偏置会加速自由电荷载流子。b) 在接收器中，太赫兹电场驱动天线中的电流。

将其加工到沉积在砷化镓衬底上的低温生长的砷化镓层上。这是有源区域，其载波寿命非常短（低于 1 ps）。沉积导电金属，形成赫兹偶极子作为谐振结构。这是 H 形，在中心，就像“断”的天线一样。在黑暗中（不发光）在这种状态下，由于没有自由载流子，半导体（天线）显示出高电阻率。间隙宽度为 5 nm 的典型电阻率在兆欧范围内。如果现在光子被吸收到间隙中，则会产生电子-空穴对可以在外部区域自由移动。因此，电阻率下降到千欧范围，天线变为“导电”。

驱动该芯片作为发射器，将外部电偏置（：50 V）施加到天线（通常导致  $10 \text{ kV mm}^{-1}$  的场强）。如果现在激光脉冲使天线短路，则激发的电子被加速并且大电流发生瞬态。在这段短暂的时间内，赫兹偶极子发出太赫兹辐射。关闭照明（激光脉冲结束）并在电荷载流子复合时间之后

（半导体的寿命），电阻率再次增加并且电流击穿。根据天线的特定形状，可以更有效地产生不同的频率，或者可以设计特殊的波束轮廓。是-

偶极天线的侧面, 也使用带状线, 领结或曲折的几何形状。<sup>[12]</sup>

将芯片用作接收器, 由发射器的太赫兹光学器件引导的太赫兹场会加速产生的电子。仅当太赫兹场与驱动天线中电流的激光脉冲照射一致时才可能。该电流与 THz 电场成正比。在进行 A / D 转换之前, 信号会在跨阻放大器中放大并在锁相放大器中进行测量。仅当太赫兹脉冲和激光脉冲同时入射时, 天线才会产生信号。这导致检测机制的高信噪比 (SNR)。敏感周期的持续时间与黑暗状态之间的比率称为占空比。对于脉冲持续时间为 100 fs, 重复频率为 100 MHz 的泵浦激光器, 占空比为  $10^{-5}$ 。这是有利的, 因为在检测器关闭期间, 在不存在 THz 辐射的情况下不会集成其他噪声。

太赫兹波的耦合和导引遵循准光学法则。<sup>[9]</sup>关于图 2 中的光路, 太赫兹波是从在平面上线性极化的光电导偶极天线发出的。附着在发射器和接收器芯片上的硅透镜使光束准直。在第一离轴抛物面反射镜之后形成具有大约 1 cm 的直径的波长相关的高斯光束。光斑直径取决于波长, 短波长更靠近中心轴。四个金属镜用于准直光束或聚焦光束的测量。可以获得与波长有关的焦点, 直径通常为 1 毫米。<sup>[12]</sup>使用硅透镜将入射的太赫兹辐射再次聚焦到检测器中。如已经描述的, 电场驱动接收器中的电流。

飞秒激光可以使用各种类型的发射器 (光电导表面发射器,<sup>[13, 14]</sup>基于光整流或差分频率产生的非线性源)<sup>[15, 16]</sup>或检测器 (光电导天线,<sup>[7]</sup>电光晶体<sup>[17]</sup>) 泵系统。但是事实证明, 在低激光功耗下, 光电导天线在 SNR 和带宽方面表现出非常好的性能。这也允许将光纤引导的泵浦光束传输到发射器和接收器。<sup>[18]</sup>

与其他来源 (例如微波振荡器或直接激光器) 相比, 此飞秒激光泵浦 THz 系统的平均 THz 功率通常非常低 (小于 1 mW)。而且, 太赫兹辐射具有在毫电子伏特范围内的光子能量, 因此是非电离的。这样做的优点是, 无论是对被测物体还是操作人员, 都没有与飞秒太赫兹辐射有关的健康风险。另一方面, 电场的相干检测在 SNR 方面提供了很高的亮度, 这使该方法优于辐射热计或热电检测器等非相干检测器。此外, 在这种相干检测方案中, 可以非常有效地滤除热本底和电磁噪声, 从而甚至可以在热火焰中进行测量。<sup>[19]</sup>

## 2. 气体

许多极性气体由于旋转跃迁而在 THz 范围内显示出窄带吸收特征<sup>[20]</sup>。这一事实可用于痕量气体检测, 但也导致环境空气中 THz 瞬变的自由空间测量。<sup>[21]</sup>即使没有插入样品, 在测量中也会看到极性极强的水蒸气吸收线。在图 4 中示例性地显示了 50 厘米长的自由空间

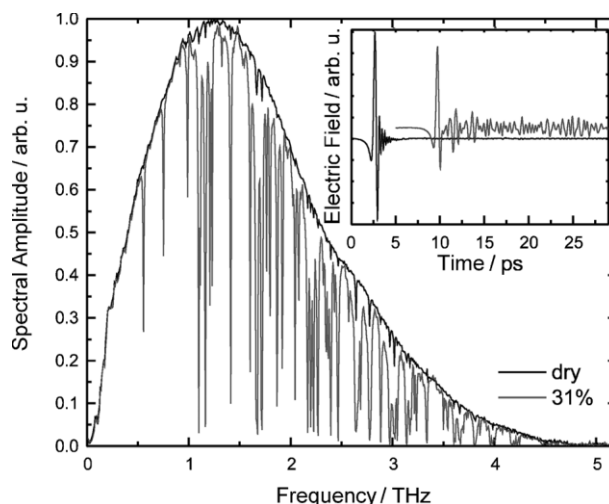


图 4. 环境空气湿度对太赫兹频谱的影响。在频域中可以看到由水分子的旋转模式引起的窄带吸收线。插图: 在时域中获取的原始数据 (黑色: 参考干燥空气; 灰色: 31%湿度)。

与标准实验室大气 (湿度 31%) 相比, 它在干燥空气中的传播。在插图中显示了时域中记录的原始数据。黑线是干燥空气参考。这是一个低于 1 ps 的单周期脉冲, 之后没有任何振铃或回声调制。傅立叶变换给出频谱信息 (幅度和相位)。频谱幅度如图 4 所示。它从 100 GHz 扩展到 4.5 THz, 最大值为 1.2 THz。SNR 与频率有关, 最大频率通常优于 1000: 1。即使系统外壳已完全清洗, 由于干燥空气中残留的湿气仍会产生微小的倾角。

如果现在在 THz 光束的路径中存在空气水分, 则极性水分子会吸收一部分 THz 强度, 这可以通过时域中减小的峰值幅度看到 (图 4 插图, 灰色曲线)。激发偶极子后, 分子重新发射太赫兹辐射。各个细线的叠加会在主峰之后引起强烈的调制。傅立叶变换示出了其中切掉了特定频率的频谱。通过在频域中将记录的数据除以参考值, 可以计算出吸收系数。因此, 要研究未知样品, 要么必须用干燥空气吹扫测量室, 要么必须从数字上去除水蒸气吸收管线。

取图 4 的数据 (在 31% 的湿度和 50 cm 的单元长度下记录), 可以计算出 100% 的纯湿度的吸收系数。图 5 中的图显示了结果。明显不同的窄吸收线

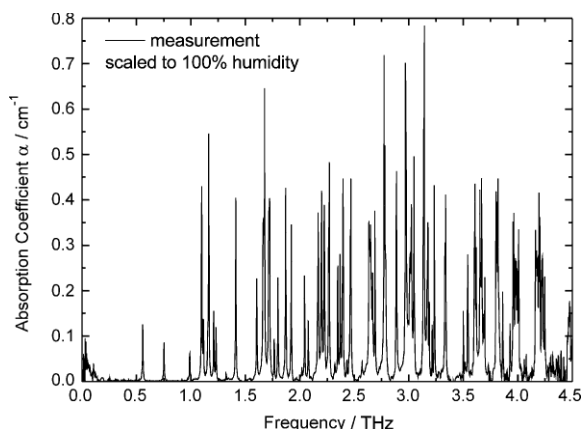


图 5. 测得的水蒸气吸收系数。图 4 的记录数据用于计算 100% 湿度的吸收系数。

存在高吸收 (有些甚至比  $0.50 \text{ cm}^{-1}$  强)。与文献值<sup>[20]</sup>的比较表明, 此处计算出的吸收系数比预期值大大约 20%。这可能是由于湿度计的不正确和正确的吸收长度引起的。但是, 相对吸收线强度还是相当准确的。

大多数极性分子在 THz 频段显示旋转跃迁的事实不仅限制了 THz 隔离应用, 而且可用于感测气体分子。示例性地, 图 6 显示了对一氧化碳 (CO) 和一氧化氮 (NO) 的测量的吸收系数。两种气体几乎都能观察到完整的旋转过渡。通过评估测得的中心频率, 可以识别出特定的气体。检测灵敏度取决于系统的 SNR, 吸收率,

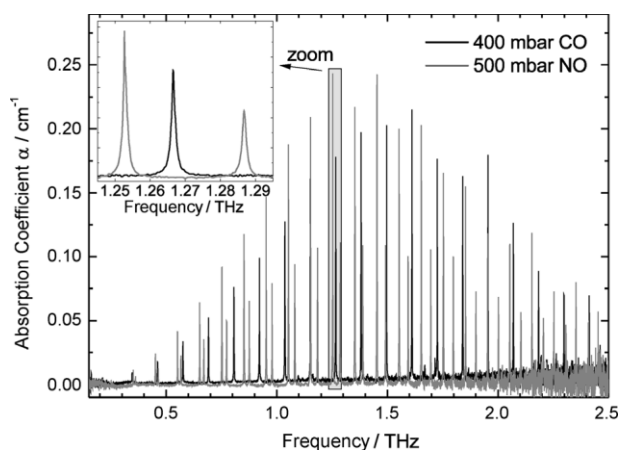


图 6. 一氧化碳 (CO) 和一氧化氮 (NO) 的测量吸收系数。<sup>[22]</sup>

样品的吸收系数以及细胞内的吸收长度。根据这些参数, 已检测到 ppm 范围内的浓度 (例如  $300 \text{ ppm xm CO}$ ,  $200 \text{ ppm xm NO}$ ,  $20 \text{ ppm xm NH}_3$ ,  $20 \text{ ppm xm HCl}$ )。<sup>[22]</sup>最重要的扩线机理是压力扩大。例如, 在 100 毫巴下测量 CO 的压力相关线宽时, 该线宽低于 500 MHz, 这由光谱仪分辨率给出。在 500 mbar 时, 线路扩大到 2 GHz。由于窄的线宽和测量的高分辨率, 到目前为止, 尚未观察到不同分子之间的交叉敏感性。作为最新发展, THzTDS 中也采用了异步光学采样 (ASOPS) 技术。<sup>[23]</sup>它基于两个高重复率飞秒激光器, 一个用于泵浦发射器, 另一个用于对检测器进行门控。他们的个人重复率略微失调但稳定了。它允许以高光谱分辨率 (延迟范围高达 1 ns) 快速扫描瞬态信号 (通常为 10 kHz), 这对于在线气相色谱法尤为重要。<sup>[24, 25]</sup>

### 3. 液体

与气相分子不同, 液体通常不具有窄带吸收功能。非极性液体显示出较弱的宽带吸收<sup>[26]</sup>, 而极性液体在整个 THz 范围内都具有强吸收性。<sup>[27]</sup>水, 特别是在 THz 范围内几乎是不透明的, 由于永久性和持久性, 分子间相互作用主导了吸收<sup>[28]</sup>与微波相比, 几十微米厚的水层足以吸收大部分宽带 THz 强度。水的大吸收系数 (在 1 THz 处的吸收为  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) 限制了生物学中大多数在活细胞通常存储在营养水溶液中的情况下的应用。同样在医学中, 由于人体主要由水组成, 因此穿透深度太小, 无法检测到皮肤下的任何东西。<sup>[29]</sup>但太赫兹辐射在水中被强烈吸收这一事实也可以用于设计非常敏感的湿度传感器<sup>[1]</sup>例如, 造纸或玉米碾磨过程需要非常灵敏地控制产品中的残留水分, 这可以通过使用 THz 辐射进行检测。<sup>[30]</sup>演示了水分导致的 THz 峰值降低在图 7 中。它显示了通过可可粉样品的透射幅度。湿度由气候室控制。将装在打开的容器中的物质在 95% 的湿度下放置三天, 然后在 0% 的湿度下放置。测量特定的重量, 并将其用于水分含量相对于重量的线性校准。使用大约 25 g, 高度 3 mm 的平压样品来最小化重量测定的相对误差。

将最初潮湿的样品暴露于干燥空气中会减少水分含量。

显然, 可以看到太赫兹透射率随粉末中水分含量的变化呈指数衰减。因此, 可以将传输的太赫兹振幅视为确定水含量的量。由于材料本身,



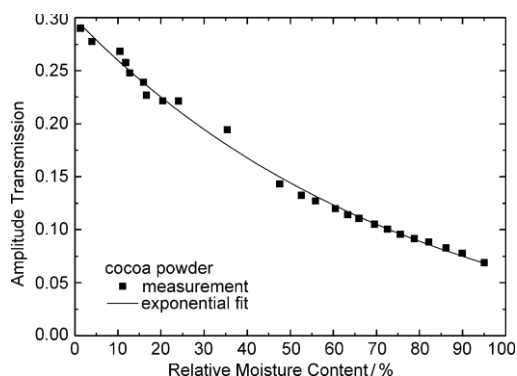


图 7. 可可粉中的水分含量及其对太赫兹透射率的影响。

关系，太赫兹频率是唯一可以执行这种测量的频率。使用红外辐射，由于细粉中的散射而导致的信号幅度降低会太高。即使散射损耗取决于晶粒尺寸，由于颗粒尺寸仍小于波长，太赫兹辐射也可以穿透粉末。

光谱评估显示了颗粒散射和水吸收的叠加影响（图 8）。

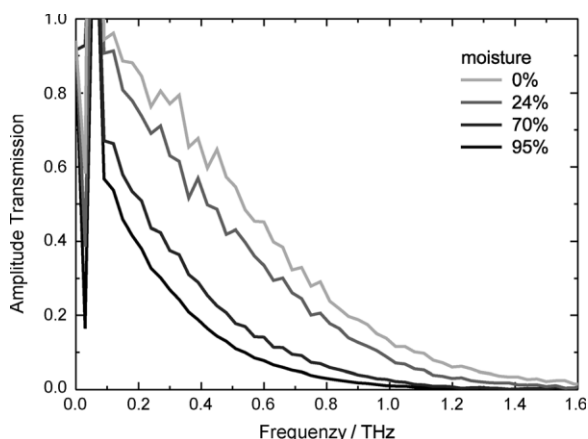


图 8. 太赫兹辐射通过不同水分含量的可可粉的光谱传输。可以看到散射（指数衰减）和由于吸水（偏移）而导致透射率降低的恒定影响。

甚至在完全干燥的样品上，指数向较高频率的衰减也归因于散射。原因是晶粒尺寸在波长的数量级，这导致散射损耗。这将可访问频率限制为最大约 1 THz，与水分含量无关。随着水分含量的增加，透射率进一步降低，但没有窄带信号。这是可以预期的，因为在整个 THz 频带上，液态水的吸收非常宽带。因此，通过选择低于 1 THz 的固定工作频率，可以监视特定频率下的传输，这也可以使用连续 THz 系统完成。

总之，在气相中，尤其是在液相中水的存在是太赫兹光谱学的主要限制之一。在大多数情况下，不可能进行极性分子的透射测量，或者必须大大缩短吸收长度。<sup>[27]</sup> 研究极性液体的另一种方法是在界面处使用 *the* 逝波。这可以通过在透明的安装板上沉积一层液体并研究安装座和液体之间的界面的反射来完成。<sup>[28]</sup> 根据麦克斯韦方程和其连续性的边界条件，一部分电场泄漏到介质中在反思的时候。该部分称为 *the* 逝波，在空间中呈指数衰减，并与样品相互作用。因此，反射波包含有关第二种介质的信息并进行了测量。该原理称为衰减全反射（ATR）。<sup>[31]</sup> 的主要优点是有效穿透的样品的长度相当短，这使得可以对非常有损的样品进行光谱分析，并且样品高度位于传感器顶部对测量没有影响。穿透深度仅为几十微米，远小于样品厚度。如果传感器上有更多样品，则不会影响测量过程。

更复杂的布置将接口用作反射腔镜。因此，*e* 逝波和要测量的液体在谐振器内，从而可以进行更敏感的测量。相应的设置（图 9）包括

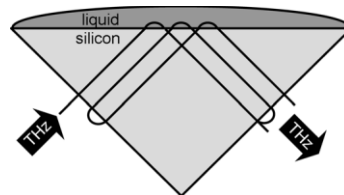


图 9. 衰减全反射（ATR）传感器的设置。全内反射点处的逝波与液体样品相互作用。<sup>[32]</sup>

一种由高电阻率硅制成的棱柱形单片 Fabry-Perot 谐振器。<sup>[32]</sup> 材料本身几乎无损，折射率为 3.41。角度为 458 x 908 x 458，以使入射面的法线入射（左）。然后，太赫兹光束以大于全内反射临界角的角度撞击测量界面（顶部）。*e* 逝波与液体相互作用，并传播到下一个棱镜面（右）。当一部分强度在硅/空气界面处反射时，太赫兹辐射会在棱镜内来回反弹。在每个往返行程中，太赫兹辐射通过 *e* 逝波与样品相互作用两次。

由于没有窄带信号，因此该测量是通过连续波电子源（BWO，可在 600 GHz 左右可调）进行的。有关更多实验细节，请参阅 Dobroiu 等人<sup>[32]</sup> 记录通过整个设备的传输。棱镜充当法布里-珀罗共振器，具有“内部”损耗，该损耗是由全反射表面的吸收引起的。测得的样品是不同浓度的乙醇溶液。

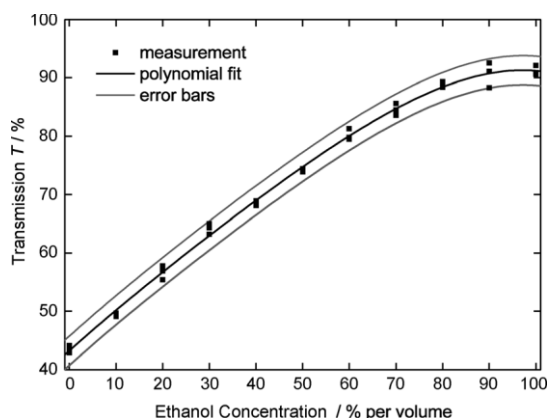


图 10. 覆盖有不同浓度乙醇溶液的 ATR 传感器的实测太赫兹透射率。<sup>[32]</sup>

集中在水中。结果，测得的透射率（图 10）表明存在更多的水，由于谐振器的精细度降低，可以达到较少的透射率。平行于曲线的两条线对应于通过再现测量序列而获得的误差线。这种依赖关系可用于校准传感器。因此，当忽略窄带光谱特征时，极性液体的测量也是可能的，并且可以确定浓度。

#### 4. 固体

许多晶体分子在 THz 范围内表现出振动声子模。与非晶物质不同，由于低频振动模式，晶体样品具有明显的吸收线。图 11 显示了酒石酸，蔗糖，乳糖和特富龙的吸收系数。所有这些结晶物质均显示出在 THz 范围内的吸收特性。对于测量过程，将样品制备为稀释的 1.4 毫米厚的压制小丸。基质是聚乙烯或 PTFE 粉末，无活性

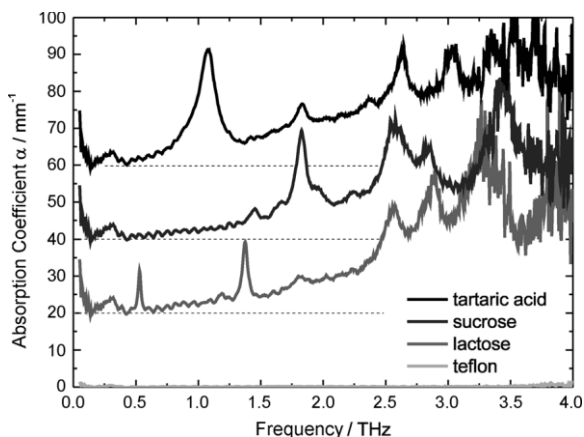


图 11. 透射中测得的固体吸收特征。含有分子样品的稀释压片在 THz 范围内显示出明显的特征，而 Teflon 则没有。虚线表示偏移量以便清楚。

在太赫兹范围内这保证了均匀的样品，散射损失较小，并允许宽带数据采集。所有测得的吸收系数上的叠加周期性调制是由样品内的标准具效应引起的。THz 脉冲在吸收较弱的颗粒中来回反弹，从而在主峰之后产生回声脉冲，每个回声间隔为 14 ps。该回波对应于频谱中可观察到的 70 GHz 调制，可以通过标准软件工具将其消除。

检测这些特征可能是太赫兹辐射在安全应用领域中的潜在应用，例如毒品<sup>[33]</sup>或爆炸物的检测。目前已安装基于多传感器方法的集成药物检测系统，其中包括太赫兹光谱东京成田机场将检查所有传入的航空信封。<sup>[35]</sup>THz-TDS 系统的一项具有挑战性的愿景将是检测在某人的衣服下携带的可疑物质。原则上，太赫兹辐射非常适合该应用。太赫兹波能够穿透电介质，例如衣服或塑料袋，并且具有比毫米波更好的聚焦能力。在这种情况下，太赫兹脉冲在承载光谱信息的物质表面反射。检测后，与数据库进行比较可以识别潜在威胁。但是在实际应用中，这种情况受到水蒸气吸收（带宽有限），移动目标（滑动焦点）和较长的数据采集时间（少量数据点）的阻碍，这仍然需要进行大量的工程和数据分析。<sup>[36]</sup>

作为完成此任务的第一步，需要一个商业级炸药签名数据库。Kramers-Kronig 关系将透射吸收特征与样品反射率的特征联系起来。因此，固体炸药在传输几何结构中的数据很重要。图 12 中绘制了一些相关炸药的测量吸收系数。商业级炸药 RDX，PETN 和 HMX 具有明显的特征。例如，RDX 在 0.82 THz 处有一个突出的吸收峰。<sup>[37]</sup>通过多光谱数据分析确定特定物质的判定标准。<sup>[33]</sup>

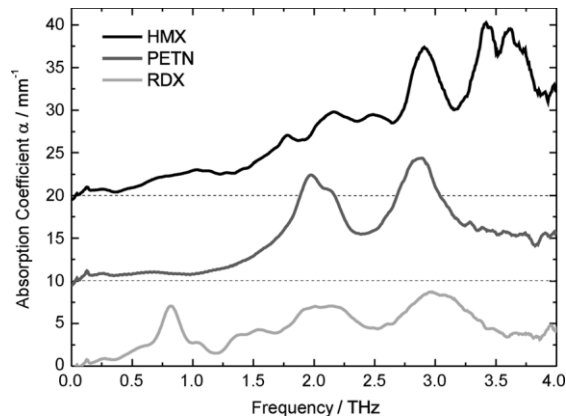


图 12. 在传输中测量的常见爆炸物的吸收特征。稀释的压制颗粒在 THz 范围内显示出明显的特征。虚线表示偏移量以便清楚。

测试了各种计算分子建模算法, 以将观察到的晶体吸收频率分配给特定的晶体模式(例如弯曲模式或声子)。<sup>[38]</sup>这仍然具有挑战性, 尤其是对于大分子而言, 但也显示了研究和区分的可能性太赫兹辐射导致同一分子的多晶型物。<sup>[39]</sup>

标准自由传播 THz-TDS 的一种补充方法是使用引导 THz 波。导波提供了更好的样品检测灵敏度, 这是因为将 THz 辐射限制在较长的相互作用长度内的子波长间隙内。更高的检测灵敏度可转化为表征所需的亚毫克样品量。已有许多较早的关于将波导应用于以太赫兹频率进行敏感光谱学的演示。Sprik 等人<sup>[40]</sup>使用亚皮秒级太赫兹 (THz) 脉冲在共面传输线上传播, 以测量无机样品的磁共振。最近, Walther 等人<sup>[41]</sup>使用耦合到单条金属线传输线上的自由空间 THz 脉冲来表征乳糖的振动模式。Byrne 等人<sup>[42]</sup>演示了第三个示例, 他使用微带传输线上方的 e 逝波来测量 0.53 THz 振动吸收谱线, 以测量亚毫克量的多晶乳糖在空间上与 e 逝波重叠的情况。这些示例证明了波导技术能够表征非常少量的分析物样品的能力。

基于良好的波导几何结构(支持无畸变和无色散的太赫兹脉冲传播), 使用波导的良好光谱技术的发展是首要要求。Mendis 和 Grischowsky<sup>[43]</sup>已证明金属平行板波导 (PPWG) 支持最低阶横向磁模式 ( $TM_0 = TEM$  模式) 的低损耗, 无色散和无失真传播。这以及 PPWG 板提供了一个良好的平坦金属表面用于样品沉积的事实, 使得它们是进行敏感光谱分析的绝佳选择。实际上, Zhang 和 Grischowsky<sup>[44]</sup>通过将这些金属 PPWG 应用于在 50 毫米间隙, 硅透镜耦合的铜 PPWG 中检测纳米水层, 证明了这种能力。

俄克拉荷马州立大学的研究人员与海军研究实验室合作, 最近显示了这些金属 PPWG 的应用, 以表征浇铸在包含 PPWG 的金属板上的分子的多晶薄膜(见图 13)。使用这些单模金属 PPWG, 可以非常灵敏地表征分子样品。结果表明, 该技术产生的太赫兹振动模态的线宽要窄得多。

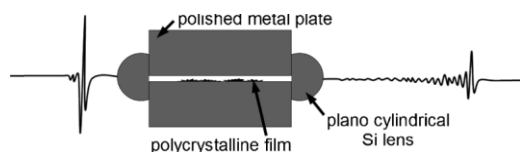


图 13. 用于波导 THz-TDS 的金属平行板波导组件。

与使用 THz-TDS 系统的标准颗粒技术的比较, 线宽可与单晶数据相媲美。使用此方法可提供非常窄的吸收共振, 从而进一步深入了解分子固体的 THz 振动模式。此技术首先用于表征 1,2-二氟基苯和四氟基对二甲烷<sup>[45, 46]</sup>, 此后被广泛用于推广对包括有机, 无机, 生物和爆炸性分子在内的各种分子的适用性。已经显示出, 在每种情况下, 使用金属 PPWG 的波导 THz-TDS 产生的共振特征都非常窄, 并且某些特征的分辨率以前被标准 THz (远红外) 表征技术提供的有限分辨率所模糊。<sup>[47-50]</sup>

用于测量的 PPWG 由铝, 铜或镀金铜制成。两块板的尺寸均为 27.9 毫米 (宽) x 30.5 毫米

(长度) x 9.5 毫米 (厚度)。内表面抛光至镜面效果。通过在每个角上放置四个金属垫片来获得 50mm 间隙的 PPWG 组件的盘子。使用两个平面圆柱 Si 透镜在输入和出口面上将 THz 脉冲耦合进出 PPWG。间隙为 50 mm 的 PPWG 的振幅耦合效率为 20-25%。这样的 PPWG 的灵敏度增强由  $G = L / n^3 b$  给出, 其中 L 是膜的长度, n 是膜的折射率, b 是间隙间隔。因此, 对于  $n = 1.7$  的薄膜和  $b = 50$  mm,  $L = 2.5$  cm 的波导, 可以预测灵敏度提高 100。<sup>[45]</sup>

作为使用波导 THz-TDS 获得的增强性能和线路收窄效果的一个示例, 使用标准颗粒技术和波导技术对 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) <sup>[50]</sup>进行了表征。由 32mg 2,4-DNT 与 330mg 聚乙烯粉末的均匀混合物制成 2,4-DNT 粒料, 并使用水压机将其制成粒料。通过滴落获得 2,4-DNT 膜浇铸 (2,4-DNT) 在丙酮中的溶液 (100 mL) ( $2.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 在抛光的铝波导板上。典型的薄膜质量约为 100 mg (几乎少了 300 倍样品)。THz-TDS 测量是温度的函数, 使用 He 低温冷却器将样品冷却至 11K。的

图 14 中比较了颗粒样品和波导膜的吸光度幅度。冷却至 11 K 后, 2,4-DNT 颗粒显示出七个振动特征, 其线心和线宽与以前的工作一致。最窄的线宽约为 80 GHz。但是, 当将波导膜冷却到 11 K 时, 我们观察到 19 种振动模式的惊人分辨率, 其中两种模式的线宽为 7 GHz。波导 THz-TDS 技术获得的颗粒的线数几乎是颗粒观察到的线数的三倍, 而线宽则是狭窄的十倍, 这对应于有关该材料振动模式的可获得信息及其识别精度的大幅提高。

使用波导技术获得的提高的分辨率归因于多晶膜相对于金属表面的平面顺序。图 15 显示了



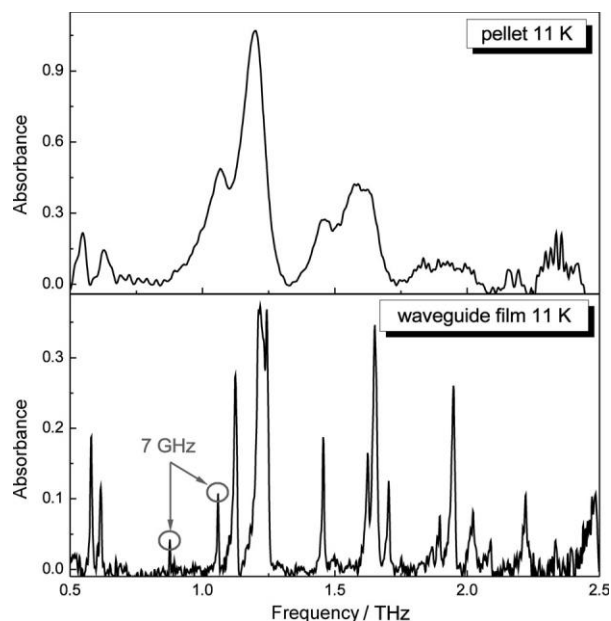


图 14. 通过比较在 11 K 下测量的从颗粒和波导膜获得的振动数据, 证明了波导 THz-TDS 的增强分辨率。

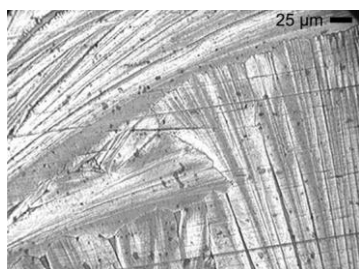


图 15. Al 波导板上 2,4-DNT 膜的光学显微照片。

2,4-DNT 膜的光学显微照片, 显示了平面取向膜。X 射线衍射研究表明该膜在 (001) 平面上具有很强的优先取向。已知 2,4-DNT 在 P21 / n 空间群中结晶, 每个晶胞有八个分子。<sup>[51]</sup> 金属表面上的多晶膜的平面顺序减少了通常与颗粒样品相关的不均匀扩展, 该颗粒包括聚合物基质中无规取向的微晶。同样, 样品膜有望由更高结晶质量的微晶组成, 与单晶样品相比, 它更易于制造。另外, 与聚合物粒料不同, 多晶膜与金属板直接接触, 因此有望将其更有效地冷却至所需温度。颗粒会导致与颗粒制备相关的随机应力引起的不均匀增宽。样品质量和样品环境的这些改善导致线分辨率的提高, 并有助于大多数固体样品的高分辨率振动光谱的测量。该波导技术可与标准 THz-TDS 和 FTIR 一起应用

技术以获得所需样品的完整振动信息。

## 5. 光谱成像

到目前为止, 已经解释了通过使用太赫兹辐射可以检测到哪种类型的特征。但是所有呈现的光谱都是在一次扫描中在样品的一个位置记录的。但是, 必须在相关区域中扫描被调查物质分布在较大区域的物体。因此, 必须记录完整的太赫兹图像。由于具有光谱功能的多像素太赫兹系统的开发仍在进行中, 因此<sup>[52]</sup>我们将介绍一种技术, 该技术依赖于一个像素的快速扫描和物体的相对运动, 即所谓的光栅扫描成像。

为了获得更快的扫描速度, 标准系统在延迟线和数据采集方面进行了改进。步进电机驱动的延迟线已升级为带有正弦曲线运动的振动器, 并具有最大 150 ps 的减小的扫描窗口, 但重复频率为 20 Hz。扫描来回运动可以以 40 Hz 的重复频率进行采集。缓慢但高分辨率的数据采集硬件已被快速的 A / D 卡所取代, 因此可以在合理的时间以良好的 SNR 记录更多的像素。为了演示这种可能性, 制作了一个炸弹模型并扫描了光栅 (图 16)。它包括

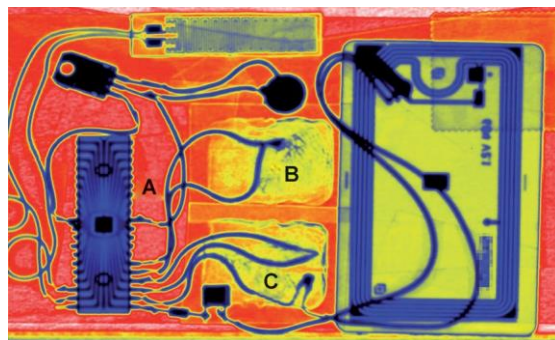


图 16. 通过信件炸弹模型获得的太赫兹传输。解决了各种布线, RFID 芯片, 邮票和可疑袋的问题。

包含两个电子元件, 一个射频识别 (RFID) 芯片和两个装有粉末 (B, C) 的袋子的纸信封 (A)。通过封闭包络的 THz 振幅传输图像如图 16 所示。

THz-TDS 的优势在于, 光谱信息也可用于每个像素。频谱平均显著提高了频谱的 SNR。与更频繁地记录相同像素相比, 在不同点进行横向平均甚至更有利, 因为由样本不规则性 (例如厚度和不均匀性) 引起的伪像被最小化了。为了说明这种改进, 将感兴趣的区域放在位置 A 周围图像的不同区域上 (空白信封, 图 16)。单个像素具有相当大的噪点和调制度



光谱取决于样品厚度。由于参考是在空白信封的某个位置进行的, 因此单个像素包含由于多次反射和纸张厚度不均匀而产生的调制。通过平均几个像素, 可以消除这些伪影。此外, 通过减少统计噪声可以改善 SNR 和带宽。如图 17 所示, 其中单个像素的平均值为 10<sup>-100</sup>。

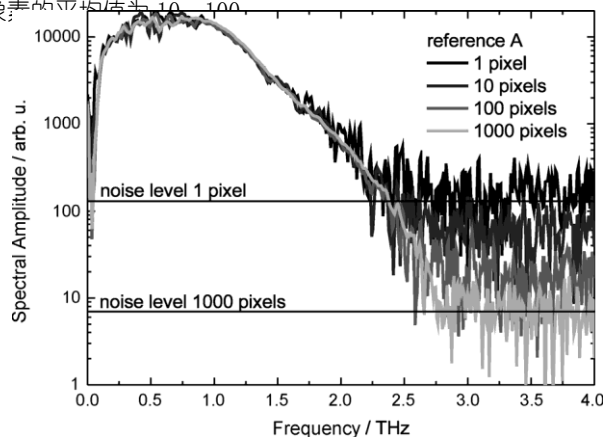


图 17. 从图 16 中位置 A 处的数据中提取的单像素和多像素参考。通过空间平均可以显著改善带宽和 SNR。

并显示了 1000 像素。从 1 到 1000 像素, 明显降低了频谱的高频噪声水平, 从而将可访问带宽从 2.2 增加到了 1000。

## 2.7 太赫兹可以通过进一步增加像素数量来最小化剩余的调制。

在图 18 中, 显示了点 A, B 和 C 的 1000 个像素的平均值。太赫兹透射率清楚地表明了位置 B 和 C 的吸收特征。通过选择合适的目标区域, 可以将位置 B 和 C 的内容分配给乳糖 (0.53、1.20、1.37 和 1.84 THz) 和水杨酸 (1.13 和 1.42 THz)。尽管存在横向不均匀性, 但仍可以清楚地解决这些特征。

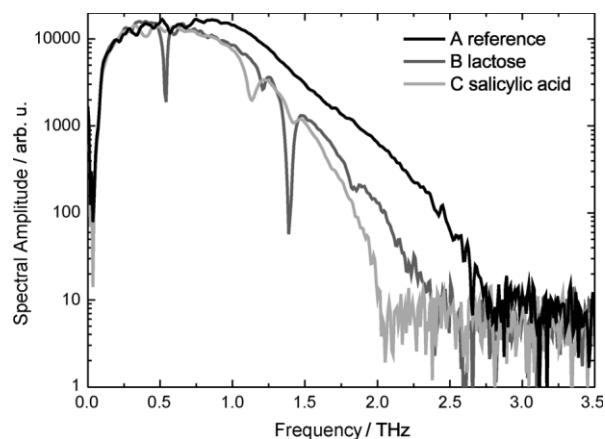


图 18. 在图 16 中的点 A, B 和 C 处获得的 1000 个平均值的频谱幅度。两个袋子 (B, C) 的特征明显显示出明显的吸收特征, 而包络 (A) 则没有特征。

原则上, 这是宽带太赫兹辐射的可行应用。但是, 整个图像的数据采集时间仍然很长 (每个像素 25 ms, 总计采集时间为几小时)。因此, 工业实现必须通过预选或通过使用传感器组合以及其他成像技术来减少所需的数据点数量。例如, X 射线成像仪可以预览信封, 从而检查金属零件。之后, 可使用太赫兹辐射对可疑区域进行扫描。

## 6. 飞行时间信息

尚未明确评估的参数是脉冲的相位。由插入的样本添加的相位的直接体现是引起的时间延迟。令  $t_{\text{sample}}$  和  $t_{\text{ref}}$  分别为样本和参考脉冲的时间延迟, 例如最大峰值的时间位置。然后这两者之间的时间延迟

脉冲  $Dt$  与样品厚度  $D$  成正比。 (5) ]:

$$T_{\text{样本}} - T_{\text{FF}} = \frac{\partial n - 1}{c} D \quad (5)$$

$c$  为光的真空速度,  $n$  为样品在 THz 范围内的折射率。例如, 普通塑料的典型折射率为 1.5 或硅为 3.4。折射率  $n$  可以通过测量

已知厚度或通过检查文献值。因此, 通过评估由已知折射率  $n$  的样品引起的脉冲延迟  $Dt$ , 可以轻松计算厚度  $D$ 。取决于参数, 例如吸收

样品, THz 系统的 SNR 和测量的时间稳定性, 可以解决传输中几微米厚的层的问题。 [53]

图 19, 其中测量了一层保鲜膜层。每个单独的层在  $n_{\text{体育课}} = 1.5$  的折射率下具有 12.5mm 的厚度。

时间延迟的评估, 即脉冲最大值或电场过零的时间延迟

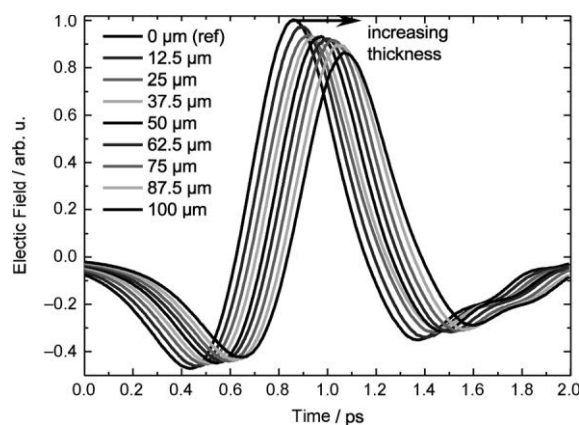


图 19. 传播通过不同厚度的塑料层后测得的太赫兹脉冲。对应于脉冲的时间偏移的延迟与层厚度直接成比例。

信号, 可以测量样品的厚度 (见图 20)。所测量的延迟值的线性拟合表明该测量的高灵敏度。这种类型的测量是

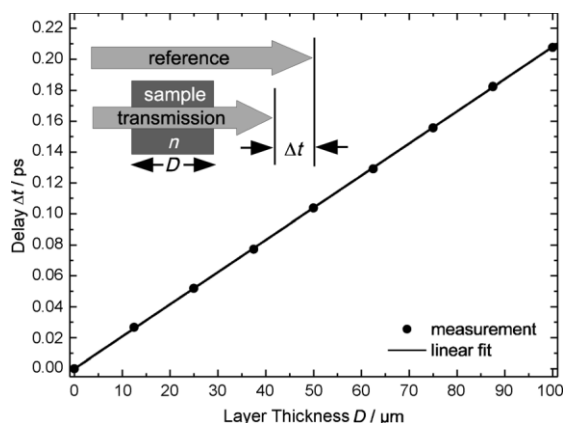


图 20. 图 19 中塑料层的估算脉冲延迟。插图: 太赫兹透射率测量的实验几何形状。

用于苯乙烯泡沫, 塑料和陶瓷的无损检测。解决了厚度偏差, 从而可以检测到空气侵入, 杂质或生产故障。图 20 的插图显示了这种 THz 传输测量的布局。

在反射中工作的测量几何形状也是可能的。如果将样品附着在 THz 脉冲被完全反射回的金属表面上, 或者在两种介质之间分别具有折射率  $n_1$  和  $n_2$  的任何台阶的情况, 就是这种情况。然后根据菲涅耳定律, 在正常的证据[等式 (6)]:

$$r \approx \frac{\delta n_1 - n_2}{\delta n_1 + n_2} \approx \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$$

06b

因此, 在每个具有折射率阶跃的界面处都会发生反射。通过评估延迟 (飞行时间), 可以记录样品的深度分布。作为一种可行的应用, 已使用脉冲 THz 辐射研究了多层片剂的涂层。<sup>[54]</sup> 使用反射 THzTDS 记录了片剂上多层涂层的完整图谱。<sup>[55]</sup> 甚至可以进行扩展对象的真实 3D 层析成像<sup>[56]</sup> 超出 THz 范围, 但始终限于非导电的干燥样品。

## 7. 总结与展望

总而言之, 我们讨论了 THz-TDS 的可能性和局限性。通过使用宽带太赫兹辐射, 已经提出了对气体, 液体和固体的光谱研究。对于气体, 可以通过探测窄带旋转跃迁来识别极性分子。还研究了强水蒸气吸收引起的局限性。对于液相中的水分子, 引入了 ATR 传感器以测量强吸收样品。对于

固体, 可以在 THz 范围内探测晶体模式。介绍了对分子固体的自由空间测量。使用 PPWG 可以大大改善获得的线宽。可以解决窄至 7 GHz 的功能。可用的技术具有在各种基础和工业应用中的功能。关于有希望的光谱结果, 预计该光谱范围有可能成为扩展已建立的红外光谱范围的另一工具, 同时也引入了 THz 范围本身特有的功能。

关键字: 激光光谱 • 旋转光谱 • 传感器 • 时间分辨光谱 • 振动光谱

- [1] WL Chan, J. Deibel, DM Mittleman, 众议院编物理 2007, 70, 1325.
- [2] D. Mansfield, E. Horlbeck, C. Bennett, R. Chouinard, 诠释 J. 红外光谱 1985, 6, 867.
- [3] J. Faist, F. Capasso, DL Sivco, C. Sirtori, AL Hutchinson, AY, 科学 1994, 264, 553.
- [4] S. Matsuura, M. Tani, K. Sakai, 应用物理来 1997, 70, 559.
- [5] K. Kawase, J.-I. Shikata, H. Ito, J. 物理 D 2002, 35, R1.
- [6] D. Molter, M. Theuer, R. Beigang, 选择. Express 2009, 17, 6623.
- [7] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. Exter, C. Fattinger, J. Opt. Soc. 上午. 乙 1990, 7, 2006.
- [8] K. Cooper, R. Dengler, G. Chattopadhyay, E. Schlecht, J. Gill, A. Skalar, I. Mehdi, P. Siegel, IEEE 微波无线组件通讯社. 2008, 18, 64.
- [9] M. van Exter, D. Grischkowsky, IEEE Trans. 微波理论技术. 1990 年 38, 1684.
- [10] H. Harde, N. Katzenellenbogen, D. Grischkowsky, J. Opt. Soc. 上午. 乙 1994, 11, 1018.
- [11] DH 奥斯顿, 应用物理来 1975, 26, 101.
- [12] P. Jepsen, R. Jacobsen, S. Keiding, J. Opt. Soc. 上午. B 1996, 13, 2424.
- [13] X.-C. 张 BB 胡, JT 达罗, DH 奥斯顿, 应用物理来 1990 年 56, 1011.
- [14] C. Weiss, R. Wallenstein, R. Beigang, 应用物理来 2000, 77, 4160.
- [15] J. L'huillier, G. Torosyan, M. Theuer, Y. Avetisyan, R. Beigang, 应用. 物理 B 2007, 86, 185.
- [16] J. L'huillier, G. Torosyan, M. Theuer, C. Rau, Y. Avetisyan, R. Beigang, 应用物理 B 2007, 86, 197.
- [17] A. Nahata, DH Auston, TF Heinz, C. Wu, 应用物理来 1996, 68, 150.
- [18] F. Ellrich, T. Weinland, M. Theuer, J. Jonuscheit, R. Beigang, 科技乱了 2008, 75, 14.
- [19] RA Cheville, D. Grischkowsky, 选择. 来 1995, 20, 1646.
- [20] M. Exter, C. Fattinger, D. Grischkowsky, 选择. 来 1989, 14, 1128.
- [21] S. Wohnsiedler, M. Theuer, M. Herrmann, S. Islam, J. Jonuscheit, R. Beigang, F. Hase 等. SPIE 2009, 7215, 72150H.
- [22] C. Weiss, E. Viehl, C. Theiss, G. Torosyan, M. Weinacht, R. Beigang, R. Wallenstein, 科技乱了 2001, 68, 388.
- [23] A. Bartels, R. Cerna, C. Kistner, A. Thoma, F. Hudert, C. Janke, T. Dekorsy, 教师仪器 2007, 78, 035107.
- [24] G. Klatt, R. Gebbs, C. Janke, T. Dekorsy, A. Bartels, 选择. 《快报》2009 年第 17 期 22847.
- [25] G. Klatt, R. Gebbs, H. Schafer, M. Nagel, C. Janke, A. Bartels, T. Dekorsy, IEEE J. Sel. 最佳. 量子电子. 2011, 17, 159.

- [26] 赫兹, 光谱, S. Keiding, *IEEE J. 量子电子*. 1992, 28, 2518.
- [27] J. Kindt, C. Schmuttenmaer, *J. 物理化学* 1996, 100, 10373.
- [28] L. Thrane, R. Jacobsen, PU Jepsen, S. Keiding, *化学物理来*  
*吧* 1995 年  
240,330.
- [29] TTL Kristensen, W. Withayachumnankul, PU Jepsen, D. Abbott,  
*选择*.  
*快报* 2010, 18, 4727.
- [30] D. Banerjee, W. von Spiegel, MD 汤姆森, S. Schabel, HG  
Roskos,  
*选择*. *快报* 2008 年第 16 期 9060.
- (31) FM 米拉贝拉, *应用光谱*. 修订版 1985, 21, 45.
- [32] A. Dobroiu, R. Beigang, C. Otani, K. Kawase, *应用物理来*  
*吧* 2005, 86, 261107.
- [33] K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, H. Inoue, *选择*. *快报* 2003,  
11, 2549.

- [34] M. Leahy-Hoppa, M. Fitch, R. Osiander, *肛门生物肛门。化学* 2009, 395, 247.
- [35] H. Hoshina, Y. Sasaki, A. Hayashi, C. Otani, K. Kawase, *应用。光谱。* 2009, 63, 81.
- [36] Y. Watanabe, K. Kawase, T. Ikari, H. Ito, Y. Ishikawa, H. Minamide, *应用物理来吧* 2003, 83, 800.
- [37] C. Konek, J. Wilkinson, O. Esenturk, E. Heilweil, M. Kemp, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 斯皮 2009, 7311, 73110K.
- [38] CT Konek, BP Mason, JP Hooper, CA Stoltz, J. Wilkinson, *化学物理来吧* 2010, 489, 48.
- [39] C. Strachan, P. Taday, D. Newnham, K. Gordon, J. Zeitler, M. Pepper, T. Rades, *J. 药物科学* 2005, 94, 837.
- [40] R. Sprik, 印第安纳州杜林, 抄底。志 D. 格里施科斯基 *应用物理来吧* 1987 年, 51, 548.
- [41] M. Walther, 弗里曼先生, FA Hegmann, *应用物理来吧* 2005, 87, 261107.
- [42] MB Byrne, J. Cunningham, K. Tych, AD Burnett, MR Stringer, CD Wood, L. Dazhang, M. Lachab, EH Linfield 和 AG Davies, *应用物理来吧* 2008, 93, 182904.
- [43] R. Mendis, D. Grischkowsky, *选择。来吧* 2001, 26, 846.
- [44] 张 J. D. Grischkowsky, *选择。来吧* 2004, 29, 1617.
- [45] JS Melinger, N. Laman, SS Harsha, D. Grischkowsky, *应用物理来吧* 2006, 89, 251110.
- [46] JS Melinger, N. Laman, SS Harsha, S. Cheng, D. Grischkowsky, *J. 物理化学 A* 2007, 111, 10977.
- [47] N. Laman, SS Harsha, D. Grischkowsky, JS Melinger, *生物物理学。J.* 2008, 94, 1010.
- [48] N. Laman, SS Harsha, D. Grischkowsky, Appl. *光谱。* 2008, 62, 319. [49] JS Melinger, N. Laman, D. Grischkowsky, *应用物理来吧* 2008, 93, 011102.
- [50] N. Laman, SS Harsha, D. Grischkowsky, JS Melinger, *选择。表达* 2008, 16, 4094.
- [51] W. McCrone, S. Tsang, *肛门化学* 1954, 26, 1848 年.
- [52] B. Pradarutti, R. Moller, W. Freese, G. Matthauss, S. Riehemann, G. Notni, S. Nolte, A. Tonnermann, *选择。快报* 2008, 16, 18443.
- [53] M. Theuer, R. Beigang, D. Grischkowsky, *应用物理来吧* 2010, 97, 071106.
- [54] A. Fitzgerald, B. Cole, P. Taday, *J. 药物科学* 2005, 94, 177.
- [55] J. Zeitler, Y. Shen, C. Baker, P. Taday, M. Pepper, T. Rades, *J. 药物科学* 2007, 96, 330.
- [56] K. Kawase, T. Shibuya, S. Hayashi, K. Suizu, *CR 物理* 2010, 11, 510.

收到: 2011 年 2 月 28 日  
在线发布于 2011 年 7 月 6 日