

# 氨基酸的超宽带太赫兹光谱

祝德充<sup>1</sup> 张亮亮<sup>1</sup> 赵亚芹<sup>1,2</sup> 张馨<sup>1</sup> 王晓燕<sup>1</sup> 张存林<sup>1</sup>

<sup>1</sup>首都师范大学物理系, 太赫兹光电子学教育部重点实验室, 北京市太赫兹波谱与成像重点实验室, 北京 100048  
<sup>2</sup>北京理工大学光电学院, 北京 100081

**摘要** 利用空气电离相干探测系统通过实验测量了氨基酸的太赫兹光谱。通过双色激光脉冲诱导空气等离子体可以产生较强的超宽带(0.1~10 THz)太赫兹信号并通过外差式相干探测进行探测。通过实验测量了赖氨酸(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和精氨酸(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)的太赫兹反射式宽带谱。为了解决反射式太赫兹时域光谱技术在相位匹配上的问题,采用相对反射率对频率的一阶导数提取材料的吸收参数。由于大于6 THz频率样品对信号的吸收较大,因此将频率窗口定在0.5~6 THz下,实验中可以发现两种氨基酸均在1.10 THz处有吸收峰。

**关键词** 光谱学;太赫兹;宽带光谱;反射谱;氨基酸

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.s111008

## Terahertz Broadband Spectroscopic Investigations of Amino Acid

Zhu Dechong<sup>1</sup> Zhang Liangliang<sup>1</sup> ZhaoYaqin<sup>1,2</sup> Zhang Xin<sup>1</sup>  
Wang Xiaoyan<sup>1</sup> Zhang Cunlin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China  
<sup>2</sup>School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

**Abstract** We present an experimental terahertz (THz) spectroscopic investigation of amino acid using an air-breakdown-coherent detection (ABCD) system. The strong and ultra-broadband (0.1~10 THz) terahertz radiations generated by two-color laser induced air plasma and measured by coherent heterodyne detection. The broadband THz reflection spectra of L-lysine (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and L-arginine (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) are obtained. To solve the phase-retrieval problem in reflective THz time-domain spectroscopy (TDS), the absorption signatures of the materials are extracted directly from the first derivative of the relative reflectance with respect to frequency. The absorption features of the two amino acids are characterized in the 0.5~6 THz region. It is found that both the two amino acids have an absorption peak at 1.10 THz.

**Key words** spectroscopy; terahertz; broadband spectroscopy; reflection spectra; amino acid

**OCIS codes** 040.2235; 070.4790; 320.7120

## 1 引言

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术已经成为在毫米和亚毫米谱段内测量电解质、半导体以及超导体的复介电常量和电导率的标准方法<sup>[1~6]</sup>。它需要对太赫兹脉冲电场穿过及未穿过样品的信号进行测

量。在传统的 THz-TDS 技术中,系统都是利用固态物质进行太赫兹信号的发射和探测(例如半导体或电光晶体)。相比之下,气体没有由太赫兹或者光反射引起的声子共振,也就为产生宽带的太赫兹光谱提供了可能。利用电离空气作为发射和接收介质

收稿日期: 2011-08-11; 收到修改稿日期: 2011-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(11004140)、国家 973 计划(2007CB310408)和北京市教育委员会科技面上项目(11224010011)资助课题。

作者简介: 祝德充(1987—),男,硕士研究生,主要从事太赫兹波谱与成像方面的研究。E-mail: zdc5302@sina.com

导师简介: 张存林(1961—),男,博士,教授,主要从事太赫兹光谱与成像技术和光电信息功能材料等方面的研究。

E-mail: cunlin\_zhang@yahoo.com(通信联系人)

可以显示出更弱的色散,并可以得到带宽宽和高信噪比的太赫兹光谱,这种技术为生物化学、安检、无损检测等领域提供了更好的前景。

许多氨基酸在太赫兹频域内都有指纹谱,之前有人对氨基酸在太赫兹频域内进行过时域光谱测量,但是他们的实验都是利用太赫兹透射光谱系统进行的,而且频带都局限在 0.2~2.5 THz 下<sup>[7~10]</sup>。相比于透射测量方式,反射式光谱技术具有更多的优点。首先,反射式光谱是采集了样品表面的反射信号,这更符合实际应用中大规模、远距离样品材料的探测,特别是探测不透太赫兹信号的样品材料<sup>[11]</sup>。另外,通过反射式提取的吸收特性相比之下反差更低。然而,太赫兹反射时域光谱技术需要利用菲涅耳反射方程计算消光系数,这就需要得到精确的太赫兹信号的幅值和相位信息。一直以来,相位匹配问题是反射式光谱技术发展的瓶颈,由反射的样品和参考信号之间引起的相位移一直很难去除<sup>[12]</sup>。

本文介绍了利用反射式光谱技术测量赖氨酸和精氨酸的吸收谱的过程。通过采用相对反射率对频率求一阶导数的方法去除相位误差来提取吸收特性,这种方法对信号信息没有任何的人为干预,最终得到了赖氨酸( $C_6H_{14}N_2O_2$ )和精氨酸( $C_6H_{14}N_4O_2$ )的宽带太赫兹吸收特性(0.1~6 THz)。

## 2 实验系统

实验系统如图 1 所示。进入系统的激光脉冲由掺钛蓝宝石激光器(Spectra-physics Spitfire)产生,重复频率 1 kHz,中心波长 800 nm,脉宽 30 fs。抽运光能量 1.2 W。激光脉冲被分束为两路,一路为抽运光,一路为探测光。抽运光被凸透镜( $L_1$ )聚焦后穿过 100  $\mu\text{m}$  型号-1 的 BBO 晶体来获得二次谐波。基频光和倍频光叠加后电离空气产生瞬态电流,诱导向前方发射太赫兹信号。太赫兹信号通过一对离轴抛物面镜( $PM_1, PM_2$ )收集并聚焦在样品表面。从样品表面反射回的太赫兹信号经过高阻硅片(Si)反射后被另一个抛物面镜( $PM_2$ )收集。探测光束被一个 125 mm 的凸透镜聚焦,通过打孔的抛物面镜  $PM_4$  后与太赫兹信号共线传输。太赫兹信号和探测光脉冲共线地聚焦在同一点上。在光束聚焦点上放置一对偏压(Ac bias)2 kV,空隙 1 mm,频率 500 Hz(为了与激光脉冲重复频率同步)的电极线来产生二次谐波电场。太赫兹电场和偏压电场诱导的二次谐波被一对 400 nm 的带通滤波器滤过,之后

的信号被光电倍增管(PMT)采集。光电倍增管采集到的信号被锁相放大器采集,参考频率为 500 Hz 的偏压调制频率。系统放置在密闭的充满氮气的气罩内以排除水的吸收。气罩内的相对湿度低于 4%。参考信号的频谱如图 2,内插图是参考信号的时域波形。频谱是通过对比域波形进行傅里叶变换获得的。从图中可以看到有效的频谱宽度包括了整个太赫兹频段(0.1~10 THz)。

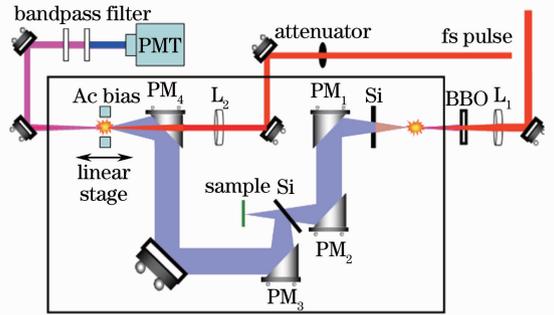


图 1 空气产生与探测太赫兹反射式光谱系统  
Fig. 1 All-air generation and detection system of THz reflection spectroscopy

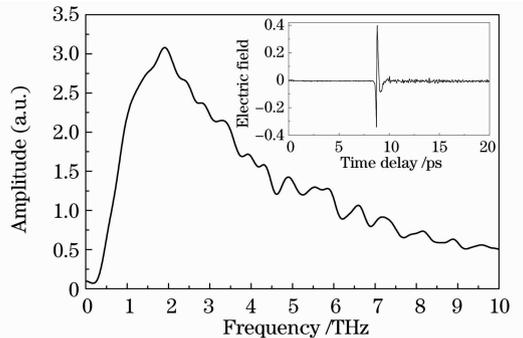


图 2 参考信号的频域光谱。内插图为时域波形  
Fig. 2 Frequency-domain spectrum of the reference THz signal. The inset is the time-domain waveform

## 3 理论分析

在反射式 THz-TDS 技术对材料信息提取中,根据菲涅耳公式,通常需要分别测量样品信号和参考信号,并计算二者精确的相位和振幅来求解样品消光系数。但是,材料吸收引起的信号相位变化的推导一直以来都存在一个难题,那就是所谓的“misplacement phase error”,即提取参考信号的反射界面和提取样品信号的反射界面不完全重合,两反射界面之间的距离差造成的相位误差非常难以修正。采用一种消除相位误差的反射式太赫兹光谱分析方法,对参考信号和待测样品的相位谱进行分析处理,提取出待测样品在太赫兹波段的特征吸收谱,

解决了传统的反射式太赫兹光谱分析方法需要人为消除相位误差<sup>[13]</sup>。数据分析处理方法如下：

太赫兹脉冲垂直入射样品表面,复反射系数  $\tilde{r}$  通过反射电场  $E_2$  和入射电场  $E_1$  的关系获得<sup>[5]</sup>

$$\tilde{r} = \frac{E_2}{E_1} = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} = \frac{(n - 1) + i\kappa}{(n + 1) + i\kappa} = r \exp(i\varphi_0), \quad (1)$$

式中  $n$  是折射率,  $\kappa$  是消光系数,  $\varphi_0$  是材料吸收引起的相位变化。传统上, 折射率  $n$  和消光系数  $\kappa$  可以通过(2)式计算获得：

$$\begin{cases} n = \frac{1 + r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \varphi_0} \\ \kappa = \frac{2r \sin \varphi_0}{1 + R - 2r \cos \varphi_0} \end{cases} \quad (2)$$

对于弱极化的有机化合物(如爆炸物及相关化合物和生物化学品等), 在 THz 频域内色散比吸收强得多。因此,  $n \gg \kappa$ , 相对反射率  $r$ <sup>[14]</sup> 可以表示为

$$r = \sqrt{\frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}} \sim \frac{n - 1}{n + 1}, \quad (3)$$

$$-dr/d\omega \sim \frac{-dn/d\omega}{(n + 1)^2} \sim \frac{-dn/d\omega}{(n_\infty + 1)^2}. \quad (4)$$

无穷大频率下的折射率  $n_\infty$  为常量。通过利用弱极化材料的 Kramers-Kronig 关系, 就能够确定  $-dn/d\omega$  与  $\kappa$  具有相同的形状和峰位。

## 4 实验结果

用全空气产生、探测的太赫兹反射式时域光谱系统对两种氨基酸(赖氨酸和精氨酸)进行了光谱测量。两种氨基酸样品是由北京拜尔迪生物技术有限公司提供的, 纯度高于 99%。两种样品的分子结构很相似, 如图 3 所示。

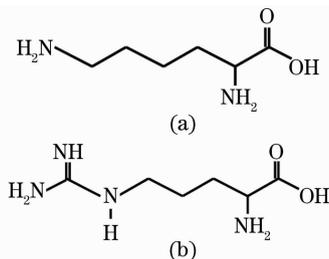


图 3 赖氨酸(a)与精氨酸(b)的分子结构

Fig. 3 Molecular structures of (a) L-lysine and (b) L-arginine

为了防止散射<sup>[15]</sup>, 两种样品的粉末分别被研磨成直径小于 50  $\mu\text{m}$  的颗粒, 研磨后将其压片至厚度约为 1.0 mm、直径约为 13 mm 的薄片。赖氨酸(实线)与精氨酸(虚线)两样品测量得到的反射频谱如

图 4 所示。从图中可以看出频率高于 6 THz 的区域内反射谱的幅值非常低。

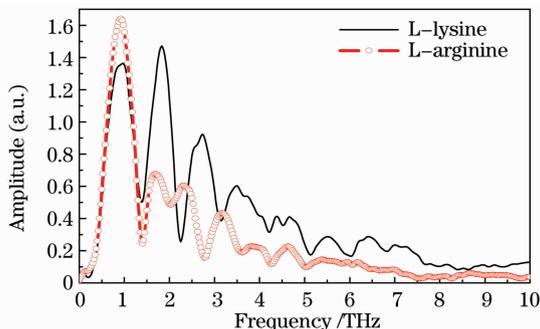


图 4 赖氨酸与精氨酸的反射式频域光谱

Fig. 4 Measured reflective frequency-domain spectra of L-lysine and L-arginine

图 5 中给出了两种样品的吸收线。由于大于 6 THz 频率样品对信号的吸收较大, 因此将频率窗口定在 0.5~6 THz 下。图 5(a) 是赖氨酸的吸收特性曲线, 图 5(b) 是精氨酸的吸收特性曲线。箭头指示的是吸收峰位, 点状线指示的是在 1.10 THz 处共同的吸收峰。对于赖氨酸的曲线, 可以看到在 1.10, 2.06, 2.97, 3.94, 4.92 和 5.84 THz 处有 6 个较为明显的吸收峰。在精氨酸的曲线内, 在 1.10, 1.97, 2.58, 3.51 和 4.77 THz 处有较为明显的吸收峰。通过对两种氨基酸吸收特性曲线的比较, 可以看出赖氨酸的特征峰更为突出。也可以发现两种氨基酸在 1.10 THz 处均有较为明显的吸收峰, 可以确定此处的峰位是由于两种分子结构相似, 相同的分子振动所引起的。对于它们的理论仿真将是下一步的工作。

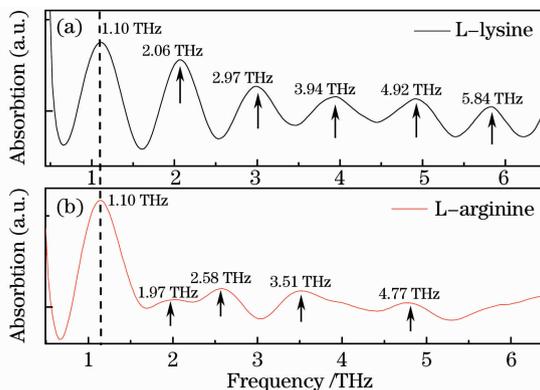


图 5 赖氨酸(a)与精氨酸(b)的吸收特性曲线

Fig. 5 Absorption curve of (a) L-lysine and (b) L-arginine

## 5 结论

利用空气电离相干探测太赫兹时域系统对两种

氨基酸样品在太赫兹频段进行了宽带反射谱的研究,得到了赖氨酸和精氨酸的宽带反射谱。用相对反射率对频率求一阶导数的方法来提取吸收特性,这种方法可以解决出现在反射式太赫兹时域系统中的相位恢复问题。得到了两种氨基酸在 0.5~6 THz 频段内的吸收峰,其中赖氨酸有 6 个吸收峰,精氨酸有 5 个吸收峰,而且还发现了这两种分子构型相似的氨基酸在 1.10 THz 处均有明显的吸收峰。

## 参 考 文 献

- 1 M. C. Nuss, J. Orenstein. Terahertz Time-Domain Spectroscopy [M]. In Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids. Berlin; Springer-Verlag, 1998. 7~50
- 2 M. C. Kemp, P. F. Taday, B. E. Cole *et al.*. Security applications of terahertz technology [C]. *SPIE*, 2003, **5070**: 44~52
- 3 Y. Chen, H. Liu, Y. Deng *et al.*. Spectroscopic characterization of explosives in the far-infrared region [C]. *SPIE*, 2004, **5411**: 1~8
- 4 K. Yamamoto, M. Yamaguchi, F. Miyamaru *et al.*. Noninvasive inspection of C-4 explosive in mails by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Japn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(3B): 414~417
- 5 F. Huang, B. Schulkin, H. Altan *et al.*. Terahertz study of 1, 3, 5-trinitro-s-triazine by time-domain and Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5535~5537
- 6 R. H. Clothier, N. Bourne. Effects of THz exposure on human primary keratinocyte differentiation and viability[J]. *J. Biol. Phys.*, 2003, **29**(2-3): 179~185
- 7 B. Ferguson, X.-C. Zhang. Materials for terahertz science and technology[J]. *Nat. Mater.*, 2002, (1): 26~33
- 8 R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm *et al.*. How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma[J]. *Nature*, 2001, **414**(6861): 286~289
- 9 D. Grischkowsky, Soren Keiding, Martin Van Exter *et al.*. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1990, **7**(10): 2006~2015
- 10 Q. Wu, X.-C. Zhang. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(24): 3523~3525
- 11 National Research Council of the National Academies, Existing and potential standoff explosives detection techniques [M]. Washington: the National Academies Press, 2004
- 12 E. M. Vartiainen, Y. Ino, R. Shimano, M. Kuwata-Gonokami *et al.*. Numerical phase correction method for terahertz time-domain reflection spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(8): 4171~4175
- 13 Liangliang Zhang, H. Zhong, Cunlin Zhang. Terahertz reflective spectroscopy feature extraction without phase error[C]. *SPIE*, 2011, **8195**: 819502
- 14 A. Pashkin, M. Kempa, H. Nemeč *et al.*. Phase-sensitive time-domain terahertz reflection spectroscopy[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(11): 4711~4717
- 15 H. Zhong, A. Redo, X.-C. Zhang *et al.*. Standoff distance detection of explosive materials with THz waves[C]. The Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves, 2005, **1**: 42~43

栏目编辑:李文喆