

玉米油光学参数的太赫兹波精确测定研究^{*}

李九生[†] 李向军

(中国计量学院信息工程学院, 杭州 310018)

(2008 年 6 月 28 日收到, 2008 年 11 月 4 日收到修改稿)

利用太赫兹电磁波时域光谱(THz-TDS)技术对玉米油进行了测量. 考虑容器对参数测量的影响, 使用传输函数逼近方法来计算分析玉米油的折射率、吸收系数等重要的光学参数. 与传统的太赫兹电磁波数值计算方法比较, 传输函数逼近方法在分析玉米油的光学参数方面具有很高精度. 结果表明, 该测量分析方法对植物油品质检测具有重要指导意义.

关键词: 太赫兹时域谱, 玉米油, 光学参数, 吸收系数

PACC: 7820D, 8715E, 8715H

1. 引 言

太赫兹(THz)电磁波通常是指频率在 0.1—10 THz 区间的电磁波, 其光子的能量约为 1—10 meV, 正好与分子振动及转动能级之间跃迁的能量大致相当. 大多数极性分子如 H₂O 分子、NH 分子等对 THz 电磁波有强烈的吸收作用, 许多有机大分子(DNA、蛋白质等)的振动能级和转动能级之间的跃迁也正好在 THz 电磁波波段范围. 物质的 THz 电磁波光谱包含有丰富的物理和化学信息, 其吸收特性可以用于爆炸物、药物等化学及生物样品的探测和识别^[1,2].

THz 电磁波对生物分子、水和非极性物体等独特的作用形式, 可使得 THz 光谱这种新型检测技术在农产品与食品质量检测领域取得突破^[3]. 相对于近红外和中红外波段, THz 电磁波的优势在于其波长较长、物体的散射较小. THz 电磁波能透射大多数非极性物体, 相反只有极少的介质对近红外和中红外电磁波是透明. 利用 THz 电磁波时域光谱(THz-TDS)技术可同时获得样品的折射率、吸收系数和介电常数等全面的光学参数^[4], 为定量和全面分析材料提供更多的有用的信息.

植物油是重要的农产品和食品原料, 通过测量

其 THz-TDS 可以计算得到吸收系数、折射率、介电常数等非常重要的光学参数, 用于品质评价及成分分析, 具有重要的实用价值. 现有计算模型是一种简化模型, 计算分析中没有考虑测量容器的 Fabry-Perot (FP) 效应影响, 存在一定误差, 不利于精确测量和分析等定量检测场合. 本文利用传输函数逼近方法来计算分析测量得到的 THz-TDS, 即考虑容器对参数测量的影响, 进一步研究植物油光学参数的精确测量, 得到更为精确的结果, 该结果对植物油的品质检测具有重要意义.

2. 测试及分析

2.1. 实验系统

实验采用的光路如图 1 所示. 钛蓝宝石飞秒锁模脉冲激光器产生中心波长为 800 nm、重复频率为 80 MHz、脉冲宽度为 100 fs 的激光光源, 输出功率为 960 mW. 进入 THz 电磁波发生系统后, 光束经分束镜分为较强的抽运光和较弱的探测光. 抽运光被斩波器调制, 经透镜聚焦后射向光电导天线 GaAs 晶体, 激发 THz 电磁波脉冲. THz 电磁波脉冲经过两个离轴金属抛物面镜准直入射到样品上, 再经过另两个金属抛物面镜聚焦到达 2 mm 厚的碲化锌 ZnTe 晶体, 与

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60577023)、浙江省科技研究计划(批准号: 2008C23018)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB310403)和国家博士后科学基金资助的课题.

[†] E-mail: jshli@126.com

探测光汇合.这时 THz 电磁波脉冲的电场通过线性电光效应调制电光晶体 ZnTe 的折射率椭圆,探测光偏振态随之发生改变,由平衡二极管进行探测,信号送入锁相放大器进行放大,并通过改变延迟线长度的方法探测 THz 信号的整个时域波形.为了防止空气中水蒸气对 THz 信号的影响,从产生 THz 信号的

GaAs、样品到探测晶体 ZnTe 的这一段光路被密封在充有 N₂ 气的箱体内.箱内的相对湿度小于 4%,温度为 294 K.在信号扫描过程中,实验系统的信噪比为 1000,谱分辨率好于 40 GHz.植物油样品为玉米油,样品容器采用在 THz 电磁波段有很小吸收率的石英比色皿,光程为 5 mm,壁厚为 1.2 mm.

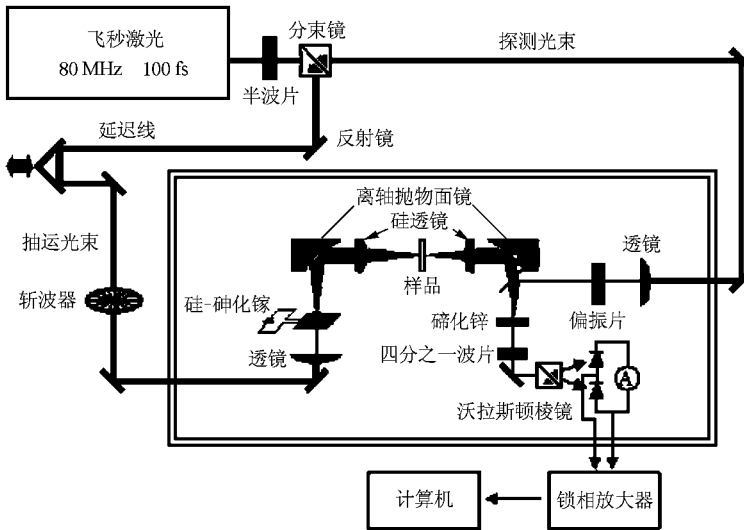


图 1 实验太赫兹波光路

2.2. 参数分析

描述宏观物质光学性质的光学参数主要是指折射率、消光系数和吸收系数,还有介电常数等.各种光学参数都可以归结求复折射率 $\tilde{n} = n - ik$.这里 n 为实折射率,描述样品的色散情况; k 为消光系数,描述样品的吸收特性.吸收系数与消光系数之间关系为

$$\alpha = 2\omega k/c, \quad (1)$$

式中 ω 为电磁波的角频率, c 为空气中的光速.

文献 [5,6] 提出了采用传统 THz 电磁波-TDS 技术提取材料光学参数的模型.其原理是对实验测得通过样品和作为参考信号的 THz 电磁波脉冲时域波形分别进行傅里叶变换,对比后得到样品对 THz 电磁波段信号的传输函数,其中包含了以复折射率为代表的该波段样品的各种光学参数.

植物油作为液体,宜放在容器中测量,其测量模型如图 2 所示.图 2 中介质 1 和介质 3 是容器壁,介质 2 是待测样品.在测量参考信号时,介质 2 是空气.假定垂直入射的 THz 脉冲信号在样品和容器的端面处将发生反射和折射,其振幅的变化由反射系数和透射系数决定,具体的数值关系由下列 Fresnel

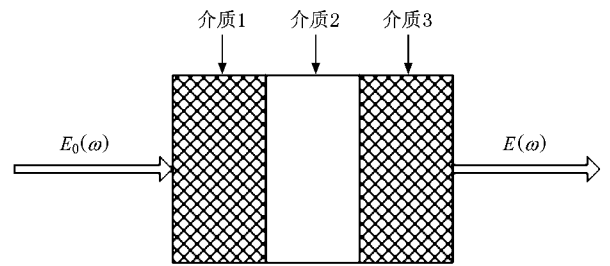


图 2 液体光学参数的测量模型

公式给出:

$$R_{ab}(\omega) = \frac{\tilde{n}_a - \tilde{n}_b}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b}, \quad (2)$$

$$T_{ab}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_a}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b}, \quad (3)$$

式中 \tilde{n}_a, \tilde{n}_b 分别为入射介质和出射介质的复折射率.假设 THz 电磁波经过 a, b 和 c 三层介质的反射和透射,考虑介质 b 中传播距离 L 的传播因子

$$P_b(\omega, L) = \exp(-i\tilde{n}_b\omega L/c),$$

以及多次反射的 FP 效应

$$R_{FPb, \delta}^{ac}(\omega) = \sum_{k=0}^{\delta} \{R_{bc}(\omega)P_b^2(\omega)R_{ba}(\omega)\}^k,$$

可得到参考信号和样品信号的 THz 电磁波的电场强度表达式为

$$E_{\text{ref}}(\omega) = \eta_0(\omega) E_0(\omega) T_{10}(\omega) P_0(\omega) \times R_{\text{FP}0}^{13}(\omega) T_{03}(\omega), \quad (4)$$

$$E_{\text{sample}}(\omega) = \eta_2(\omega) E_0(\omega) T_{12}(\omega) P_2(\omega) \times R_{\text{FP}2}^{13}(\omega) T_{23}(\omega). \quad (5)$$

这里 $\eta_x(\omega)$ 为 THz 电磁波在介质 1 和 3 中的传输、传播和多重反射因子,可由下式表示:

$$\eta_x(\omega) = T_{01}(\omega) P_1(\omega) R_{\text{FP}1}^{0x}(\omega) \times P_3(\omega) R_{\text{FP}3}^{x0}(\omega) T_{30}(\omega). \quad (6)$$

为方便计算,实际应用中通过控制时间窗口来消除 FP 效应,并且在石英比色皿复折射率 \tilde{n}_{SiO_2} 已知的情况下,包含植物油样品 \tilde{n}_{oil} 的传输函数为

$$H_{\text{theory}}(\omega) = \frac{E_{\text{sample}}^{\text{th}}(\omega)}{E_{\text{ref}}^{\text{th}}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}_{\text{oil}}\tilde{n}_{\text{SiO}_2}}{(\tilde{n}_{\text{oil}} + \tilde{n}_{\text{SiO}_2})^2} \times \exp[-i(\tilde{n}_{\text{oil}} - \tilde{n}_{\text{air}})\omega L/c]. \quad (7)$$

若假设吸收系数很小,用 $H_{\text{measure}}(\omega)$ 代替 $H_{\text{theory}}(\omega)$ 可得

$$n_{\text{oil}}(\omega) = \frac{\arg[H_{\text{measure}}(\omega)]c}{\omega L} + n_{\text{air}}, \quad (8)$$

$$a_{\text{oil}}(\omega) = \frac{2k(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{L} \ln \frac{4n_{\text{oil}}(\omega)}{|H_{\text{measure}}(\omega)|(n_{\text{oil}}(\omega) + 1)^2}. \quad (9)$$

上述传统 THz 电磁波谱测量材料光学参数的公式显然会引入近似误差,并由于忽略 FP 效应会带来计算得到的光学参数发生振荡,对于需要通过吸收系数来测定样品内特定成分含量等定量测量场合并不适用.在本文设计的实验测量中整个测量时间窗口超过 16 ps,计算得到样品中 FP 信号第一个回波将发生在信号主峰后的 10 ps 之后,而石英比色皿 FP 信号在信号主峰后 11 ps 就产生了,所以需要考虑 FP 效应第一个回波对测量的影响,即一阶 FP 效应.为了提高测定光学参数的精度,应充分利用(4)–(6)式建立更精确的测量模型^[7],根据测量时间窗口考虑一阶 FP 效应得到传输函数的理论值为

$$H_{\text{theory}}(\omega) = \frac{E_{\text{sample}}^{\text{th}}(\omega)}{E_{\text{ref}}^{\text{th}}(\omega)} = \frac{R_{\text{FP}1,4}^{02}(\omega) T_{12} R_{\text{FP}2,4}^{13}(\omega) T_{23} R_{\text{FP}3,4}^{20}(\omega)}{R_{\text{FP}1,4}^{00}(\omega) T_{12} R_{\text{FP}0,4}^{13}(\omega) T_{12} R_{\text{FP}3,4}^{00}(\omega)}. \quad (10)$$

利用得到的传输函数表达式来计算介质光学参

数就是用测量介质光学参数对 THz 电磁波的影响来反推这些参数,实际上是一个电磁学的逆问题.如果想得到考虑 FP 效应复折射率的精确值,依靠直接写出用传输函数表示复折射率的解析表达式求解是不可能的,只能使用求解逆问题的方法.可以在一定范围内搜索光学参数,使求得 $H_{\text{theory}}(\omega) - H_{\text{measure}}(\omega)$ 尽可能的小.由于传输函数是由实部和虚部组成的复数,且实部和虚部互不相关,根据最小二乘原理,我们可以定义误差函数

$$\text{erf}(\omega) = (\text{erf}_{\text{Re}}(\omega))^2 + (\text{erf}_{\text{Im}}(\omega))^2, \quad (11)$$

其中

$$\text{erf}_{\text{Re}}(\omega) = \text{Re}(H_{\text{theory}}(\omega)) - \text{Re}(H_{\text{measure}}(\omega)) \quad (12)$$

$$\text{erf}_{\text{Im}}(\omega) = \text{Im}(H_{\text{theory}}(\omega)) - \text{Im}(H_{\text{measure}}(\omega)). \quad (13)$$

这样,根据 $H_{\text{measure}}(\omega)$ 求解植物油的光学参数(复折射率)就等价为在每一个测量频率 ω 搜索 $n_{\text{oil}}(\omega)$ 和 $k_{\text{oil}}(\omega)$ 使得 $\text{erf}(\omega)$ 的值最小.

2.3. 实验结果分析

图 3(a) 是没有放置样品比色皿的参考信号和

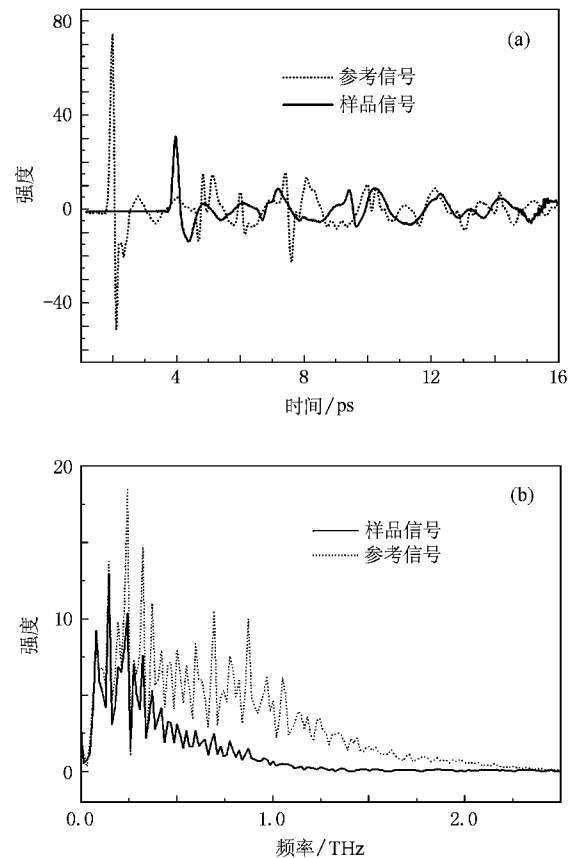


图 3 玉米油参考和样品的 THz-TDS 及频谱 (a) 时域谱 (b) 频域谱

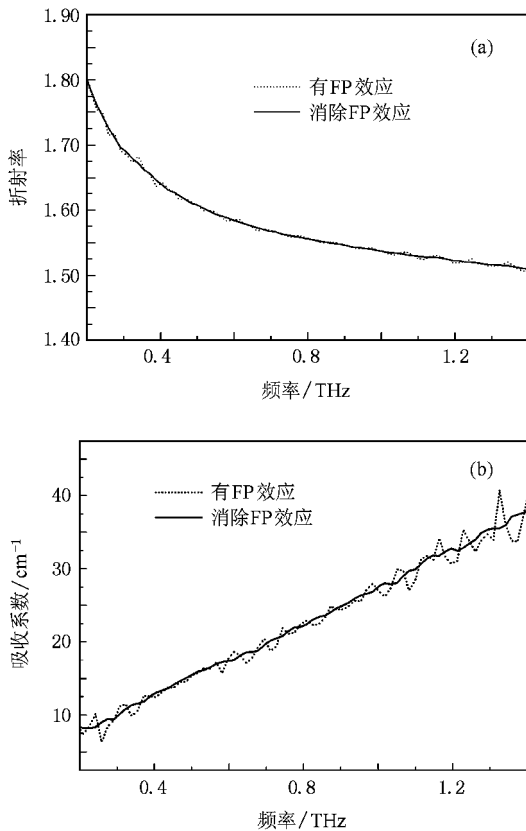


图 4 用不同计算方法得到的玉米油的折射率和吸收谱 (a) 折射率 (b) 吸收谱

放有玉米油的 THz-TDS. 从图 3(a) 可以看出, 透过盛有植物油样品的 THz-TDS 波形相对于空比色皿的参考波形振幅出现了一定程度的衰减, 这是由于样品的吸收造成. 样品波形相对于参考波形出现一定的

时间延迟, 这是由于样品的折射率大于空气的折射率引起. 参考波形及样品的时域波形在主峰出现后又出现了若干个副峰, 这是由于 FP 效应产生. 通过快速傅里叶变换可以得到参考波形和样品的频域谱, 结果如图 3(b) 所示. 从图 3(b) 可以看出, 由于存在 FP 效应, 频谱也有很多振荡.

图 4 中的实线是利用传统的 THz 电磁波数值计算方法得到玉米油的折射率和吸收谱, 曲线存在 FP 效应振荡, 虚线为采用新型传递函数逼近精确模型计算得到的玉米油的折射率和吸收谱, 消除了 FP 效应的影响. 从图 4 可以看出, 利用传递函数逼近法的精确计算模型得到的折射率和吸收谱比传统的 THz 电磁波数值计算方法得到的 THz 电磁波光谱要平滑得多, 精度也更高.

3. 结 论

通过测量玉米油的 THz-TDS, 对比分析了采用传统的 THz 电磁波光谱分析方法和新型传递函数逼近方法计算得到吸收系数、折射率等光学参数. 研究表明, 使用传递函数逼近方法(即考虑容器对参数测量的影响)得到的结果更为精确. 这为进一步研究植物油成分的定量分析、植物油的品质检测提供了重要指导.

感谢首都师范大学 THz 电磁波波谱与成像重点实验室在测试技术方面提供支持.

- [1] Ma S H, Shi Y L, Yan W, Xu X L, Yang Y P, Wang L 2007 *Spectros. Spect. Anal.* **27** 1665 (in Chinese) [马士华、施宇蕾、严伟、徐新龙、杨玉平、汪力 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1665]
- [2] Li N, Shen J L, Jia Y, Zhang C L 2007 *Spectros. Spect. Anal.* **27** 1692 (in Chinese) [李宁、沈京玲、贾燕、张存林 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1692]
- [3] Jin Y S, Kim J G, Jeon S G 2006 *J. Kor. Phys. Soc.* **49** 513

- [4] Hu Y, Wang X H, Guo L T, Zhang C L, Liu H B, Zhang X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4124 (in Chinese) [胡颖、王晓红、郭澜涛、张存林、刘海波、张希成 2005 物理学报 **54** 4124]
- [5] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L 1999 *Appl. Opt.* **38** 409
- [6] Dorney T, Baraniuk R, Mittleman D 2001 *J. Opt. Soc. Amer. A* **18** 1562
- [7] Wilk R, Pupezza I, Cernat R, Koch M 2008 *IEEE Selected Topics Quantum Electron.* **14** 392



Accurate optical parameter determination of corn oil with terahertz wave time-domain spectroscopy^{*}

Li Jiu-Sheng[†] Li Xiang-Jun

(*School of Information Engineering ,China Jiliang University ,Hangzhou 310018 ,China*)

(Received 28 June 2008 ; revised manuscript received 4 November 2008)

Abstract

Using terahertz wave time-domain spectroscopy system ,we measured the terahertz wave time-domain spectroscopy of the corn oil between 0.2 and 1.4 THz. Taking care of the effect of the utensil ,we employed a novel iterative algorithm to analyze the optical properties of the corn oil. In contrast to most of the published experiments ,the iterative algorithm further improves the accuracy of the parameter extraction , and we are able to reliably investigate the samples. The results show that the novel calculating method provides a guidance for detecting the quality of seed oils.

Keywords : terahertz time-domain spectroscopy , corn oil , optical properties , absorption coefficient

PACC : 7820D , 8715E , 8715H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60577023) ,the Science and Technology Research Program of the Bureau of Science and Technology of Zhejiang Province , China (Grant No. 2008C23018) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB310403) and the National Science Foundation for Post-doctor of China.

[†] E-mail : jshli@126.com