

不等光程法太赫兹波段材料光学参数的精确测量

季琲琲, 李照鑫, 周 薇, 宋宾宾, 郭祥帅, 李德华

(山东科技大学 太赫兹研究中心 青岛市太赫兹技术重点实验室, 山东 青岛 266950)

摘要: 近 20 年, 太赫兹科学技术发展迅速, 太赫兹波与物质之间的相互作用成为研究热点。理论推导并实验验证了一种提高太赫兹波段材料折射率、吸收系数等参数测量精度的方法。以两种厚度的高密度聚乙烯板(3.5 mm、5.0 mm)为样品, 将不等光程测量法与常规太赫兹时域光谱测量方法进行比较, 分别获得了 0.5~2.5 THz 频率范围的高密度聚乙烯的折射率和吸收系数, 结果显示两种方法测量样品的折射率和吸收系数有较大的差异。常规法和不等光程法得到的折射率分别为 1.505 和 1.483。常规法在 1.465 THz 附近出现一个峰值, 而不等光程法得到的吸收系数在 1.166 THz 和 2.431 THz 出现特征吸收峰。证明不等光程法能更加精确提取材料光学参数, 并可以揭示常规方法无法测得的材料特征吸收峰, 为太赫兹波段精确测量材料光学参数提供了新的方法。

关键词: 太赫兹时域光谱技术; 光学参数; 折射率; 吸收系数

中图分类号: O433.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0417002

Accurate optical parameters measurement of different optical path in the terahertz range

Ji Beibei, Li Zhaoxin, Zhou Wei, Song Binbin, Guo Xiangshuai, Li Dehua

(Qingdao Key Laboratory of Terahertz Technology, Terahertz Science and Technology Research Center, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In the past two decades, with the rapid development of the terahertz science and technology, the interaction between terahertz pulse and material has attracted much more scientific interest. In this paper, an accurate optical parameters extracting method was theoretically derived and experimentally demonstrated, a HDPE sample was measured by two similarly experimental scheme with terahertz time-domain spectroscopy. To compare the results of the regular method and the different optical path (DOP) method, the refractive index and the absorption coefficient from 0.5–2.5 THz were obtained, respectively, and the results show that the refractive index and the absorption coefficient of measured sample are quite different. The refractive indexes obtained by regular method and DOP method are 1.505 and 1.483 respectively. The absorption coefficient measured by the regular method has a peak in 1.465 THz, while

收稿日期: 2016-08-05; 修订日期: 2016-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(61071016)

作者简介: 季琲琲(1991-), 女, 硕士生, 主要从事太赫兹生物方面的研究。Email: beibei_ji@163.com

导师简介: 李德华(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事太赫兹辐射源、脉冲整形、调制以及太赫兹生物方面的研究。

Email: jcbwl@stust.edu.cn

DOP method's absorption coefficient has two peaks both in 1.166 THz and 2.431 THz. The different optical path method can reveal the absorption peak of the materials which can't be revealed by the regular method, and provide a more precious measurement of material optical parameters.

Key words: terahertz time-domain spectroscopy technology; optical parameters; refractive index; absorption coefficient

0 引言

太赫兹时域光谱 (terahertz time domain spectroscopy, THz-TDS) 技术^[1]是继紫外光谱、红外光谱、圆二色谱、X 射线等传统光谱技术之后又一种新的测量技术, 该技术可以弥补传统测量技术低频部分的空白, 成为研究材料在太赫兹波段吸收率、折射率等光学参数的新的方法。通过对待测样品的时域太赫兹信号扫描, 可以得到样品材料在太赫兹波段的光学参数, 比如折射率、消光系数、吸收系数以及介电常数。目前, 人们基于太赫兹时域光谱技术测量材料的折射率、消光系数、吸收系数以及介电常数^[2-11], 通常采用的是 Duvillaret^[12]和 Dorney^[13]提出的处理方法, 以通过空气的太赫兹信号作为参考信号, 与通过待测样品的太赫兹信号与参考信号进行比较, 经过傅里叶变换等手段获得待测样品不同频率的折射率、消光系数、吸收系数以及介电常数。如, Markelz 等人^[2]将小牛胸腺 DNA、牛血清蛋白和胶原质冻干粉分别于高密度聚乙烯粉末混合压片, 研究小牛胸腺 DNA、牛血清蛋白和胶原质在 0.06~2.00 THz 频率范围的光学特性。颜志刚等^[3]利用 THz-TDS 研究室温下核黄素和烟酸的 0.2~2.0 THz 范围的光学特性, 得到了相应的吸收谱和折射谱。李向军等^[4]利用 THz 时域光谱技术测量固体胶原蛋白 25~120 °C 加热变性过程中的吸收谱和折射率, 计算胶原蛋白在各个温度下的折射率和吸收系数。张瑾等^[6]采用 THz 时域光谱技术研究了室温和高温下固化的环氧树脂胶的太赫兹透射光谱特性, 计算了不同温度下固化环氧树脂胶的折射率和吸收系数。李晗等^[10]利用太赫兹波对肾癌组织进行检测, 通过对比 0.2~1.2 THz 波段肿瘤组织和肿瘤旁正常组织在的吸收和折射率, 得到两种组织的光学特性有差异。

但是, Duvillaret^[12]和 Dorney^[13]采用的方法在数据的处理过程中忽略了材料引起的吸收, 这会导致

材料折射率和吸收系数的提取存在明显误差。文中对原有测量方案进行改进, 提出一种不等光程(DOP)测量法, 可以有效地消除由于两层介质之间信号反射引起的测量误差, 获得更加精确的材料光学参数。

1 参数提取理论分析

利用 THz 时域光谱技术, 提取出样品在 THz 波段的光学参量原理如图 1 所示。图 1(a)所示的是常规法透射式 THz 时域光谱测量原理, 发射器与探测器之间的距离为 L , 以通过空气 Air 的太赫兹信号为参考信号 E_{ref} , 通过厚度为 d 的样品 Simple 信号为样品信号 E_{sam} ; 图 1(b)是透射式 DOP 法 THz 时域光谱测量原理图, 取两种不同厚度同种材料进行测量, 通过厚度为 d_1 的样品信号为参考信号 E_{ref}' , 通过厚度为 d_2 的样品信号为样品信号 E_{sam}' 。

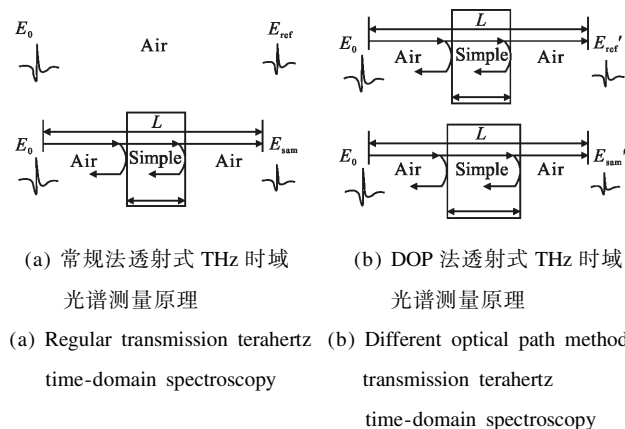


图 1 透射式 THz 时域光谱探测方法示意图

Fig.1 Sketch of transmission terahertz time-domain spectroscopy

空气和待测样品材料折射率分别表示为 n_0, \tilde{n}_1 , 若只考虑垂直入射并忽略反射信号, 那么通过空气的信号为参考信号 E_{ref} , 通过厚度为 d 的样品信号为样品信号 E_{sam} , 它们可以分别表示为:

$$E_{ref} = E_0 \cdot e^{-in_0 \omega L/c} \quad (1)$$

$$E_{sam} = E_0 \cdot e^{-in_0 \omega(L-d)/c} \cdot t_{01} \cdot e^{-in_1 \omega d/c} \cdot t_{10} \quad (2)$$

根据菲涅尔公式可得到垂直入射条件下空气-样品、样品-空气界面的透射系数分别为:

$$t_{01} = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (3)$$

$$t_{10} = \frac{2\tilde{n}_1}{n_0 + n_1} \quad (4)$$

利用样品信号和参考信号频谱可以得到传递函数 $H(\omega)$ 。将公式(1)、(2)、(4)代入传递函数得到:

$$H(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}}{E_{\text{ref}}} = \frac{4n_0\tilde{n}_1}{(n_0 + \tilde{n}_1)^2} \cdot e^{-i(n_1 - n_0)\omega d/c} \quad (5)$$

假设样品的吸收系数很小,既 $n_1 \gg k_1$,那么公式(3)前半部分的分式复数 \tilde{n}_1 全部用其实部 n_1 替换,后半部分的指数将复数 \tilde{n}_1 展开,传递函数公式(3)近似为:

$$H(\omega) \approx \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2} \cdot e^{k_1\omega d/c} \cdot e^{-i(n_1 - n_0)\omega d/c} \quad (6)$$

时域信号经过傅里叶变换后得到包含相位的频谱,比值写成指数形式:

$$H = \frac{E_{\text{sam}}}{E_{\text{ref}}} = \rho e^{-i\phi} \quad (7)$$

将公式(6)、(7)相比,并且空气的折射率 $n_0=1$,那么得到样品的折射率、消光系数和吸收系数为:

$$n_1 = \frac{c\phi}{\omega d} + 1 \quad (8)$$

$$k_1 = \frac{c}{\omega d} \ln \left[\frac{4n_1}{(n_1 + 1)^2 \rho} \right] \quad (9)$$

$$\alpha_1 = \frac{2\omega}{c} k_1 = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n_1}{(n_1 + 1)^2 \rho} \right] \quad (10)$$

目前,透射式 THz 时域光谱测量材料光学参数都是基于上述近似进行理论计算。文中提出的 DOP 法,取同种材料但厚度不同的两个样品先后进行测量。设厚度分别为 $d_1, d_2 (d_2 > d_1)$,若只考虑垂直入射并忽略反射信号,以通过厚度 d_1 的样品信号为参考信号 E_{ref}' ,通过厚度 d_2 的样品信号为样品信号 E_{sam}' ,参考信号和样品信号强度分别表示为:

$$E_{\text{ref}}' = E_0 \cdot e^{-in_0\omega(L-d_1)/c} \cdot t_{01} \cdot e^{-i\tilde{n}_1\omega d_1/c} \cdot t_{10} \quad (11)$$

$$E_{\text{sam}}' = E_0 \cdot e^{-in_0\omega(L-d_2)/c} \cdot t_{01} \cdot e^{-i\tilde{n}_1\omega d_2/c} \cdot t_{10} \quad (12)$$

记 $\Delta d = d_2 - d_1$,利用公式(11)、(12),可得到通过厚度为 d_1, d_2 材料的传递函数:

$$H'(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}'}{E_{\text{ref}}'} = \frac{e^{-i\tilde{n}_1\omega\Delta d/c}}{e^{-in_0\omega\Delta d/c}} = e^{-i(n_1 - n_0)\omega\Delta d/c} \cdot e^{-ik_1\omega\Delta d/c} \quad (13)$$

通过公式(7)、(13)可以得到样品的折射率消光系数和吸收系数分别为:

$$n_1 = \frac{c\phi}{\omega\Delta d} + 1 \quad (14)$$

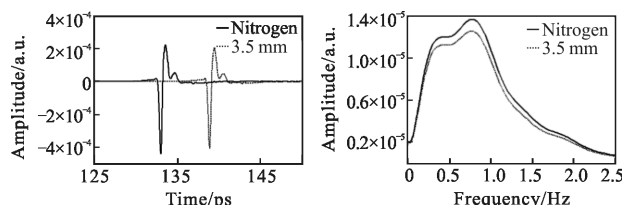
$$k_1 = \frac{c}{\omega\Delta d} \ln \frac{1}{\rho} \quad (15)$$

$$\alpha_1 = \frac{2\omega}{c} k_1 = \frac{2}{\Delta d} \ln \frac{1}{\rho} \quad (16)$$

2 实验测量与数据分析

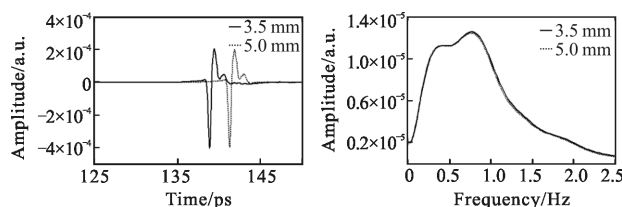
THz-TDS 实验装置由 Spectra-Physics 公司的 Mai Tai 飞秒激光器(产生中心波长为 780 nm,脉宽为 80 fs)以及德国 BATOP 公司的太赫兹时域光谱系统 TDS1008(光谱范围 0.05~4 THz,峰值信噪比 75 dB,频谱分辨率 ≥ 2 GHz)组成。实验所用聚乙烯板采用高密度聚乙烯(HDPE)材料,厚度分别为 3.5 mm、5.0 mm。实验在室温下进行,将系统箱体充满纯氮气,打开飞秒激光器稳定 1 h 后进行实验,每组实验重复 3 次。

两种方法所测得时域、频域光谱信号如图 2 所示,其中图 2(a)为常规法测的结果,通过空气的参



(a) 常规法测得的太赫兹时域、频域光谱

(a) Spectrum of time-domain and frequency-domain measured by the regular method



(b) DOP 法测得的太赫兹时域、频域光谱

(b) Spectrum of time-domain and frequency-domain measured by different optical path methods

图 2 用常规法和 DOP 法测得的太赫兹时域、频域光谱

Fig.2 Spectrum of time-domain and frequency-domain measured by the regular method and different optical path methods

考信号 E_{ref} (实线),通过厚度为 3.5 mm 样品的样品信号 E_{sam} (虚线);图 2(b)是 DOP 法测的结果,通过厚度为 3.5 mm 样品的参考信号 E_{ref}' (实线),通过厚度为 5.0 mm 样品的样品信号 E_{sam}' (虚线)。

分别利用常规法、DOP 法提取折射率,对应公式(8)和(14)得到 HDPE 板的折射率如图 3 所示,其中实线表示常规法,虚线表示 DOP 法。可以看出两种方法得到的 HDPE 板折射率存在差异,在 1 THz 频率时,公式(8)的常规法得到的折射率为 1.505,而采用公式(14)的 DOP 法得到的折射率为 1.483,通过厚度 3.5 mm、5.0 mm 的两个主峰时间延迟估算 HDPE 板的折射率为 $n=c(t_2-t_1)/\Delta d+1=1.48$ 。

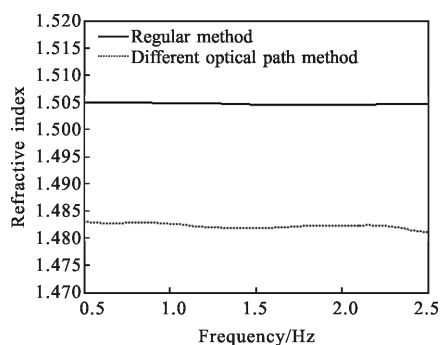


图 3 用常规法和 DOP 法测得的 HDPE 板折射率

Fig.3 Refractive index of HDPE measured by the regular method and different optical path methods

分别利用常规法和 DOP 法提取吸收系数,对应公式(10)和(16)得到 HDPE 板的吸收系数如图 4 所

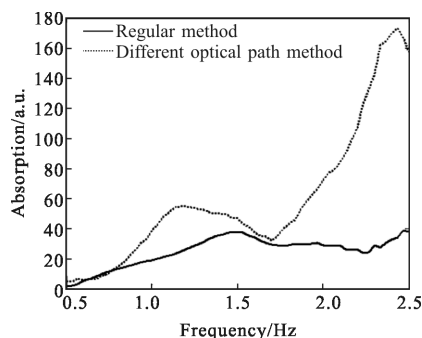


图 4 用常规法和 DOP 法测得的 HDPE 板吸收系数

Fig.4 Absorption coefficient of HDPE measured by the regular method and different optical path methods

示。两种方法存在较大差异,常规法对应公式(8)、(10)得到的吸收系数较为平缓,在 1.465 THz 附近出现一个较小的峰值,而采用公式(16)的 DOP 法,可以

看出得到的吸收系数在 1.166 THz 和 2.431 THz 处出现特征吸收峰,出现这个现象的原因可能是因为常规法假设样品吸收非常小,做了近似处理产生的。所以常规法的吸收系数较小并且平缓,而 DOP 法能够将忽略的吸收展现出来。

3 结 论

文中从理论上分析了利用太赫兹时域光谱透射模式测量材料消光系数、吸收系数等参数两种光学参数方法的差异,常规法需要假设样品吸收系数很小,即 $n_1 \gg k_1$;并且常规法中消光系数、吸收系数均依赖于折射率,材料的光学常数计算过程繁琐。利用 DOP 法测量不需要做近似处理,且光学常数计算独立,测量结果更为精确。实验以 HDPE 板为测试样品,对两种测量方法进行了实验验证。常规法得到的折射率为 1.505,而 DOP 法得到的折射率为 1.483,通过厚度 3.5 mm、5.0 mm 的两个主峰时间延迟估算 HDPE 板的折射率为 1.48。常规法得到的吸收系数较为平缓,在 1.465 THz 附近出现一个峰值,而 DOP 法得到的吸收系数在 1.166 THz 和 2.431 THz 出现特征吸收峰。结果表明,常规测量法和 DOP 法测得 HDPE 板折射率、吸收系数均有差异。DOP 法测得结果更加准确反应出材料吸收特性。因此,DOP 法较常规法能够更加精确计算材料折射率和吸收系数。

参考文献:

[1] Cai He, Guo Xuejiao, He Ting, et al. Terahertz wave and its new applications[J]. *Chinese Optics*, 2010, 3(3): 209-222. (in Chinese)
蔡禾,郭雪娇,和挺,等.太赫兹技术及其应用研究进展[J].中国光学,2010,3(3):209-222.

[2] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 320(S1-2): 42-48.

[3] Yan Zhigang, Hou Dibo, Cao Binghua, et al. Terahertz spectroscopic investigation of riboflavin and nicotinic ACID [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2008, 27(5): 326-329. (in Chinese)
颜志刚,侯迪波,曹丙花,等.核黄素和烟酸的太赫兹(THz)光谱研究[J].红外与毫米波学报,2008,27(5):326-329.

- [4] Li Xiangjun, Fu Xiuhua, Liu Jianjun, et al. Investigation of solid collagen heating denaturation by terahertz dielectric spectroscopy [J]. *Acta Biophysica Sinica*, 2013, 29(3): 213–221. (in Chinese)
李向军, 付秀华, 刘建军, 等. 固体胶原蛋白加热变性过程中的太赫兹介电谱研究 [J]. *生物物理学报*, 2013, 29(3): 213–221.
- [5] Zhang Jin, Cui Hongliang, Shi Changcheng, et al. Terahertz spectroscopic study on the properly of epoxy resin adhesive [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(4): 919–923. (in Chinese)
张瑾, 崔洪亮, 施长城, 等. 环氧树脂胶的太赫兹光谱特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(4): 919–923.
- [6] Gu Xin'an, Zhu Weizhen, Luo Zhiwei, et al. Optical properties of Te-doped GaSe crystal [J]. *Chinese Optics*, 2011, 4(6): 660–666.
- [7] Luo Zhiwei, Gu Xin'an, Zhu Weichen, et al. Optical properties of GaSe: S crystal in terahertz frequency range [J]. *Optical and Precision Engineering*, 2011, 19(2): 354–359. (in Chinese)
罗志伟, 古新安, 朱韦臻, 等. 掺碲硒化镓晶体在太赫兹波段的光学性能 [J]. *光学精密工程*, 2011, 19(2): 354–359.
- [8] Du Yong, Xia Yi, Tang Wenjian, et al. Investigation of sulfamethoxazole polymorphism with terahertz time-domain spectroscopical technique [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(9): 2919–2924.
- [9] Xie Qi, Yang Hongru, Li Hongguang, et al. Explosive identification based on terahertz time-domain spectral system [J]. *Optical and Precision Engineering*, 2016, 24(10): 2393–2399. (in Chinese)
谢琪, 杨鸿儒, 李宏光, 等. 基于太赫兹时域光谱系统的爆炸物识别 [J]. *光学精密工程*, 2016, 24(10): 2393–2399.
- [10] Li Han, Yu Chen. Terahertz spectral detection in human renal tissue [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(5): 160–165. (in Chinese)
李晗, 余晨. 太赫兹波对肾癌组织的光谱检测 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(5): 160–165.
- [11] Wang Fang, Qiu Dajian, Xia Hongyan, et al. Preliminary exploration on identification of probiotics in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(7): 81–87. (in Chinese)
王芳, 仇大剑, 夏红岩, 等. 太赫兹时域光谱技术在识别鉴定菌制剂中的初探 [J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(7): 81–87.
- [12] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, 2(3): 739–746.
- [13] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy. [J]. *Journal of the Optical Society of America A Optics Image Science & Vision*, 2001, 18(7): 1562–1571