

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2017.02.026

0.2~1.8 THz 波段豆油光谱特性的快速检测^①

周胜灵, 祝诗平, 李光林, 黄杰, 袁嘉佑

西南大学 工程技术学院, 重庆 400715

摘要: 针对液体样品在太赫兹光谱检测中遇到的比色皿吸收及频谱振荡问题, 以豆油检测为例, 在传统计算模型基础上, 考虑石英比色皿对 THz 电磁波吸收, 建立 THz-TDS 技术提取液体材料吸收系数和折射率的计算模型, 并对得到的光谱数据利用小波变换进行时-频分析, 找出频谱、吸收谱振荡的原因, 采用主脉冲截取法, 有效去除发射器、探测器以及石英比色皿等光学元件 Etalon 效应引起的频谱干涉, 最后, 结合实验得到的 0.2~1.8 THz 波段豆油频谱对采用的主脉冲截取法的优缺点进行分析, 并深入探讨 1.0~1.8 THz 频段样品吸收谱、频谱残余振荡存在的原因. 该测量分析方法对 THz 光谱技术在食用油品质检测应用方面进行了有益探索.

关键词: 太赫兹; Etalon 效应; 时-频分析; 主脉冲截取法; 豆油

中图分类号: O433; O439

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)02-0165-06

太赫兹(Terahertz, 简称 THz)电磁波位于微波和红外辐射之间, 其频率范围为 0.1~10.0 THz. 由于大分子的振动和转动能级大多在 THz 波段, 而大分子, 特别是生物和化学大分子是具有本身物性的物质基团, 进而可以通过特征频率对物性、物质的结构进行鉴定和分析^[1-2]. 通过多年研究, 太赫兹光谱技术作为红外光谱技术、X 射线技术等有益补充, 已经成为无损检测的新技术, 显示出了巨大的开发和应用潜力, 许多国内外学者利用 THz 技术对纸张、油画、陶瓷、炸药、泡沫和塑料等许多非金属材料、纤维复合材料进行无损检测, 通过对其频谱数据进行处理和分析, 获得被检测样品的折射率, 吸收系数等重要信息^[3]. 当前在科学研究中广泛使用的 THz 时域光谱系统(THz-TDS)的基本原理是利用飞秒脉冲产生并探测时间分辨的 THz 电场, 通过傅立叶变换获得被测物品的光谱信息, 但是为了避免液体样品容器对 THz 电磁波的吸收, 目前这些研究多局限于固态的干燥物质. 事实上, 液态分子之间存在多种不同形式的相互作用, 如水分子与生物分子相互作用的动力学就是理解生物系统物理和化学过程的重要基础, 它们的相互作用影响了分子的氢键拉伸和液态环境下的旋转弛豫^[4], 因此对液体对象进行检测就显得非常重要.

当 THz 信号垂直透过液体容器如比色皿等光学元件时, 在前、后两个平行表面发生多次 Fresnel 反射, 形成 Etalon 效应, 产生具有相移的回波, 这些回波与首次透射信号叠加, 导致傅里叶变换中相角、幅值的偏差, 进而引起频域频谱和吸收谱的震荡. 为了减少液体容器对 THz 电磁波的影响, 去除或减少比色

① 收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61401373); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2362014xk13); 重庆市应用开发计划项目(cstc2014yykfa80006).

作者简介: 周胜灵(1981-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士研究生, 主要从事太赫兹光谱检测的研究.

通信作者: 祝诗平, 教授, 博士研究生导师.

皿等光学元件 Etalon 效应产生的频谱振荡,国内外学者进行了大量的研究,杨晓杰等^[5]利用误差传播理论,分析了测量液体或气体样品时石英比色皿对太赫兹光学参数的影响.李九生^[6]利用传输函数逼近方法来计算分析样品的折射率、吸收系数等重要光学参数.Hirsch 等^[7]研究了透射式天线的回波处理方法,通过确定时间延迟、相位延迟和衰减系数 3 个参数去除回波.Naftaly 等^[8]将包含回波的 THz 时域信号描述为 THz 主脉冲与一系列冲击信号卷积.王凌辉等^[9]在此算法基础上进一步考虑介质对 THz 电磁波的非线性吸收和群延迟效应.以上算法都可以在一定程度上解决频谱振荡的问题,但这些算法都依赖 3 个假设:1) 被测对象没有或有较小的色散和衍射特性;2) 反射较弱,多反射可以忽略;3) THz 信号在每一层的折射率是均匀的.但多数情况下被测对象很难同时满足这些特性,且算法计算过程非常复杂^[10].本文利用 THz 时域光谱技术对豆油进行扫描检测,针对液体检测中遇到的液体容器对 THz 电磁波吸收以及 Etalon 效应引起的频谱振荡等问题,建立 THz 时域光谱技术提取液体材料消光系数和折射率的计算模型,引入主脉冲截取法,对豆油在 0.2~1.8 THz 波段的光谱进行精确测量和分析.

1 系统的构成及其工作原理

本实验采用 EKSPLA 公司提供的 THz 时域光谱系统 T-SPEC,系统原理如图 1 所示.实验用 FF50 飞秒激光器作为超短脉冲激光光源,输出脉宽为 150 fs,中心波长为 1 064 nm,重复频率约为 80 MHz 的脉冲激光,激光功率为 40 mW.系统主要部件,THz 波的发生器和探测器,采用低温生长的砷化镓(LT-GaAs)作为光电导天线.飞秒脉冲过半波片后经分光镜分成 55:45 的两束,其中强的一束作为抽运光经斩波器斩波后,由反射镜引导经可变延迟线入射到 LT-GaAs 光导天线上,产生 THz 电磁辐射脉冲,此脉冲被聚焦到被测样品上.弱的一束为探测光,它与从样品透射后载有样品信息的 THz 电磁辐射脉冲汇合,信号送入锁相放大器进行放大,得到载有样品信息的 THz 信号的整个时域波形.测量过程中为了防止空气中水蒸气对 THz 波的吸收,整个光路系统罩在充入氮气的封闭箱内,相对湿度控制在 5% 以下.本文以豆油为例研究液体在 THz-TDS 中的检测,样品容器采用对 THz 波透过率较高、吸收率较小的石英比色皿,光程为 2 mm,壁厚 1.25 mm.

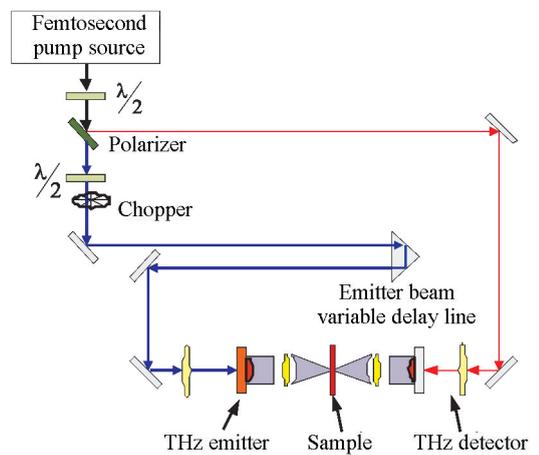


图 1 T-SPEC THz 时域光谱仪原理图

2 光学参数计算与分析

2.1 液体光学参数计算模型

在相同实验条件下,应用 THz-TDS 系统对豆油样品检测,分别测得原始 THz 信号 $e(t)$,透过空比色皿时的参考 THz 信号 $e_r(t)$ 及透过样品时得到的样品 THz 信号 $e_s(t)$,如图 2(a),图 2(b)所示.为便于分析,图 2(b)中将参考信号向上平移,对比 $e(t)$, $e_r(t)$ 波形,可知 1*,1 为 THz 透射信号主脉冲,2*,2,3*,3 分别为系统接收器和发射器引起的回波,而 4 是将空石英比色皿置入 THz-TDS 系统后引入的回波.相对原始信号 $e(t)$, $e_r(t)$, $e_s(t)$ 的幅值发生衰减,且波形有一定变形,这是由于 THz 信号在比色皿、样品表面发生散射及对 THz 信号的非线性吸收造成的.忽略散射的影响,在 Dorney 等^[11]提出的提取固体材料光学参数的模型基础上,考虑石英比色皿对 THz 信号的影响,对实验测得的 $e_r(t)$, $e_s(t)$ 分别进行傅里叶变换得到其频谱 $P_r(\omega)$, $P_s(\omega)$,则可建立如下方程:

$$T(\omega) = |T(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \frac{P_s(\omega)}{P_r(\omega)} = \frac{T_{nc} e^{jN_c k d_c} T_{cs} e^{jN_s k d_s} T_{sc} e^{jN_c k d_c} T_{cn}}{T_{nc} e^{jN_c k d_c} T_{cn} e^{jN_s k d_s} T_{sc} e^{jN_c k d_c} T_{cn}} = \frac{T_{cs} T_{sc}}{T_{cn} T_{nc}} e^{j k d_s (N_s - N_n)} \quad (1)$$

其中 T_{mn} 为 THz 电磁波垂直从物质 m 入射到物质 n 的透射系数, 这里下标 m 及 n 取 n, s 和 c , 分别表示为氮气、样品和比色皿壁. 在 THz 波段将氮气的复折射率 N_n 近似为 1, $N_{s(c)}$ 为样品(窗片)复折射率, 可表示为

$$N_{s(c)} = n_{s(c)} + j\kappa_{s(c)}$$

其中 $n_{s(c)}$ 为实折射率, 表征样品(石英比色皿的)色散特性, $\kappa_{s(c)}$ 为消光系数, 表征样品(窗片)的吸收特性. $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$ 为波数, λ 为光的波长, c 为空气中的光速, ω 为电磁波的角频率. d_s, d_c 分别为样品、比色皿壁的厚度. 忽略界面多次反射, 且认为样品、比色皿的消光系数远小于折射率时, 则得到样品的折射率 n_s , 消光系数 κ_s 和吸收系数 α 的计算公式

$$n_s = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d_s} + 1 \quad (2)$$

$$\kappa_s = \frac{c}{d_s \omega} \ln \left[\frac{4n_s}{|T(\omega)| (n_s + n_c)^2} \right] \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{2\omega k_s}{c} = \frac{2}{d_s} \ln \left[\frac{(n_c + 1)^2 n_s}{|T(\omega)| (n_s + n_c)^2} \right] \quad (4)$$

当石英比色皿的折射率 n_s 已知^[12], $d_s = 2$ mm 时, 计算得到豆油样品透射 THz 信号频谱如图 2(d) 所示. 样品透射频谱在频域内存在振荡, 如果不处理则可能会隐藏样品一些重要的吸收特征. 为了减少频域振荡, 获取准确的样品光学参数, 必须对样品信号进行分析, 找出振荡产生的原因.

2.2 小波时-频分析

与傅里叶变换相比, 小波变换是时间和频率的局部变换, 通过伸缩平移运算能自动适应信号时-频分析的要求, 可以聚焦到分析对象的任意细节^[13]. 根据 Heisenberg 不确定性原理, 时间分辨率与频率分辨率的乘积受到一定限制, 不可能同时提高时间分辨率和频率分辨率, 提高一个分辨率必然要以牺牲另一个分辨率为代价, 在本文中为了对频谱振荡原因进行分析, 适当减小尺度值以提高时间分辨率, 以便更清晰地识别各频率成分发生的时刻.

对图 2(a) 中测得的样品信号 $e_s(t)$ 进行连续 db4 小波变换, 将 THz 信号的时间-频率信息展开到二维平面上, 即

$$C(a, \tau; e_s(t), \psi(t)) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int e_s(t) \psi^* \left(\frac{t - \tau}{a} \right) dt = \int s(t) \psi_{a, \tau}^*(t) dt = \langle e_s(t) \cdot \psi_{a, \tau}(t) \rangle \quad (5)$$

其中, $e_s(t) \in L^2(\mathbb{R})$, C 为连续小波变换系数, $\psi(t)$ 为 db4 小波母函数, a 为尺度因子, τ 为平移因子, 则 $\psi_{a, \tau}(t)$ 是参数为 a 和 τ 的 db4 小波基函数. 将其中的尺度因子 a 转换为频率 f_a , 即

$$f_a = \frac{f_c}{a \cdot T}$$

其中 f_c 为 db4 小波基对应中心频率 $f_c = 0.7143$ Hz, T_s 为 $s(t)$ 信号采样周期 $T_s = 5.336 \times 10^{-14}$ s. 得到包含样品信息的透射 THz 信号时间分辨的频谱如图 2(c) 所示, 在时间-频率平面上清晰地表明了透射 THz 信号在每一时刻的频率成分, 揭示了 THz 信号时间分辨的频谱特性. 对比图 2(a), 图 2(c) 和图 2(d), 可以

看出测量过程中由于 Etalon 效应的存在, THz 信号在发射器、探测器以及石英比色皿间的多次反射, 在时域出现了多次回波, 经傅里叶变换后这些回波的频谱与 THz 主脉冲信号频谱在频域产生叠加, 在光谱中形成干涉, 样品频谱和吸收谱在频域内产生振荡, 掩盖了样品 THz 光谱的真实性, 进而影响对被测对象在 THz 波段的光谱特性分析, 样品一些重要的吸收特征可能会被隐藏.

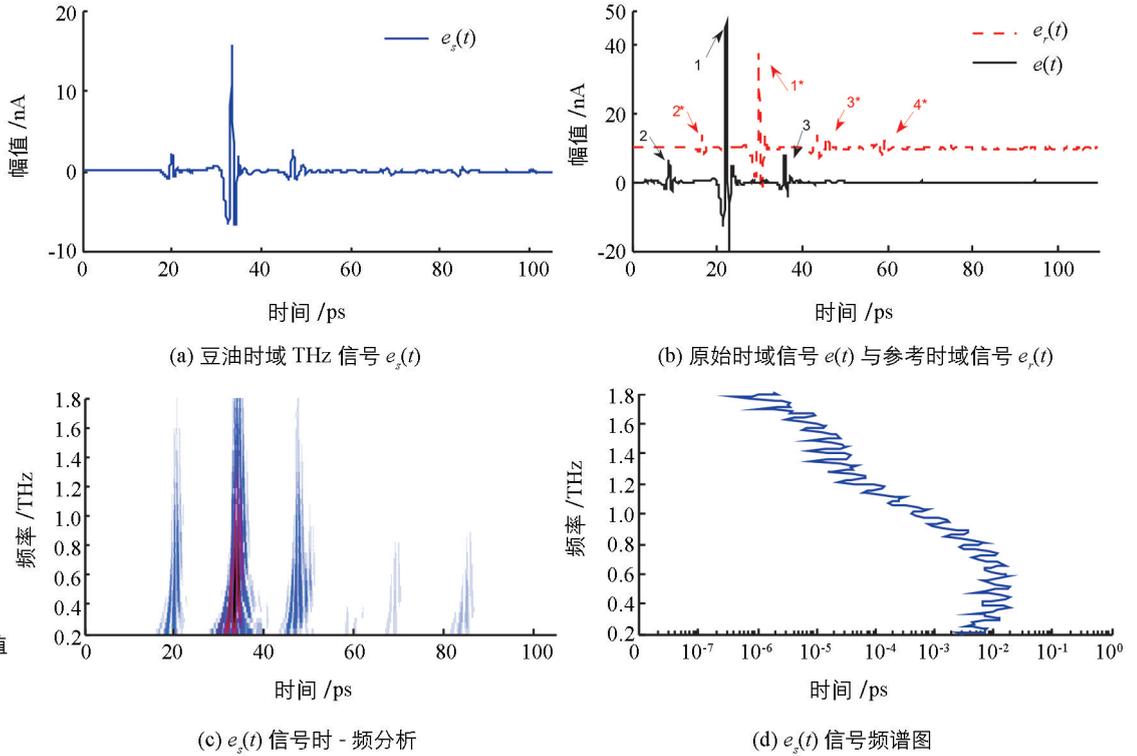
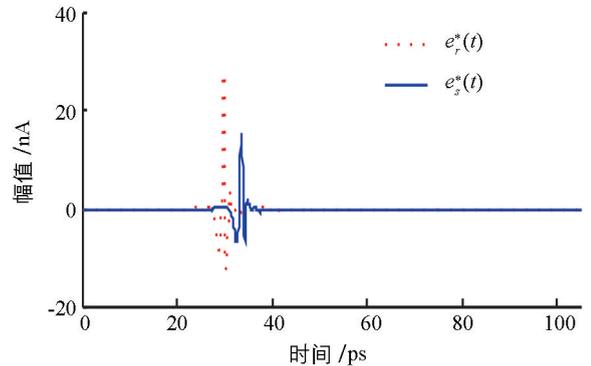


图 2 $d_s = 2 \text{ mm}$ 时 THz 时域透射信号及频谱图

2.3 主脉冲截取

针对以上问题, 本文采用一种最为简单的算法——主脉冲截取法, 对 THz 信号进行处理. 参考典型太赫兹脉冲信号, 透射信号主脉冲中已经包含了关于样品完整的时域衰减过程, 而回波使得太赫兹吸收谱出现振荡, 因此分别选择主脉冲信号 1 前从零值开始下降为负值的点为起点, 以回波 3 之前从零值开始下降为负值的点为终点, 对 $e_r(t)$ 、 $e_s(t)$ 信号的主脉冲进行截取, 杜绝 Etalon 效应引起的回波影响. 截取后的时域信号如图 3.



在计算过程中, 由于时域发生了截取, 为了提高频谱分辨率, 且保证 $e_r(t)$ 、 $e_s(t)$ 的相对相位不发生变化, 对截取后时域信号进行人为补零操作. 对处理后的 $e_r^*(t)$ 、 $e_s^*(t)$ 分别进行傅立叶变换得到频谱 $P_r^*(\omega)$ 、 $P_s^*(\omega)$ 带入式(1)~(4)中, 得到改进后的吸收系数 α^* , 如图 4. 可以看出利用该算法有效抑制由系统光学元件 Etalon 效应引起的频谱振荡后, 计算得到的频谱和吸收谱比传统模型计算方法得到的 THz 光谱更为平滑, 波动范围更小, 可以看到更多频谱细节. 观察图 4(b)中 0.2~1.8 THz 波段豆油样品的吸收谱, 在 0.2~1.0 THz 范围内其吸收系数随频率变化不大, 1.0~1.8 THz 频段内吸收系数有一定波动, 但总体来看, 在 0.2~1.8 THz 频段内该豆油样品无明显吸收峰.

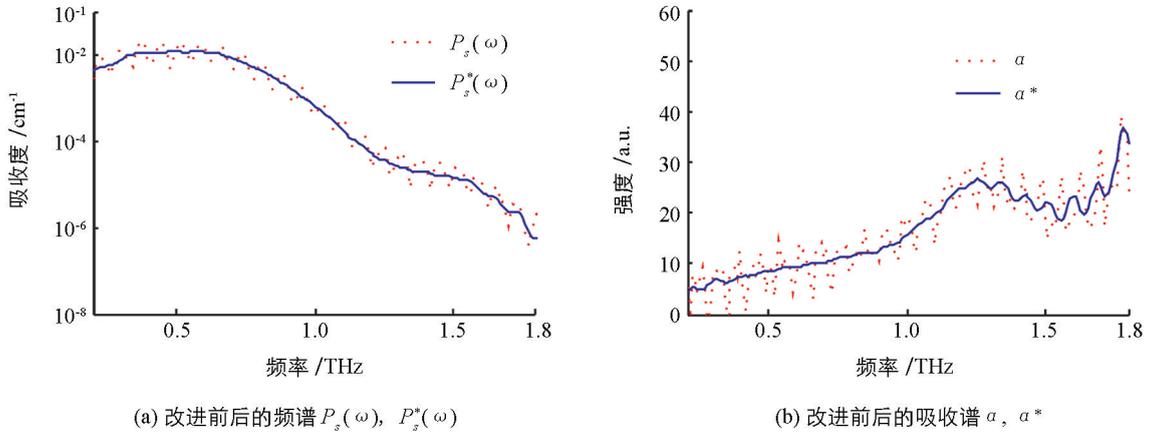


图 4 改进前后频谱、吸收谱对比

3 结果与讨论

本文以豆油为例讨论液体样品在 THz-TDS 系统中的检测. 在频段 0.2~1.8 THz 范围内, 测量了在室温氮气环境下豆油的太赫兹透射谱和吸收谱, 利用小波变换进行时-频分析, 讨论样品频谱、吸收谱振荡产生的原因. 采用主脉冲截取法在时域对信号进行了截取, 有效去除比色皿等光学元件 Etalon 效应产生的影响. 这种方法可以通过补零操作在一定程度上提高频谱和吸收谱的光谱分辨率, 虽然不能弥补信息的丢失, 但是算法计算简单且不受被测对象光学参数影响, 同样适用于其他液体的 THz 时域光谱测量, 在频谱分辨率要求不高时, 可以快速判定样品的光学特性.

同时也应注意到采用主脉冲截取法计算后的豆油样品频谱、吸收谱中尤其是 1.0~1.8 THz 频段内仍有部分振荡存在, 分析可能引起该现象的原因如下: 本算法对主脉冲信号进行了截取, 有效去除了时域中石英比色皿等光学元件 Etalon 效应引起的频谱振荡, 但算法中并未考虑油膜的 Etalon 效应, 由于油膜折射率很小, 且厚度仅为 2 mm, 油膜产生的回波与 THz 主脉冲信号混叠, 无法从时间上辨别出两个信号, 从而引起豆油频谱和吸收谱在 1.0~1.8 THz 频段内产生了振荡.

参考文献:

- [1] QIN J Y, YING Y B, XIE L J. The Detection of Agricultural Products and Food Using Terahertz Spectroscopy: A Review [J]. Appl Spectrosc Rev, 2013, 48(6): 439-457.
- [2] 郭澜涛, 牧凯军, 邓朝, 等. 太赫兹波谱与成像技术 [J]. 红外与激光工程, 2013, 42(1): 51-56.
- [3] 谢丽娟, 徐文道, 应义斌, 等. 太赫兹波谱无损检测技术研究进展 [J]. 农业机械学报, 2013, 44(7): 246-255.
- [4] LEE Y S. Principles of Terahertz Science and Technolog [M]. New York: Springer, 2008: 232-234.
- [5] 杨晓杰, 李向军, 刘建军. 石英玻璃太赫兹光学参数测量的误差分析 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(6): 1827-1831.
- [6] LI J S. Optical Parameters of Vegetable Oil Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64(2): 231-234.
- [7] HIRSCH O, ALEXANDER P, Gladden L F. Techniques for Cancellation of Interfering Multiple Reflections in Terahertz Time-Domain Measurements [J]. Microelectron J, 2008, 39(5): 841-848.
- [8] NAFTALY M, MILES R E. A Method for Removing Etalon Oscillations from Thz Time-Domain Spectra [J]. Optics Communications, 2007, 280(2): 291-295.
- [9] 王凌辉, 王迎新, 赵自然. 太赫兹时域光谱分析中的回波滤除方法 [J]. 红外与毫米波学报, 2013, 32(3): 265-270.
- [10] GUILLET J P, RECUR B, FREDERIQUE L, et al. Review of Terahertz Tomography Techniques [J]. J Infrared Millim Te, 2014, 35(4): 382-411.

- [11] DORNEY T D, BARANIUK R G, MITTLEMAN D M. Material Parameter Estimation with Terahertz Time-Domain Spectroscopy [J]. *J Opt Soc Am A*, 2001, 18(7): 1562—1571.
- [12] GRISCHKOWSKY D, KEIDING S, VANEXTER M, 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.
- [13] 邓玉强, 郎利影, 邢岐荣, 等. Gabor 小波分析太赫兹波时间-频率特性的研究 [J]. *物理学报*, 2008, 57(12): 7747—7752.

Rapid Measurement of Spectral Characteristics of Soybean Oil in 0.2—1.8 THz Range

ZHOU Sheng-ling, ZHU Shi-ping, LI Guang-lin,
HUANG Jie, YUAN Jia-you

School of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: In order to solve the problems encountered in Terahertz (THz) spectroscopy detection of liquid samples, THz electromagnetic wave signal attenuation caused by the quartz cuvette and oscillation spectrum produced by Etalon effect, a study was made taking soybean oil detection as an example. On the basis of traditional algorithm for extracting solid material parameters from measured THz waveforms, the influence of quartz was considered, and a new model for calculating the optical parameters of the liquid material was established. By wavelet transform the spectral data obtained was transformed into time-frequency plane and the reason of the spectrum oscillation was analyzed. Then, for reducing these oscillations arising from the Etalon effect in optical elements, a simple algorithm, the main pulse interception, was introduced into signal processing; some improvement on the traditional computing model was made. The results showed that this algorithm can successfully remove Etalon oscillations from the frequency-domain data. Finally, combined experimental spectrum data in 0.2—1.8 THz, the strengths and weaknesses of this algorithm were discussed in depth and the reasons for the occurrence of residual oscillation in 1.0—1.8 THz band were explored. The measurement and analysis method employed herein should be helpful for the improvement of THz spectroscopy applications in edible oil quality testing.

Key words: Terahertz; Etalon effect; time-frequency analysis; main pulse interception; soybean oil

责任编辑 周仁惠

