

椭偏测量法的油膜紫外可见-近红外光谱光谱偏振特性研究

李清灵^{1,2,3}, 尹达一^{1,2,3*}

1. 中国科学院大学, 北京 100049
2. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083
3. 中国科学院红外探测与成像技术重点实验室, 上海 200083

摘要 为实现水面溢油目标的偏振遥感, 选择合适的波段和观测角度, 需要油膜的光谱偏振特性数据作支撑。在实验室采用椭偏测量的方法, 针对不同厚度机油油膜和纯净水作为背景样本, 测量了不同观测角度下从紫外到近红外波段(270~900 nm)的镜面反射光谱偏振参数: 辅助角 ψ 和相位差 Δ , 并对在相同条件下油和水的测量结果作对比。分析表明除布儒斯特角附近位置外, 不同厚度的油膜与水的起偏特性在各观测角都存在差异。通过在 45° 入射角所测的 ψ 和 Δ , 得到水/油样本的光谱折射率和消光系数, 水折射率经过偏移修正后, 与Schiebener水折射率模型的标准差为 3×10^{-5} 。根据之前得到的油/水参数, 对油膜在水背景的物理现象作薄油膜理想介质层建模, 用菲涅耳定律仿真自然光的镜面反射, 发现在全观测波段相同入射光条件下油膜的反射光存在明显的偏振度(DOP)或偏振角(AOP)光谱偏振可观测性。模型与实际测量结果对比发现: 在300~350 nm仿真结果和实际测量相符, 油膜的反射光偏振性质趋近于油样本; 在350~550 nm, 油膜模型仿真结果比实验的干涉效应更明显, 油膜实验数据表明其光谱起偏性质依然与油保持一致; 在大于550 nm直到近红外波段, 实验干涉效应开始显著。说明油膜比油有更强的散射或吸收特性, 辨识参数得到油膜的消光系数存在不同于油的随波长先变小后变大的性质。总之, 利用光谱椭偏测量方法, 通过多波段、多角度测量, 分析液体样本的光谱偏振特性和折射率等性质; 偏振观测的恰当角度与油/水的布儒斯特角有关, 在布儒斯特角之外的位置观测, 油膜的光谱椭偏角相较于水都存在分辨能力; 对小于200 μm 的薄油膜近红外波段可重复性较差, 而紫外和可见蓝紫波段相比之下有很好的可重复性和区分性, 更适合于对甚薄油膜表面种类的遥感观测。该实验涉及的方法可以用于其他油种油膜的偏振光谱测量, 实验数据为偏振遥感工作的波段选择与观测角度提供提供参考。

关键词 椭偏测量; 紫外-可见-近红外; 偏振光谱特性; 油膜

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1661-06

引言

随着世界范围内海洋运输业的发展以及海上油田的开发, 溢油事故的规模性、破坏性以及发生的频率也呈升高趋势, 溢油监测引起各国政府的重视。溢油遥感监测具有迅速、范围广、实效性强的优点, 是海洋污染监测最常用的手段之一^[1]。国内外对于不同属性的油膜进行了一系列二向反射特性研究, 对于油膜的光谱-辐射测量, 实验室和日光外场条件下的光谱反照试验均表明: 不同种类、不同厚度油膜都有区别于水体背景的反射特性, 尤其对甚薄油膜, 紫外反

照率差异明显优于其他光学波段^[2]。偏振检测方面, 有大量研究表明水和油膜表现出强烈的镜面反射特征^[3]。以上对于油膜目标的偏振研究都是通过测量特定偏振态入射光下, 反射光的偏振度(degree of polarization, DOP)和相位角(angle of polarization, AOP), 定性地反映了油膜在光谱偏振上的可观性, 但光谱范围无法覆盖整个紫外-可见-近红外波段。此外, 一般的偏振探测由入射光偏振性决定。对同一目标观测, 入射光的不稳定会导致偏振测量结果的变化。而椭偏测量有偏振性和入射角可控等优点, 能够直接测量样品的光谱椭偏角, 准确反映被测目标自身的偏振特性^[4]。

为了定量描述油膜在不同入射环境下的光谱偏振特性,

收稿日期: 2018-04-15, 修订日期: 2018-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40776100)资助

作者简介: 李清灵, 1991年生, 中国科学院上海技术物理研究所博士研究生 e-mail: lqljack@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yindayi@mail.sitp.ac.cn

本文介绍了在实验室采用光谱椭圆测量的方法，以不同厚度油膜和水作为背景样本，在不同观测角度下从紫外到近红外波段(270~900 nm)测量光谱偏振参数。根据试验结果对油膜和油的折射率作了比较，并分析了自然无偏光入射下油膜在水背景下偏振性的对比度。

1 光谱椭圆测量原理及油膜偏振特性建模

采用光的 Stokes 向量表征可以构建液体介质表面的穆勒矩阵 M_s ，即反射光的 Stokes 矢量 S_r 与入射光的 Stokes

$$M_s(\lambda) = \frac{R_\lambda}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi_\lambda \\ -\cos 2\Psi_\lambda & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

其中 R_λ 为光强反射率。根据式(1)，通过改变入射偏振光 S_i 和测量反射光 S_r 并推导 M_s 和样品的 Ψ_λ 和 Δ_λ ，再根据式(2)确定样本的折射率、消光系数和光学结构等特性。这个方法即光谱椭圆测量法。通过 Ψ_λ 和 Δ_λ 可以得到特定入射条件 S_i 下反射光 S_r 的偏振性 DOP 和 AOP，即一般偏振测量法。

油膜目标作单层膜的理想化物理建模，示意图如图 1 所示，空气、水、油介质折射率分别为 n_0, n_1, n_2 ，假设各自光学性质不因混合发生变化，界面处折射率突变。单层油膜反射是两个分界面对入射光多次反射-透射 a_i 的叠加。

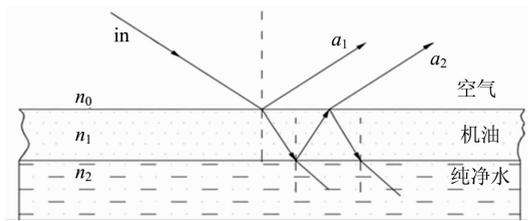


图 1 油膜建模

Fig. 1 Oil film modeling

单层膜两分量等效反射率 r_p 和 r_s 满足

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{r_{01,s} + r_{12,s} \exp(-2\beta)}{1 + r_{01,s} r_{12,s} \exp(-2\beta)} \\ r_p &= \frac{r_{01,p} + r_{12,p} \exp(-2\beta)}{1 + r_{01,p} r_{12,p} \exp(-2\beta)} \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $r_{01,s/p}$ 和 $r_{12,s/p}$ 分别为 n_0 到 n_1 界面 s (或 p) 方向的反射率和 n_1 到 n_2 界面 s (或 p) 方向的反射，根据菲涅耳定律，反射率是 n_0, n_1, n_2 和光入射角 θ 的表达式。

光谱椭圆测量得到的 Ψ_λ 和 Δ_λ ，通过式(2)和式(4)，能求解油膜的光谱复折射率 $n = n(\lambda) - k(\lambda)i$ ，其中实部和虚部的物理表征分别为光谱折射率和消光系数。

2 油膜光谱起偏特性测试和结果

本文采用 PSC_RA 式光谱椭圆仪进行椭圆角的多角度测量，椭圆仪功能示意图如图 2 所示。光源由氙灯通过宽波段光纤引入，调节稳定后，在探测辐射强度满足信噪比要求时， Ψ 和 Δ 的角度测量精度能达到 0.1° ，光谱分辨率 0.46 nm 。

矢量 S_i 关系满足

$$S_r = M_s S_i \quad (1)$$

由于油膜属于类镜面反射体， M_s 与被测目标自身性质和入射角度有关。定义表面总反射系数 G ，满足

$$G(\lambda) = \frac{r_s(\lambda)}{r_p(\lambda)} = \tan \Psi_\lambda e^{i\Delta_\lambda} \quad (2)$$

其中 r_s 与 r_p 为介质分界面上反射率的垂直分量与水平分量。定义 Ψ 和 Δ 分别为样品表面对水平方向与垂直方向光波的相对幅度表征和相位延迟表征， λ 脚标表示参数随波长变化。基于该定义能够推导出 M_s 满足

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \sin 2\Psi_\lambda \cos \Delta_\lambda & \sin 2\Psi_\lambda \sin \Delta_\lambda \\ -\sin 2\Psi_\lambda \sin \Delta_\lambda & \sin 2\Psi_\lambda \cos \Delta_\lambda \end{bmatrix} \quad (3)$$

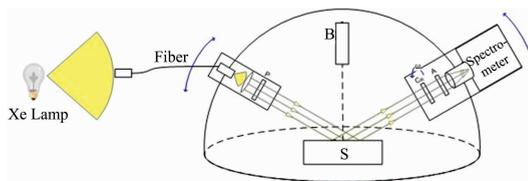


图 2 椭圆仪结构示意图

B: 激光校准器; P: 起偏器; S: 样品;
C_R: 电机控制旋转的补偿器; A: 检偏器

Fig. 2 The schematic diagram of ellipsometry

B: Laser calibrator; P: Polarizer; S: Sample; C_R: Rotary motor controlled compensator; A: Polarization analyzer

假设油膜通过扩散最终均匀分布水表面且油体积 V 不变，若容器截面积 S ，则油膜厚度 h 满足

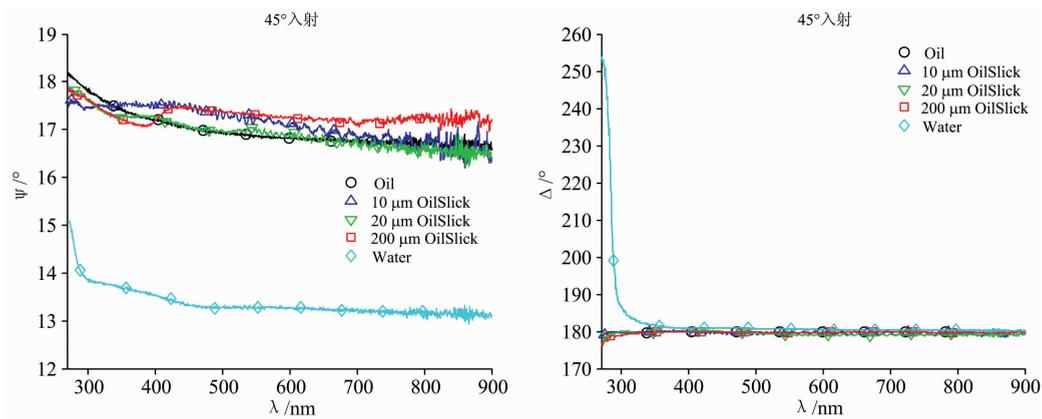
$$h = V/S$$

在室温 20° 湿度 30% 的环境下，在 $45^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ$ 和 65° 入射角下 Ψ 和 Δ 结果如图 3 所示。发现除 55° 入射角外，油与油膜的光谱椭圆特性在不同入射角度上相对水背景都有明显区分，由于水典型折射率 ($n=1.33$) 和油典型折射率 ($n=1.5$) 对应布儒斯特角分别在 52° 和 56° ，说明该临界点和样本折射率相关。

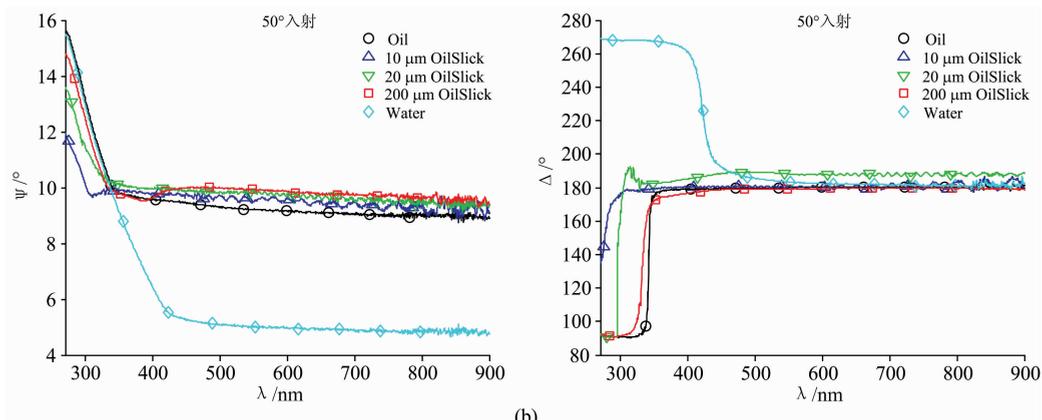
用同一测量环境下单个波长多次测量偏振参数 ψ 的标准差的最大值，评估测量结果的稳定性， 45° 入射时，稳定性如表 1 所示。

表 1 各类样本各测量光谱范围内多次测量最大标准差
Table 1 The maximum standard deviations of polarization parameters of examples in each measured wave band

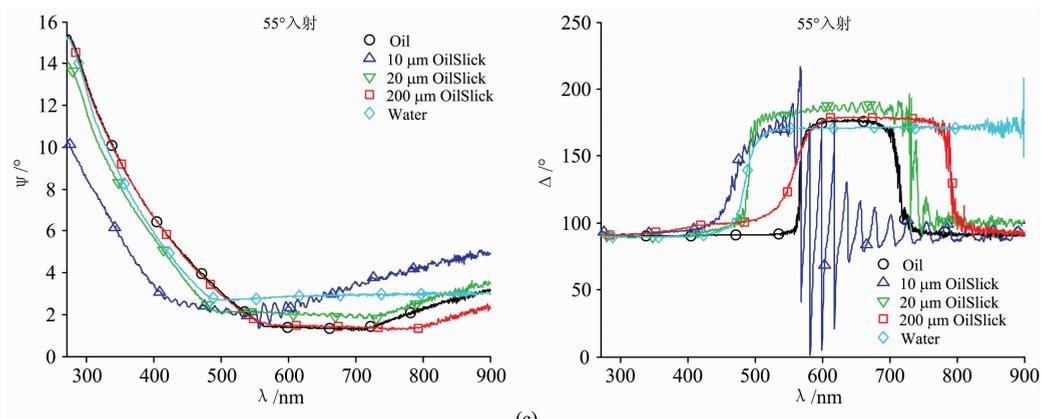
偏振参数		ψ		
光谱范围/nm		265~295	280~600	580~930
水		0.56°	0.19°	0.18°
样本类型	10 μm 油膜	0.95°	0.77°	1.42°
	20 μm 油膜	0.33°	1.18°	1.42°
	200 μm 油膜	0.40°	0.46°	0.51°
油		0.13°	0.15°	0.19°



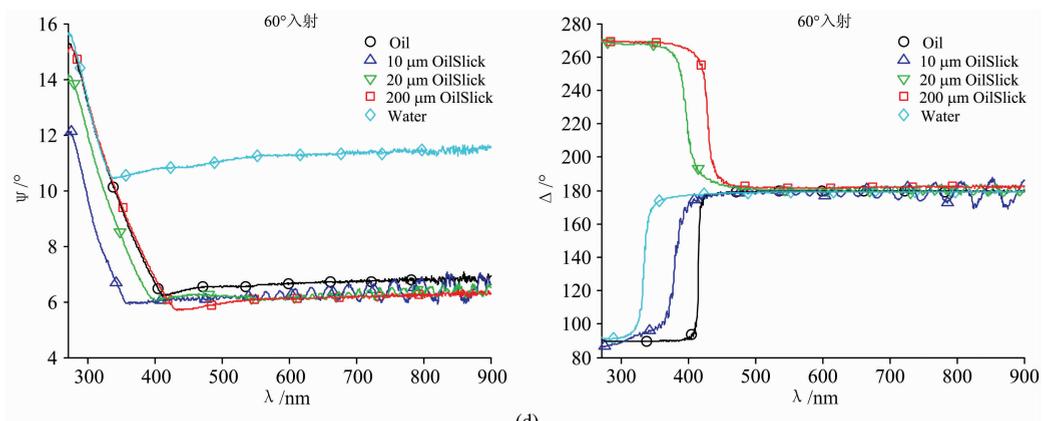
(a)



(b)



(c)



(d)

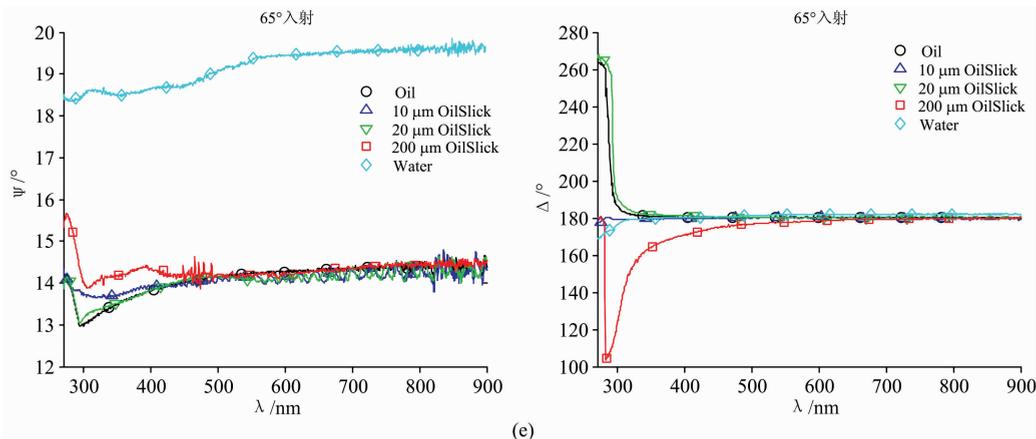


图 3 椭偏仪测量得到的水、油、油膜的多角度椭偏角参数

(a)–(e)分别为入射角 45°, 50°, 55°, 60°, 65°的情况下的结果

Fig. 3 The multi angle polarization parameters of water, oil and oil film measured by ellipsometer

(a)–(e) are the results at the incident angles of 45, 50, 55, 60 and 65 degrees, respectively

3 油膜偏振特性测量结果分析

利用 45°水和油样品的偏振参数 Ψ_λ 和 Δ_λ 得到所用水和油的 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$, 如图 4 所示, 其中水的 $k(\lambda)$ 小于仪器灵敏度。水的 $n(\lambda)$ 与 Schiebener 水折射率模型^[5]作对比, 偏移量 5.1×10^{-3} , 修正后标准差 3×10^{-5} 。

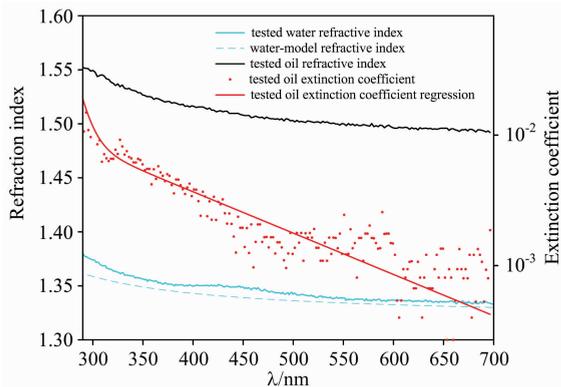


图 4 采用椭偏仪获得水/油样本的折射率实部 n 和虚部 k , 参考 Schiebener 水折射率模型

Fig. 4 The reflection index n and extinction coefficient k of water/oil sample measured by ellipsometer, and calculated using to Schiebener model

根据油和水折射率的结果, 采用前述的建模方法构建 20 μm 油膜模型, 当入射光 S_i 为自然光, 计算反射光光谱偏振性, 对比由试验椭偏角得到的反射光偏振性。从 45°和 65°俯仰方向入射时 DOP 随 λ 关系如图 5 所示。油膜和水在入射光 45°和 60°下能通过偏振测量的 DOP 能够被区分。

理想物理模型在 300~350 nm 和实际测量相符, 油膜的反射光偏振性质等同于油样本; 在 350~550 nm, 油膜模型表现出远比实验明显的干涉效应, 而试验数据表明油膜的光

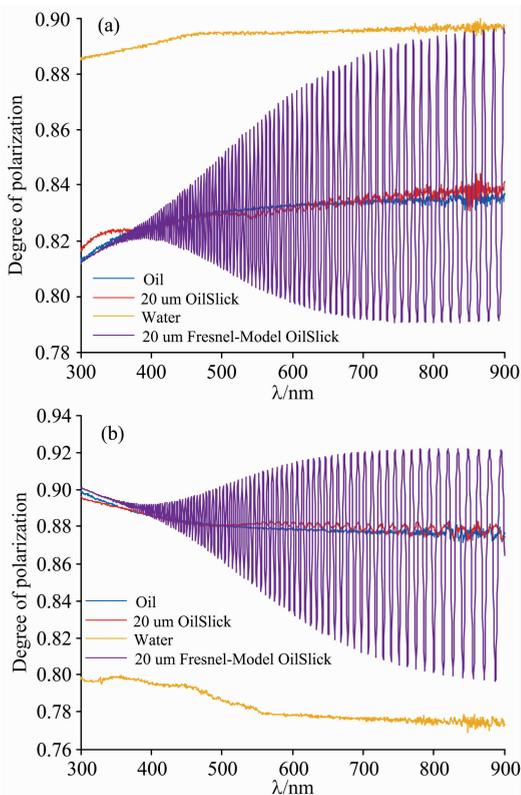


图 5 自然光 45°(a)和 65°(b)角度入射时, 经过水、油、油膜反射后的观测到的偏振度结果

Fig. 5 The DOP vs wavelength of natural sunlight reflected from the surfaces of water, oil and oil film at the incident angles of 45° (a) and 65° (b)

谱起偏性质依然近似于油的性质; 在大于 550 nm, 从实验数据来看, 油膜表现出区别于油的干涉效应, 与模型的定性结果一致。模型和实验的差别说明油的折射率不满足混合前后一致性, 油膜比油有更强的散射或吸收特性, 导致第二界面

反射光的出射光变弱,干涉效应减弱。通过 $20\ \mu\text{m}$ 油膜偏振参数根据式(2)和式(4)求解油膜复折射率,结果如图 6 所示,油膜的折射率性质与油相近,其消光系数与波长关系存在不同于油的单调下降的性质。

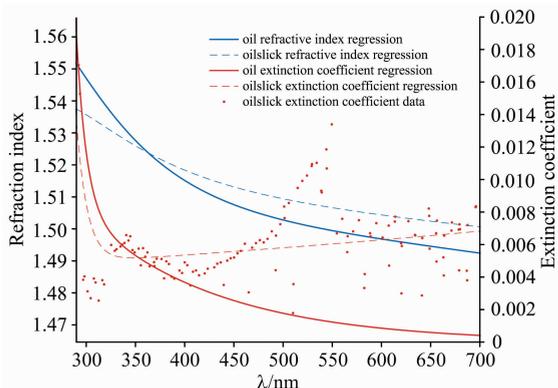


图 6 $20\ \mu\text{m}$ 油膜和油的折射率和消光系数对比
Fig. 6 Refractive indices and extinction coefficients of oil and $20\ \mu\text{m}$ -oil-slick

根据表 1,从 ψ 的测量结果看,近红外波段相较可见紫外波段,油膜多次测量的稳定性差,且油膜越薄,结果变化越显著。说明在观测区域,油膜在水面上的性质随时间变化。油膜具有的变质特性^[6]和漂移能力都能导致每次测到的结果不同。可见近红外波段不易被油膜散射,结果受油-水界面在反射角方向的回波叠加影响,相比之下,在紫外和可见蓝紫波段油膜对光有强吸收性,起偏特性主要受油-空气界

面影响,对油膜内部与水的相互作用不敏感。因此从这个角度考虑,在整个实验涉及的波段上,紫外和可见蓝紫波段更适合油膜尤其是甚薄油膜目标的偏振观测。

本试验方法不能区分油膜内部变质的特点,欲排除油膜漂移对测量的干扰,须进一步采用偏振成像的方法研究油膜在偏振在扩散过程中的变化性质。

4 结 论

对水、油、及其制备的 $10, 20$ 和 $200\ \mu\text{m}$ 油膜进行光谱起偏角测量和分析,结果表明:(1)采用光谱椭圆偏测量,通过多波段、多角度测量能够分析液体样本的光谱起偏特性、折射率等性质。(2)适合偏振观测的角度与油/水的布儒斯特角有关,在涉及布儒斯特观测角之外的位置,油膜的光谱起偏角 Ψ 和 Δ 相较水都存在分辨能力。(3)从 ψ 的结果稳定性上看,对小于 $200\ \mu\text{m}$ 油膜,可见近红外波段对油膜内部变化敏感,紫外和可见蓝紫波段相比之下有很好的可重复性和区分性,更适合于对甚薄油膜表面种类的偏振测量(4)该试验方法可以应用于其他油和油膜的偏振测量。试验获得的溢油光谱数据,为机载偏振遥感工作的波段和观测角选择提供理论与数据支撑,对比偏振图像,预想能够对溢油区域及油膜类型进行定量分析。

致谢:采用北京量拓科技有限公司(ELLITOP SCIENTIFIC CO., LTD)的 ES1U 型光谱椭圆偏仪进行椭圆偏测量,感谢该公司的孟永宏、王佳在试验方法上的建议和帮助。

References

- [1] Fingas Merv, Brown Carl. Marine Pollution Bulletin, 2014, 83(1): 9.
- [2] YE Zhou, LIU Li, WEI Chuan-xin, et al(叶舟, 刘力, 魏传新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(6): 1695.
- [3] Chen Lu, Ren Zijian, Ma Chunyong, et al. Journal of Modern Optics, 2016, 63(9): 913.
- [4] Ogieglo W, Wormeester H, Eichhorn K J, et al. Progress in Polymer Science, 2015, 42: 42.
- [5] Fingas Merv, Brown Carl E. Oil Spill Science and Technology. Elsevier Inc., 2011. 111.
- [6] Schiebener P, Straub J, Sengers J M H L, et al. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1990, 19(3): 677.

A Study of Spectral Polarization Properties of Oil Slick with Ellipsometry from Ultraviolet to Near-Infrared

LI Qing-ling^{1, 2, 3}, YIN Da-yi^{1, 2, 3*}

1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

3. Key Laboratory of Infrared System Detection and Imaging Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

Abstract To find out whether the oil spill target can be better identified by polarization remote sensing and which spectrum and observing angles are suitable for detection, it is necessary to acquire data of the oil slick spectral polarization properties. In this paper, different oil slicks are made with different thicknesses by a kind of oil on water basis, and a series of experiments are set up in laboratory with ellipsometry to measure the mirror reflective polarization parameters: auxiliary angle Ψ and phase difference Δ from UV to near infrared (270~900 nm). We have changed different viewing angles and compared the result with those of oil and water under the same conditions. The result shows that except for Brewster angle, there exist significant distinctions between oil slick and water at different observation angles. Besides, the spectral refractive index and extinction coefficient of the pure water/oil samples are obtained by Ψ and Δ at 45°. The water refractive index by the experiment meets the water model by Schiebener with standard deviation 3×10^{-5} after offset correction. The oil spill is modeled with ideal thin oil film on water basis according to those refractive index and extinction coefficient. The Fresnel theory is used to simulate and calculate the reflective light. The simulation shows the reflective light from oil has distinct degree of polarization (DOP) or polarization angle (AOP) vs. spectral with that from water background. Compared with the experiment results, the model shows the same results at 300~350 nm, which has weak interference effect and the properties are close to the oil's, while at 350~550 nm, the amplitude of the interference simulation results is weaker than the experiment result, and until wavelength greater than 550 nm, the clear interference is detected. The fact indicates the more absorption or scattering phenomenon in oil slick than in oil. According to parameter identification, it is true that the extinction coefficient of oil slick has a first smaller then bigger property with wavelength. To sum up, we found that spectral ellipsometry can be used to measure and analyze the spectral polarization properties and reflection index of liquid samples through multi band and multi angle measurements. Suitable observing angles for polarization to oil spill is related to the Brewster angle of oil/water. At incident angles except for Brewster observation angle, oil film can be distinguished from water. Visible and infrared spectrum are suitable for the interior optical properties of the oil film, while ultraviolet spectrum has good stability and is more suitable for observation of surface optical properties of very thin oil film. The method involved in the experiment can be applied to the polarization spectrum measurement of other oil slicks. The experimental data provide theoretical support and technical reference for the selection of appropriate spectral band and observation angle of water surface oil spill polarization remote sensing.

Keywords Ellipsometry; Ultraviolet-visible-near infrared spectrum; Spectral polarization characteristic; Oil slick

(Received Apr. 15, 2018; accepted Sep. 22, 2018)

* Corresponding author