

文章编号: 2095-4980(2021)03-0370-05

## 固体粉末的太赫兹折射率和吸收系数准确提取方法

刘泉澄, 邓 琥, 陈林宇, 郭 进, 熊中刚, 尚丽平\*

(西南科技大学 信息工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘 要:** 为解决固体粉末类物质太赫兹折射率和吸收系数提取不准确的问题, 采用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术以聚乙烯(PE)与聚四氟乙烯(PTFE)为研究对象, 分析一元和二元混合粉中孔隙率对光学参数提取的影响; 以有效介质理论为基础, 提出基于Landau-Lifshitz-Looyenga(LL)模型的折射率和吸收系数提取方法。结果表明: 经过LL模型修正的PE和PTFE粉末的折射率与文献中报道热塑成型的PE和PTFE板一致, 证实了LL模型在固体粉末太赫兹光学参数计算应用中的有效性。研究成果可为固体粉末的太赫兹标准光谱数据库建设和物质定量识别等领域提供指导。

**关键词:** 太赫兹时域光谱; 有效介质模型; 折射率; 吸收系数; 固体粉末

中图分类号: O433.4

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2020561

## Accurate extraction method of terahertz refractive index and absorption coefficient of solid powder

LIU Quancheng, DENG Hu, CHEN Linyu, GUO Jin, XIONG Zhonggang, SHANG Liping\*

(School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China)

**Abstract:** Aiming to provide an accurate method to calculate the refractive index and absorption coefficient of solid powder materials in terahertz region, the effects of porosities of unary and binary powders on the extraction of optical parameters are studied by taking polyethylene(PE) and polytetrafluoroethylene(PTFE) as examples. Based on the effective medium theory, the refractive indexes of PE and PTFE are calculated by using Landau-Lifshitz-Looyenga(LL) model, and the results are in consistent with the refractive indexes of thermoplastic plates of PE and PTFE. This research is help for constructing terahertz standard spectra database of solid powder as well as the quantitative identification.

**Keywords:** Terahertz Time Domain Spectroscopy(THz-TDS); effective medium model; refractive index; absorption coefficient; solid powder

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术<sup>[1-2]</sup>是一种利用飞秒激光产生宽带太赫兹(THz)脉冲的基于时间分辨的泵浦探测技术。THz 波段位于有机分子的低能共振范围, 如氢键、大分子的骨架振动、偶极旋转振动模式等<sup>[3]</sup>。同时, THz 的光子能量较低, 是 X 射线的百万分之一, 紫外光的千分之一, 在检测时不具有电离性。因此, THz-TDS 在无损检测领域得到了广泛关注<sup>[4]</sup>。THz-TDS 可以提供样品的振幅和相位信息, 从而可以实现物质的分子表征、质量控制等需求。目前, 欧洲“THz-bridge”、美国国家标准技术研究所、日本国家信息通信机构与理化研究所等机构建立了包括生物分子、含能材料、糖类、矿物质等材料的太赫兹标准光谱数据库, 数据库内容主要由物质在太赫兹频段的折射率和吸收系数组成。同时, 基于太赫兹吸收光谱的抗生素<sup>[5]</sup>、氨基酸<sup>[6]</sup>、糖类<sup>[7]</sup>、炸药<sup>[8]</sup>等物质的定性定量研究也是目前的研究热点。目前, THz-TDS 提取物质折射率和吸收系数的方法主要依据 Duvillaret 与 Dorney 等提出的模型<sup>[9-11]</sup>。部分学者在上述模型基础上开展了光学参数精确提取方法的研究, 如 Fabry-Perot 效应消除<sup>[12-13]</sup>、被测对象几何厚度校准<sup>[14]</sup>等。由于被测对象多为固体粉末, 预处理主要通过粉末压片的方式。受压力、粉末粒径、表面特性、混合物成分等众多因素的影响, 压片中存在一定比例的空气, 其本质

收稿日期: 2020-11-05; 修回日期: 2021-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11872058)

作者简介: 刘泉澄(1988-), 男, 在读博士研究生, 主要研究方向为太赫兹光谱技术及应用。email:lqcswust@Foxmail.com

\*通信作者: 尚丽平 email:shangliping@swust.edu.cn

为固体粉末与空气的固-气混合介质，并非是密度均匀、无空隙的介质。因此，基于上述模型计算的折射率和吸收系数实际是固-气混合介质的等效光学参数，与被测粉末对象的实际光学参数存在一定的误差，进而影响太赫兹光谱数据库和定性定量分析的准确性。因此开展固体粉末的折射率和吸收系数准确提取方法的研究具有重要意义。本文在 Duvillaret 与 Dorney 等提出的方法基础上，结合有效介质理论，分析了空气的体积量对一元和二元混合粉末压片折射率和吸收系数计算的影响，提出了基于有效介质模型的粉末物质太赫兹折射率与吸收系数准确计算方法。

## 1 实验与方法

### 1.1 样品

聚乙烯(PE)粉末购于上海阳励机电科技有限公司，颗粒直径约为 50 μm。PE 粉末密度由空气比重瓶法进行测量，为 0.952 g/cm<sup>3</sup>。聚四氟乙烯(PTFE)粉末购于沈阳天宇祥微粉材料厂，颗粒直径约为 15 μm。PTFE 粉末密度为 2.120 g/cm<sup>3</sup>。用于太赫兹时域光谱检测的样品采用压片法进行压片制备，制备流程如下：取一定量的粉末样品混合均匀放入直径 13 mm 模具，采用自动压片机(Atlas, Specac)进行压片，压力设置为 5 000 kg，压制时间设置为 2 min。

### 1.2 实验装置

采用的装置为飞秒激光器(MaiTai HP,Spectra-Physics)与太赫兹时域光谱仪(Z-3,Zomega)。系统简图如图 1 所示。其中飞秒脉冲中心波长为 800 nm，脉宽为 80 fs，重复频率为 80 MHz，泵浦光为 100 mW，探测光为 20 mW。太赫兹辐射源为偶极子型光电导天线，偶极子间距为 200 μm。太赫兹探测装置为 ZnTe(110)与光电平衡探测器。为消除环境中水分对光谱测试的干扰，所有过程在室温、相对湿度 0% 的条件下进行。

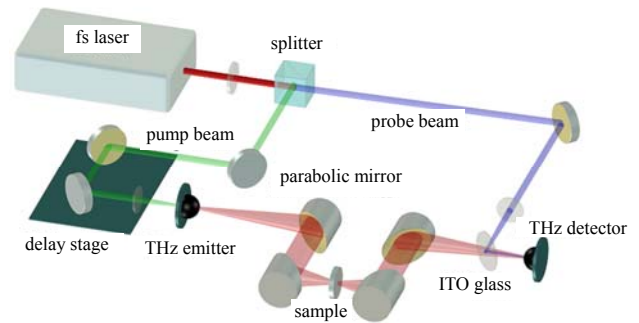


Fig.1 A sketch of terahertz time-domain system  
图 1 太赫兹时域光谱系统简图

采用太赫兹光谱获得参考信号与样品信号的时域光谱，采用快速傅里叶变换得到对应的频域光谱。根据 Duvillaret 与 Dorney 等提出的模型，由式(1)~式(2)计算得到物质的折射率  $n(\omega)$  与吸收系数  $\alpha(\omega)$ 。时域信号中 Fabry-Perot 效应的消除采用文献[13]中提到的经验模态分解(Empirical Mode Decomposition, EMD)方法，频域信号采用 Savitzky-Golay 进行平滑滤波，窗口点数设置为 49，多项式设为 2 阶。

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega) \cdot c}{\omega \cdot d} + 1 \tag{1}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left( \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right) \tag{2}$$

式中： $\omega$  为角频率； $d$  为样品厚度； $c$  为光在真空中的速度； $\rho(\omega)$  为样品信号和参考信号幅值比； $\varphi(\omega)$  为样品信号相对参考信号的延迟时间。

### 1.3 有效介质模型

有效介质理论是一种广泛应用的研究多相复合介质的理论方法，为复合介质的宏观与微观特性提供联系<sup>[15]</sup>。根据有效介质模型，粉末压片的宏观介电常数可以分解为各个组分的体积分数与介电常数的组合。目前在太赫兹频段广泛应用的有效介质近似模型主要有：Maxwell-Garnet(MG),Bruggeman(BG)与 Landau-Lifshitz-Looyenga LLL<sup>[16]</sup>。其中，LLL 模型对嵌入的粒子没有任何特定形状的要求，因而在固体粉末领域具有明显的应用优势。对于 LLL 模型，复合介质的宏观介电常数  $\epsilon_{\text{eff}}$  与  $n$  个组分的介电常数  $\epsilon_j$ 、体积分数  $v_j$  存在以下关系：

$$\sqrt[3]{\epsilon_{\text{eff}}} = v_1 \sqrt[3]{\epsilon_1} + v_2 \sqrt[3]{\epsilon_2} + \dots + v_n \sqrt[3]{\epsilon_n} \tag{3}$$

$$\sum_1^n v_j = 1 \tag{4}$$

式中介电常数  $\epsilon$  为物质复折射率的平方，由折射率与吸收系数表示为：

$$\varepsilon = \left[ n^2 - \left( \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \right)^2 \right] - 2n \left( \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \right) i \quad (5)$$

式中  $\lambda$  为电磁波的波长。

## 2 结果与讨论

根据国内外研究现状,用于太赫兹光谱检测的固体粉末样品多为一元粉末和二元混合粉末压片两种。本文以 PE 和 PTFE 两种材料为对象,分别开展一元粉末和二元混合粉末压片的研究。PE 是固体粉末太赫兹光谱测试中广泛采用的稀释材料,具有吸收系数低和较低压力下形成稳定的压片的优点。根据 1.1 节中设置的条件,制备质量范围为 200~400 mg,50 mg 为梯度的 5 个 PE 粉末压片样品。将样品静置 24 h 以释放其中的压力,形成稳定的压片。采用千分尺测量压片的几何体积,结合 PE 的质量与密度,分别计算 5 个样品中空气的体积分数,为 16.51%,16.23%,16.35%,16.98%,16.75%,平均体积分数为 16.56%。可以看出,在相同压制条件下,不同质量的 PE 粉末压片中含有的空气体积分数基本相同,体积分数的略微差异推测源于压片厚度和直径的测量误差。由于空气的存在,PE 压片的几何厚度大于 PE 粉末的实际光学厚度,因而由式(1)~式(2)计算得到的折射率与吸收系数实际为 PE 压片的等效光学参数,低估了 PE 粉末的实际光学参数。

图 2 给出了由式(1)~式(2)计算得到的 5 个 PE 压片的平均折射率与吸收系数。从图 2 中可以看出,PE 压片在 0.4~2.0 THz 范围内无明显吸收。已知 PE 压片的光学参数和空气的体积分数,根据 LLL 模型可求得 PE 粉末的复介电常数,进而得到 PE 粉末的实际折射率与吸收系数,见图 3。计算得到的 PE 粉末折射率与 P D Cunningham<sup>[17]</sup>等研究结果相符,证明了 LLL 模型计算一元粉末压片光学参数的正确性。P D Cunningham 等采用的样品为热塑成型的高密度 PE 平板,被认为不存在空气,因而样品光学厚度与几何厚度一致;同时在 0.3~2.0 THz 范围内,由 LLL 模型计算的 PE 粉末和 PE 压片的折射率与吸收系数平均相对偏差分别为 6.56%与 22.41%。这说明由于压片中空气的存在,吸收系数计算存在更大误差,特别需要注意的是,吸收系数普遍用于太赫兹物质定量分析。

针对太赫兹频段强吸收的样品,通常采用 PE 作为稀释剂与样品混合,以获得更宽的太赫兹光谱。目前普遍采用文献[18]中的方法:40 mg 奥克托今(HMX)与 360 mg PE 混合作为样品信号,以 360 mg PE 作为参考信号,通过式(1)~式(2)计算得到 HMX 的折射率与吸收系数。本文通过 PTFE 与 PE 的二元混合样品为对象,分析上述方法存在的计算误差,研究 LLL 模型用于二元混合物质光学参数的修正结果。

制备 3 个不同组分含量的 PE 与 PTFE 压片,PE 质量固定为 200 mg,PTFE 分别为 100 mg,200 mg,300 mg。根据质量、密度、压片几何体积,得到 3 个样品中空气体积分数分别为:13.22%,9.85%和 6.94%。可以看出,随着 PTFE 质量的增加,压片样品中空气体积逐渐减少。根据文献[18]中方法,以 PE 压片为参考信号,PE 与 PTFE 混合样品压片为样品信号,分别计算得到各样品的折射率与吸收系数,见图 4。可以看出,3 个样品折射率与吸收系数存在较大差别,折射率与吸收系数在 0.3~2.0 THz 范围内平均标准偏差分别为 0.018 6 和 1.413 3。表明文献[18]中的方法并不适用于二元混合样品光学参数的准确提取。同时,由于色散效应的作用,粉末物质在太赫兹频段的折射率与吸收系数通常随频率增加而略微增加,但图 4 中部分样品折射率与吸收系数却随频率的增加略微降低。这是由于 EMD 未能完全消除参考信号 PE 压片中存在的 Fabry-Perot 效应,给 PTFE 光学参数计算引入非线性误差。

以空气为参考信号,计算 PE 与 PTFE 混合样品压片的有效光学参数;再根据各组分的体积分数,利用 LLL 模型计算得到 PTFE 样品的实际光学参数,如图 5 所示。经过 LLL 模型修正后的 3 组样品折射率与吸收系数明显相近,标准偏差分别为 0.001 2 和 0.121 5。同时,修正后 PTFE 粉末的折射率与 P D Cunningham 报道的 PTFE 热塑板材折射率吻合<sup>[17]</sup>,证明 LLL 模型可以准确提取二元混合粉末压片中物质的折射率和吸收系数。

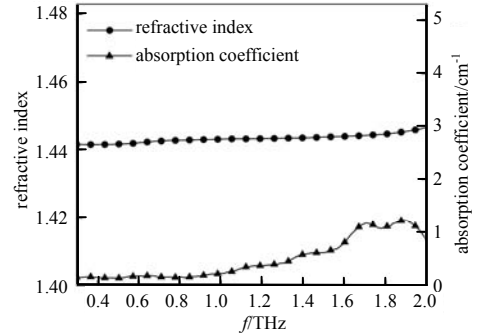


Fig.2 THz refractive index and absorption coefficient spectra of PE tablet

图 2 PE 压片折射率与吸收系数光谱

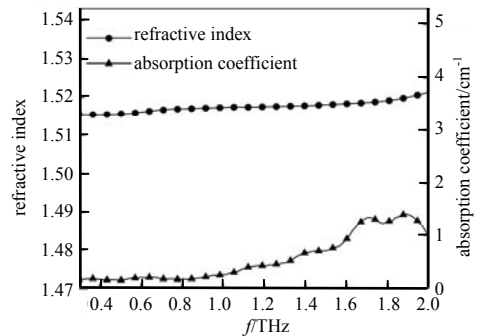


Fig.3 THz refractive index and absorption coefficient spectra of PE powder

图 3 PE 粉末的折射率与吸收系数光谱

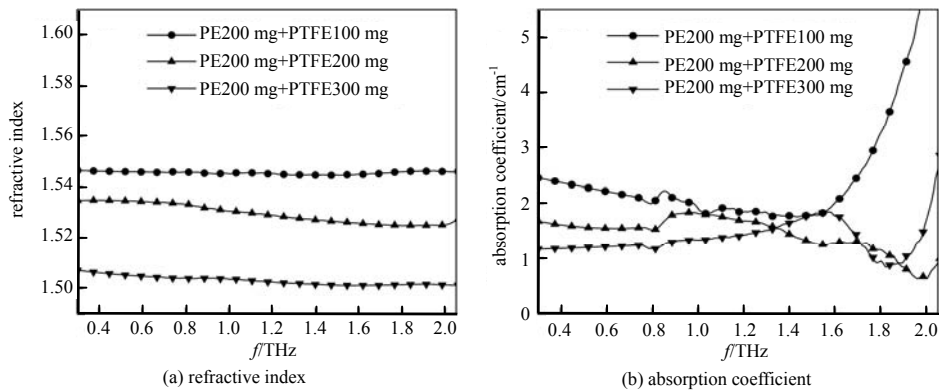


Fig.4 THz spectra of the PE and PTFE tablet  
图4 PE与PTFE压片的太赫兹光谱

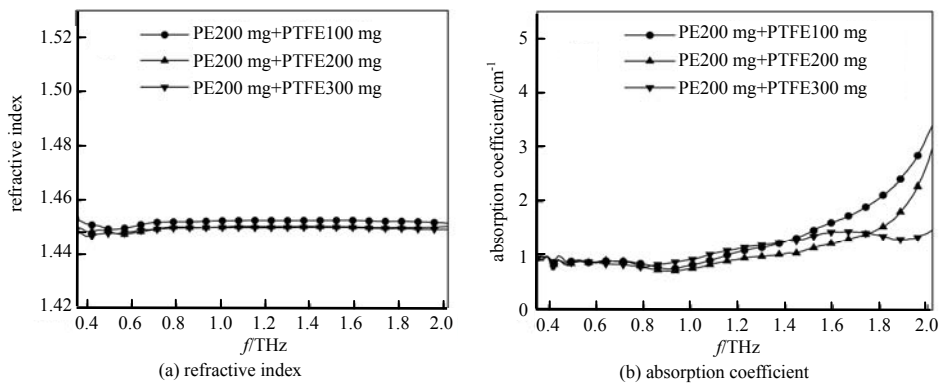


Fig.5 THz spectra of PTFE modified by LLL model  
图5 由LLL模型修正的PTFE太赫兹频段光学参数

### 3 结论

本文结合 THz-TDS 技术,以 Duvillaret 与 Dorney 等提出的参数提取方法为基础,分析了固体粉末压片样品中残留空气对折射率和吸收系数提取的影响。以 PE 与 PTFE 为对象,研究了基于 LLL 模型的一元粉末压片与二元粉末压片太赫兹光学参数准确计算方法。经过 LLL 计算后的粉末折射率与热塑成型的 PE、PTFE 板结果一致,证实了 LLL 模型在固体粉末太赫兹光学参数计算应用中的有效性。本研究成果可为太赫兹标准数据库的建立和太赫兹光谱技术定量研究领域提供方法支撑。

#### 参考文献:

- [1] AFSAH-HEJRI L,AKBARI E,TOUDESHEKI A,et al. Terahertz spectroscopy and imaging:a review on agricultural applications[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2020(177):105628-1-24.
- [2] AFSAH-HEJRI L,HAJEB P,ARA P,et al. A comprehensive review on food applications of terahertz spectroscopy and imaging[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2019,18(3):1563-1621.
- [3] ZHU Z,CHENG C,CHANG C,et al. Characteristic fingerprint spectrum of neurotransmitter norepinephrine with broadband terahertz time-domain spectroscopy[J]. Analyst, 2019,144(8):2504-2510.
- [4] ZHONG Shuncong. Progress in terahertz nondestructive testing:a review[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2019, 14(3):273-281.
- [5] 王天鹤,吴紫阳,丁金闪,等. 基于多特征联合的太赫兹药品检测方法[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2020,18(2): 190-195. (WANG Tianhe,WU Ziyang,DING Jinshan,et al. A multi-feature joint medicine inspection method based on THz-TDS[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2020,18(2):190-195.)
- [6] ZHANG X,LU S,LIAO Y,et al. Simultaneous determination of amino acid mixtures in cereal by using terahertz time domain spectroscopy and chemometrics[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2017(164):8-15.
- [7] DU C,ZHANG X,ZHANG Z. Quantitative analysis of ternary isomer mixtures of saccharide by terahertz time domain spectroscopy combined with chemometrics[J]. Vibrational Spectroscopy, 2019(100):64-70.

- [ 8 ] SLEIMAN J B,BOUSQUET B,PALKA N,et al. Quantitative analysis of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-Triazine/Pentaerythritol Tetranitrate(RDX-PETN) mixtures by terahertz time domain spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2015,69(12):1464-1471.
- [ 9 ] DUVILLARET L,FRÉDÉRIC G,COUTAZ J L. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Optics, 1999,38(2):409-415.
- [10] 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, 2002,2(3):739-746.
- [11] 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.
- [12] NAFTALY M,MILES R E. A method for removing etalon oscillations from THz time-domain spectra[J]. Optics Communications, 2007,280(2):291-295.
- [13] 卢敏,李小霞,尚丽平,等. 基于经验模态分解提高太赫兹频率分辨率的方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2016,36(9):2732-2735. (LU M,LI X X,SHANG L P,et al. Research on the method of improving terahertz frequency resolution based on empirical mode decomposition[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016,36(9):2732-2735.)
- [14] NAMKUNG H,KIM J,CHUNG H,et al. Impact of pellet thickness on quantitative terahertz spectroscopy of solid samples in a polyethylene matrix[J]. Analytical Chemistry, 2013,85(7):3674-3681.
- [15] FEDERICI J F. Review of moisture and liquid detection and mapping using terahertz imaging[J]. Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves, 2012,33(2):97-126.
- [16] LOOYENGA H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures[J]. Physica, 1965,31(3):401-406.
- [17] CUNNINGHAM P D,VALDES N N,VALLEJO F A,et al. Broadband terahertz characterization of the refractive index and absorption of some important polymeric and organic electro-optic materials[J]. Journal of Applied Physics, 2011(109):043505-1-5.
- [18] PALKA N,SZALA M,CZERWINSKA E. Characterization of prospective explosive materials using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Optics, 2016,55(17):4575-4583.

-----  
(上接第 369 页)

- [ 5 ] 魏佳宾,邓琥. 基于 LabVIEW 的太赫兹扫描成像系统设计[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2018,16(1):21-26. (WEI Jiabin,DENG Hu. Design of terahertz time-domain spectroscopy scanning imaging system based on LabVIEW[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2018,16(1):21-26.)
- [ 6 ] 任姣姣,李丽娟,张丹丹,等. 太赫兹时域光谱反射式层析成像技术[J]. 红外与激光工程, 2018,2(2):176-181. (REN Jiaojiao,LI Lijuan,ZHANG Dandan,et al. Terahertz time domain spectral reflective tomography technology[J]. Infrared and Laser Engineering, 2018,2(2):176-181.)
- [ 7 ] ZHANG Jin,WANG Jie,HAN Xiaohui,et al. Noncontact detection of Teflon inclusions in glass-fiber-reinforced polymer composites using terahertz imaging[J]. Applied Optics, 2016,55(36):10215-10222.
- [ 8 ] WANG Jie,ZHANG Jin,CHANG Tianying,et al. Terahertz nondestructive imaging for foreign object detection in glass fibre-reinforced polymer composite panels[J]. Infrared Physics & Technology, 2019(98):36-44.
- [ 9 ] HAN Dae-Hyun,KANG Lae-Hyong. Nondestructive evaluation of GFRP composite including multi-delamination using THz spectroscopy and imaging[J]. Composite Structures, 2018(185):161-175.