DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.06.012

固体样品不同压片制备条件下的太赫兹光谱差异性研究

李 帅[1,2,3,4] 赵国忠[1,2,3,4*]

(1. 首都师范大学物理系,北京 100048; 2. 北京市太赫兹波谱与成像重点实验室,北京 100048; 3. 首都师范大学北京成像技术高精尖创新中心,北京 100048; 4. 首都师范大学太赫兹光电子学教育部重点实验室,北京 100048)

摘要: 针对固体样品的压片环节,研究了3种不同样品制备条件下制备并测量的样品太赫兹光谱差别,分析了制样方法不同导致的太赫兹光谱差异性误差. 结果表明:固体粉末直接放入样品池,所得的吸收谱有效光谱范围为0.2~1.2 THz,比压片制备的0.2~2.6 THz带宽小,只有压片样品的1/2,高频处吸收峰混乱,淹没了正常的吸收峰. 制备的压片样品随着浓度的升高,对应的吸收峰成正比例增高的趋势. 在压片压力从3 t增加到12 t的过程中,未发现有明显变化. 经实验验证,测量固体粉末状物质的太赫兹谱,进行压片制备后再测量效果较好,压片的样品浓度不低于20%,推荐样品浓度为80%,在6 t压力下压制3 min效果较好.

关键词: 固体样品; 压片; 太赫兹; 光谱; 差异性

中图分类号: O433.1; O439

0 引 言

太赫兹时域光谱技术是一种光谱分析技术,其波段处于微波和红外之间,太赫兹(terahertz,简称THz)波通常是指频率在0.1~10 THz(波长在0.03~3 mm)波段的电磁波[1],所以太赫兹波又称作亚毫米波或者远红外波. 太赫兹光子能量仅为毫电子伏特量级,对活性分子几乎无电离作用,对比其他光谱分析技术大有优势. 由于许多分子的转动频率、大分子活性官能团的振动模式和生物大分子的谐振频率都处在太赫兹波段,使得这类物质在太赫兹波段有明显的吸收峰[2]. 更为独特的是,该技术采用相干测量技术,能够同时提供信号瞬时电场的幅值和相位信息,即可以同时给出样品的吸收系数和折射率光谱或者复介电常数光谱[3-4],传统的光谱技术仅能提供幅值信息.

对于透射式太赫兹时域光谱系统,待检测的固体样品需要研磨成粉末,压制成两面光滑平行的压片样品,放在太赫兹聚焦光路中,这样才能更好地得到样品光谱. 通常情况下,样品都是固体块状或者是粉末,直接测量不能得到很好的实验结果,对于透射式太赫兹时域光谱系统,待检测的固体样品一般要研磨成粉末,再用专业的机器把粉末压制成两面光滑且平行的、厚度为1~2 mm的圆形薄片来进行测量. 一般压片制作与样品多少和施加的压力有关,需经过多次试验完成. 早在2002年,Fischer等[5]在太赫兹时域光谱法研究DNA组分的远红外振动模式中,用到了样品制备的压片方法. 样品分子购自Sigma-Aldrich,是一种多晶粉末,制备时将样品材料与聚乙烯(PE)粉末小心地混合. 重量比在1∶1和1∶4之间,这取决于样品材料的吸收强度,并压制成200~400 μm厚的圆片.

文献[6]利用太赫兹技术进行土壤样品的理化参数研究,开展了用于太赫兹时域光谱测量的土壤样品压片法制备研究,分析了压片制备过程中存在的问题,优化了制备工艺,并以样品质量(130、180、220、280、330和400 mg)和外界压力(0.5~5.0 t,每隔0.5 t一个压力,1 t=1 000 kg)为变量进行了适合于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备参数选择的实验探索,确立了以220 mg/片,2.5 t压力为土壤样品压片的最佳制备参数.

文献[7]研究了样品压片内部煤粉颗粒和高密度聚乙烯颗粒之间的空气孔隙使太赫兹波产生散射进而导致所测煤样本征吸收光谱产生误差,散射

收稿日期:2018-11-19

* 通信作者:guozhong-zhao@126.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

校正前后煤样吸收谱的相关系数和均方根误差表明文中所述模型能够有效减小 105 μm 以下粒径范围内散射对煤粉 - 高密度聚乙烯混合物压片样品太赫兹吸收光谱的影响,为太赫兹域煤质吸收光谱的定量分析提供了理论基础.

文献[8]在研究 4 种常见的四环素类(Tetracyclines Hydrochloride, TCsH)抗生素的太赫兹光谱检测过程中,用可调光程液体池作为样品池,检测不同浓度的液体样品. 以其中一种盐酸金霉素(Chlortetracycline Hydrochloride, CTCH)四环素为例,制备液体时先用电子天平准确称量 0.05 g 的 CTCH 粉末分别溶于 10 ml 纯水和纯牛奶中,得到浓度为 5 mg/mL 的 CTCH 水溶液和 CTCH 牛奶溶液; 再用溶剂纯水或者牛奶稀释,依次下去,最终获得浓度分别为 0、0.625、1.25、2.5 和 5 mg/mL 的 CTCH 水溶液和 CTCH 牛奶溶液. 对不同浓度的 4 种抗生素溶液检测与分析,得到了 4 种抗生素水溶液和牛奶溶液在 0.2 ~ 1.0 THz 频段的光谱特征,为检测 4 种抗生素提供了新手段.

综合上述研究工作可以看出,样品的不同处理方法对实验测量结果有很大的影响. 本文从压片制备方法出发,探究了 3 种不同样品制备方式对测量太赫兹光谱的影响. 首先,固体粉末压片与固体粉末直接放入样品池中进行测量的结果进行对比,发现不压片样品放入样品池中测量的吸收谱频率范围变窄,低频范围 0.2 ~ 1.2 THz 有效,只有压片样品光谱范围的 1/2,而高频处吸收震荡强烈,掩埋正常的吸收峰信号. 其次,样品与聚乙烯粉末按不同比例混合来压制浓度片,分别取样品浓度 20%、40%、60%、80% 和 100% 的样品进行测量,从测量结果发现样品浓度越高,对应吸收谱中的吸收峰值越高越明显. 改变施加在压片的压力大小,当压力从 3、6、9 到 12 t 变化时,测得样品的吸收谱峰值位置变化甚微. 通过对固体压片工艺的探究,制备的样品都是浓度 80%,在压强 6 t 下压制 3 min 制成的浓度片,这样在进行太赫兹透射测量时效果更好,由样品带来的误差最小.

1　理论模型

对于透射式太赫兹时域光谱系统的数据处理,一般采用 Duvillaret 等[9]提出的模型.

复折射率 $\tilde{n} = n + i\kappa$ 可以描述样品的宏观光学性质. 其中,n 为实折射率,反映了样品的色散特性. κ 为消光系数,反应了样品对于电磁波的吸收特性. 各类文献中经常提及的吸收系数与消光系数之间存在线性关系:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c}. \tag{1}$$

测量时首先测量太赫兹脉冲通过自由空间传播而得到的波形,作为参考信号,进行快速傅里叶变换后得到参考信号的频谱 $R(\omega)$. 然后在光路中放置样品,使太赫兹脉冲完整地入射到样品表面,测量从样品后表面透射的太赫兹波形作为样品信号,通过快速傅里叶变换得到信号频谱 $S(\omega)$. 两组数据相比即可以得到样品对太赫兹波的透射率:

$$\frac{S(\omega)}{R(\omega)} = \rho(\omega) \cdot e^{-i\varphi(\omega)}. \tag{2}$$

通常认为自由空间中空气的折射率为 1,根据麦克斯韦的电磁理论和菲涅耳方程,利用弱吸收近似($n \gg \kappa$),就可以推导出折射率 $n(\omega)$、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 和消光系数 $\kappa(\omega)$:

$$n(\omega) = 1 + \varphi(\omega) \cdot \frac{c}{\omega d}. \tag{3}$$

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

$$k(\omega) = \ln\left[\frac{4n(\omega)}{\rho(\omega) \cdot [1 + n(\omega)]^2}\right] \cdot \frac{c}{\omega d}. \tag{5}$$

其中,d 是样品的厚度,c 是真空中的光速,ω 为角频率.

2　实　验

2.1　实验装置

本研究工作所用的激光器是由相干公司生产的 Chameleon Vision-S 钛蓝宝石激光器,波长可调范围是 650 ~ 1 050 nm,脉宽为 100 fs,重复频率为 82 MHz.

实验光路原理图如图 1 所示. 选取飞秒激光器的输出波长为 800 nm,输出的平均功率为 3.4 W. 飞秒激光先经过半波片后在经过一个偏振分束器被分成两束光——泵浦光和探测光. 泵浦光经过由斩波器和两个反射镜 M5、M6 组成的延时装置后照射在发射晶体砷化铟(InAs)上,砷化铟晶体表面辐射出 THz 波. THz 波经过抛物面镜 PM1 收集和 PM2 汇聚后照射在样品上,样品放在焦点上. 透过样品后带着样品信息的 THz 经过 PM3 和 PM4 后被聚集到探测晶体碲化锌(ZnTe)上[10-11]. 同时探测光经过一系列反射镜后照射在探测晶体上,与带有样品

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

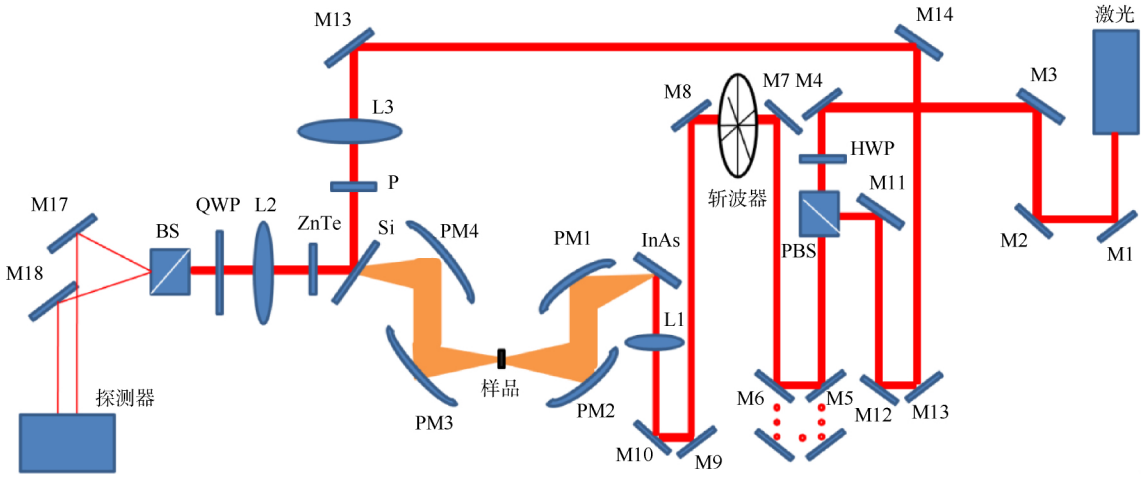


图 1 透射式太赫兹时域光谱系统光路图

信息的 THz 波汇聚在同一点. 太赫兹电场通过电光晶体时会使电光晶体的折射率发生各向异性的改变,这种变化会影响探测激光的偏振,从而可以被差分探头检测出来[12].

由于水分子[13-14]对太赫兹辐射吸收强烈. 因此在进行太赫兹时域光谱测量时,太赫兹脉冲在光路传播的同时会被周围环境中的水蒸汽吸收掉部分特定频率的能量,从而使得太赫兹信号总体的强度减弱,信噪比减小,测量频谱的分辨率降低[15],因此将 THz 产生的光路用一个密闭的亚克力板做的箱体罩住,在实验过程中不断向箱体内充入氮气使箱体内部湿度低于 3%,进行数据采集,有效排除内部水蒸气对太赫兹的吸收影响,系统有效光谱范围是 0.2 ~ 2.6 THz.

2.2 样品制备

固体样品选取苯醚甲环唑固体粉末,是一种常见的农药. 压片之前需要将样品放在玛瑙研钵中充分研磨成粉末,这是压片的前提. 如果未充分研磨,压片的颗粒度大,使太赫兹在样品内发生严重的散射,影响真实信号. 本文选取 3 种不同的样品制备方法.

第一组是压片和不压片的对比. 在天平上称取 300 mg 苯醚甲环唑固体,然后倒入玛瑙研钵中,仔细研磨直至变为粉末,此过程大约需要 10 min. 将玛瑙研钵内的粉末通过天平称取 200 mg,这200 mg 就是即将压片的固定量. 全部倒入压片模具中,将这 200 mg 样品放到压片机中,选择 6 t 压力,压制 3 min. 压制成型的压片呈圆盘形薄片,直径为 13 mm,厚度均匀、表面光滑透明、没有裂缝且两平面保持平行. 对于质量不高的圆片,需要重新压制. 不压片的样品也一样需要充分研磨,并全部装满样品池. 这样样品就准备好了. 为了说明结果可靠,还做了噻嗪酮样品压片和样品池测量. 其中压片用的工具如图 2 所示.

第二组是不同样品浓度压片实验. 在压片之前,根据需要先计算好混合物中样品质量和所掺入聚乙烯的质量. 因为在研磨过程中会有损耗,所以共 300 mg 总样品才能足够 200 mg 压片,称量的样品要用精密天平准确测量,以一个 80% 样品浓度的压片计算为例,总共要 300 mg 进行研磨,苯醚甲环唑样品需要 240 mg,聚乙烯需要 60 mg,先用天平称量苯醚甲环唑 240 mg,然后全部倒入研钵中,重新取一片称量纸,称量 60 mg 的聚乙烯,把聚乙烯也全部倒进研钵中,混合研磨之后再压片,就是一个 80% 样品的浓度片. 得到的合格压片应该没有破损、表面光滑且两表面相互平行. 对于不合格的压片,需要用新鲜的样品粉末重新制备压片.

注意每制备一个压片都要用无水乙醇对模具进行擦洗(防止压片相互污染),并在通风处使酒精迅速挥发,制好的压片应及时进行光谱测量,否则需要将其避光保存在密封袋中,防止受潮. 研磨过程一定要细心认真,否则会导致混合不均匀. 本文都是按照压片 200 mg 来进行压制,压制压力为 6 t,压制时间为 3 min,同样的过程,制出 60%、40% 和 20% 的浓度片进行对比实验.

第三组是不同压力实验. 保证苯醚甲环唑样品浓度均为 80%,200 mg 样品进行压片. 只改变压制时的压力,进而影响压片的密度大小,压制时间

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图 2　压片用工具

(a) 研磨用的玛瑙研钵; (b) 直接装样品粉末的样品池;
(c) 称量重量的电子天平; (d) 压片机; (e) 压片的模具; (f) 压制好的样品压片

3 min,压制压力分别为 3、6、9 和 12 t 制备 4 个样品.

3　实验结果分析

对于每种样品,均测量 3 次获得该样品的 3 个时域光谱,并且对应参考信号也是测量 3 次,再取平均值,之后用傅立叶变换将其转换成频域光谱. 根据理论公式,计算获得每个样品吸收光谱.

第一组是固体样品直接研成粉末不经过压片直接放在样品池里,实验测量结果如图 3 所示.

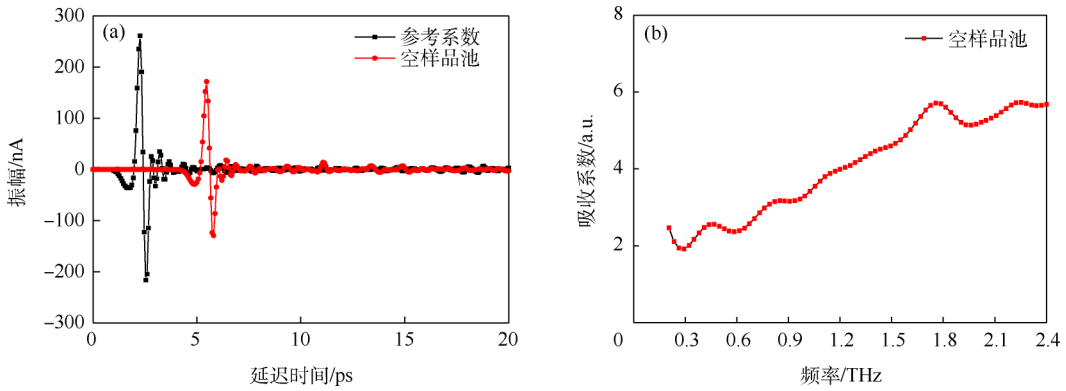


图 3　空样品池的时域谱和吸收谱

(a) 空样品池时域图; (b) 空样品池吸收谱

从图 3(b) 吸收谱可以看出,空样品池本身对太赫兹基本透明,没有强的吸收峰,这样将样品放在其中不会对样品吸收峰造成影响.

然后分别对苯醚甲环唑和噻嗪酮 2 种样品进行压片和装在样品池中进行光谱对比. 吸收谱如图 4 所示. 可以从图 4(a) 和图 4(b) 吸收谱中清楚地看出,图中的红线是压片样品的吸收谱,有效光谱范围很宽,而且很光滑,在 0. 2 ~ 2. 6 THz 内吸收峰很明显,但是没有经过压片直接放在样品池里的样品在低频处吸收峰比较光滑,范围只到1. 2 THz 左右,但是高频处出现混乱,区分不出哪个是吸收峰.

结果很明显,经过压制后的样片吸收谱的有效频率远大于装在样品池里的结果,说明压片样品具

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

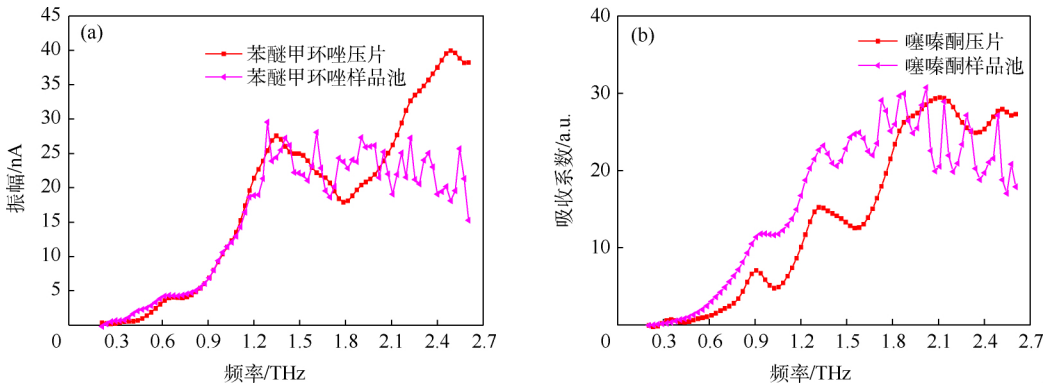


图 4　2 种农药压片与不压片的吸收谱对比

(a) 苯醚甲环唑样品压片与不压片吸收谱对比; (b) 噻嗪酮样品压片与不压片吸收谱对比

有更好的频率宽度. 对某种样品特征吸收峰在高频段的物质而言,采用压制后的样片更能准确地反映出该样品在 THz 波段的吸收特性. 这是因为没有经过压制的样片,颗粒间的空隙较大,会导致太赫兹波在样片内产生较严重的内部散射[16-17],从而导致吸收谱在高频段产生强烈震荡,致使吸收谱产生发散,严重影响真实结果.

第二组是不同浓度压片,实验结果如图 5 所示. 从图 5(a) 时域图中可以看出,不同样品浓度会使时域信号峰峰值变化,放大之后,图 5(b) 更清晰地展示出信号峰峰值的变化,发现样品浓度越高,太赫兹信号峰峰值越低. 这是因为样品浓度越大,对太赫兹波谱的吸收越大引起的. 在图 5(c) 吸收谱中,可以清楚地看出,随着样品浓度越大,太赫兹吸收峰越高越明显,所以对于物质鉴别,要保证一定量的样品浓度,否则容易漏掉吸收峰.

有些样品很珍贵,样品量很少,必须掺入一定比例的聚乙烯颗粒来压片. 从吸收谱可以看出,样品浓度为 20% 时,吸收峰并不明显,这样不能准确地分辨出来,所以建议以后压片浓度一定要适量,浓度最少不要低于 20%. 所以后续的固体样品制备都是按照样品 80% 来掺杂聚乙烯颗粒.

另一方面不选用纯样品来压片主要有 2 点原因: 第一,样品比聚乙烯要珍贵,多了浪费; 第二,纯样品压片很难压片完美,因为掺入聚乙烯可以起到一定稀释作用,这样压出来的片更光滑、均匀、完美.

第三组是不同压强压片,实验结果如图 6 所示. 通过分析图 6(a) 中时域谱和图 6(b) 的吸收谱可知,压力因素对吸收峰影响没有浓度大. 结果显示,不同压力下制备的压片曲线基本都重合在一起,并没有明显的区分度,说明只要能将压片压紧致不松散,3 ~ 12 t 之间的压力都是可以的. 所以本文中样品制备时均选择 6 t 压力压制压片,这样可以保持很好的紧致度.

4　结　论

本文从固体粉末样品出发,探究了 3 种方式制备样品测量的光谱对比,压片样品的光谱范围从 0.2 ~ 2.6 THz 有效,实验发现固体样品需要研成粉末做成压片进行测量,吸收谱随着样品浓度升高吸收峰变高进而吸收峰也更明显. 在样品浓度保持

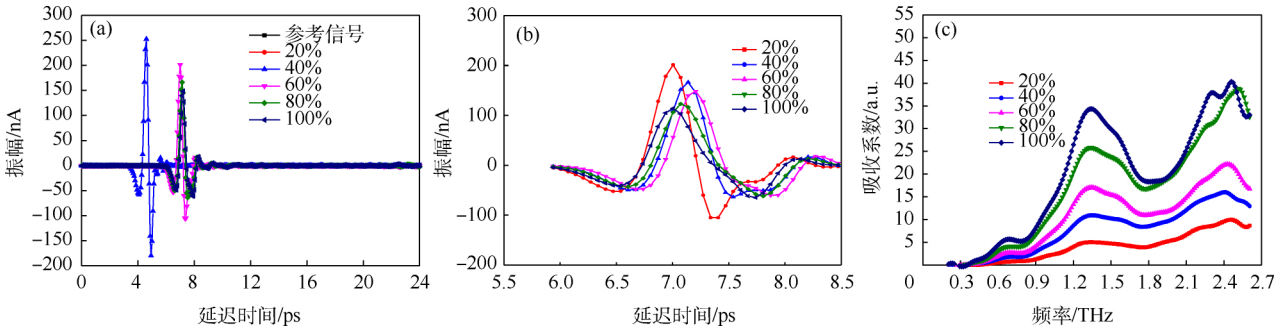


图 5　不同浓度苯醚甲环唑压片的时域图和吸收谱

(a) 不同浓度苯醚甲环唑时域图; (b) 不同浓度苯醚甲环唑时域峰峰值放大图; (c) 不同浓度苯醚甲环唑吸收图

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

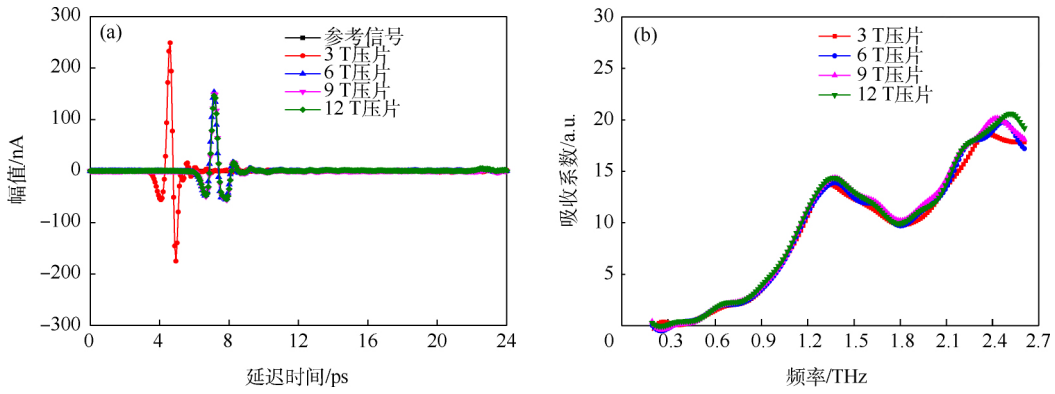


图 6　不同压力苯醚甲环唑压片的时域图和吸收谱

(a) 不同压力苯醚甲环唑时域图; (b) 不同压力苯醚甲环唑吸收谱

80% 的情况下，改变压力对吸收峰影响不大. 对于测量固体粉末样品，推荐样品浓度为 80% ，在6 t 压力下压制 3 min 制成. 这样制成的样品标准，降低实验因样品导致的误差.

参 考 文 献

[1] 赵国忠. 太赫兹科学技术研究的新进展 [J]. 国外电子测量技术，2014，33(2) : 1 - 6 + 20.

[2] 张存林，牧凯军. 太赫兹波谱与成像 [J]. 激光与光电子学进展，2010，47(2) : 023001.

[3] HAN P Y，TANI M，USAMI M，et al. A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy [J]. Journal of Applied Physics，2001，89(4) : 2357 - 2359.

[4] FERGUSON B，ZHANG X C. Materials for terahertz science and technology [J]. Nature Materials，2002，1: 26 - 33.

[5] FISCHER B M，WALTHER M，UHD JEPSEN P. Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Phys Med Biol，2002，47(21) : 3807 - 3814.

[6] 李斌，赵春江. 用于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备方法研究 [J]. 红外与激光工程，2016，45(6) : 304 - 308.

[7] 梁良，童敏明，魏明生，等. 散射对煤粉太赫兹光谱定量分析的应用研究 [J]. 光谱学与光谱分析，2017，37(8) : 2365 - 2370.

[8] 秦坚源. 四环素类抗生素的太赫兹光谱检测技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学，2016.

[9] 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.

[10] SCHALL M，UHD JEPSEN P. Freeze-out of difference-phonon modes in ZnTe and its application in detection of THz pulses [J]. Appl Phys Lett，2000，77(18) : 2801 - 2803.

[11] 孙红起. 太赫兹时域光谱系统的性能研究 [D]. 北京: 首都师范大学，2007.

[12] CAI Y，IBRENER I，LOPATA J，et al. Coherent terahertz radiation detection: direct comparison between free-space electro-optic sampling and antenna detection [J]. Appl Phys Lett，1998，73(4) : 444 - 446.

[13] VAN EXTER M，FATTINGER C，GRISCHKOWSKY D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor [J]. Optics Letters，1989，14(20) : 1128 - 1130.

[14] 周逊，邓琥，罗振飞，等. 基于太赫兹时域光谱技术的水蒸气传输特性研究 [J]. 红外，2013，34(6) : 20 - 24.

[15] 田发. 基于碲化锌晶体光学整流及电光采样的太赫兹时域光谱系统 [D]. 苏州: 苏州大学，2015.

[16] LEAHY-HOPPA M R，FITCH M，ZHENG X，et al. Wideband terahertz spectroscopy of explosives [J]. Chem Phys Lett，2007，434(4 - 6) : 227 - 230.

[17] 张天尧，张朝晖，赵小燕，等. 基于量子化学计算的谷氨酰胺太赫兹吸收谱模拟 [J]. 光谱学与光谱分析，2015，35(8) : 2073 - 2077.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Study on Terahertz Spectral Difference of Solid Samples under Different Compression and Preparation Conditions

LI Shuai[1,2,3,4] ZHAO Guozhong[1,2,3,4]

(1. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048; 2. Beijing Key Laboratory of Terahertz Spectroscopy and Imaging, Beijing 100048; 3. Beijing Advanced Innovation Center of Imaging Technology, Capital Normal University, Beijing 100048; 4. Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: In this paper, the differences of terahertz spectra of samples prepared and measured under the preparation conditions of three different samples are studied, and the differences of terahertz spectra caused by different sampling methods are analyzed. The results show that: the solid powder is placed directly into the sample pool, and the effective spectrum of the absorption spectrum is in the range of 0.2 to 1.2 THz, which is smaller than the 0.2 to 2.6 THz bandwidth prepared by the pressure sheet, and only half of the pressure sheet sample, and the absorption peak is confused at high frequencies, which affects the normal absorption peak. With the increase of sample concentration, the corresponding absorption peaks also show a positive increasing trend. No significant change is found during the increase in laminate pressure from 3 to 12 tons. Through experiments, it is verified that the terahertz spectrum for measuring solid powders has a good measuring effect after preparing the laminate. The sample concentration of the laminate is not less than 20%, and the recommended sample concentration is 80%, and the effect of pressing 3 minutes at 6 tons of pressure is better.

Keywords: solid samples; laminate; terahertz; spectrum; differences

---

(上接第 51 页)

[14] 严尔军,廖春生. 基于 H3C Cloud Lab 的 OSPF 多区域路由仿真实验设计及实现[J]. 青海师范大学学报(自然科学版),2018,34(2):16-19.

[15] 孙光懿. 基于访问控制列表技术的仿真实验设计[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版),2018(3):53-58.

[16] 胡继雷. OSPF 不间断路由技术研究及实现[D]. 西安:西安电子科技大学,2011.

[17] 孙光懿. 基于 GNS3 的 OSPF 路由设计与实现[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版),2018,37(2):86-96.

Optimization Research of Routing Protocol Based on OSPF

SUN Guangyi[1] JIA Yingxia[2] XUE Ying[3]

(1. Library Information Center, Tianjin Conservatory of Music, Tianjin 300171; 2. Educational Branch, Shangqiu Econamic and Trade School, Shangqiu Henan 476000; 3. Nankai University Binhai College, Tianjin 300270)

Abstract: This paper studied the OSPF protocol deeply. The routing tables of OSPF and types of LSA were analyzed. The detailed configuration process of LSDB overload protection, propagation OSPF default routing, OSPF routing summary, modifying OSPF link cost and filtering external routes were given and a clear analysis conclusion was formed. The research showed that the stability and expansibility of the optimized OSPF network were obviously improved.

Keywords: OSPF; LSDB; routing summary

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net