

文章编号: 1005-5630(2016)05-0450-06

甲醇气体的太赫兹时域波谱研究

霄 炜^{1,2,3}, 赵红卫⁴, 朱亦鸣^{1,2,3}

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;

3. 上海理工大学 教育部光学仪器与系统工程研究中心, 上海 200093;

4. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 为了探究甲醇气体在太赫兹波段的共振特性, 利用太赫兹时域光谱对甲醇气体进行了测量, 得到了其时域波形, 观测到了自由感应衰变这一现象。根据朗博-比尔定律对气体吸收谱的计算得到转动谱线间隔, 并对自由感应衰变这一现象进行了深入的解释, 这些结果对于太赫兹波段的气体检测、分析和识别具有参考价值。

关键词: 自由感应衰变; 太赫兹时域光谱; 甲醇

中图分类号: O 433.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2016.05.014

Gaseous methanol studied with terahertz time domain spectroscopy

XIAO Wei^{1,2,3}, ZHAO Hongwei⁴, ZHU Yiming^{1,2,3}

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

3. Engineering Research Center of Optical Instruments and Systems (MOE), University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

4. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: In order to investigate the resonance characteristics of gaseous methanol in the terahertz region, gaseous methanol was measured by using the terahertz time-domain spectroscopy. The time-domain waveform and the free induction decay phenomenon were observed. By calculating the gas absorption spectra with Beer-Lambert law, we obtained the interval of rotational lines of methanol. The phenomenon of the free induction decay was explained in depth from these results. The results have reference value for the detection, analysis and identification of gas in the terahertz region.

Keywords: free induction decay; terahertz time-domain spectroscopy; methanol

引 言

甲醇气体的频谱中蕴含着大量的信息, 其中涉及复杂的分子物理、量子力学等问题^[1-2]。虽然甲醇分子只有 6 个原子构成, 是一种最简单的能够受阻内旋的稍不对称分子之一, 但是它的能级结构极为复杂。

收稿日期: 2016-01-06

基金项目: 国家重大仪器专项(2011YQ150021, 2012YQ15009205); 上海市教育委员会上海市教育发展基金会“晨光计划”(12CG54)

作者简介: 霄 炜(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事太赫兹时域光谱、太赫兹技术等方面的研究。E-mail: weimei695@hotmail.com

通信作者: 朱亦鸣(1979—), 男, 教授, 主要从事太赫兹技术应用方面的研究。E-mail: ymzhu@usst.edu.cn

因此,甲醇在红外范围有丰富的光泵浦转动谱线^[3]。转动谱线在物理学中十分重要,太赫兹波与分子发生共振所产生的独特谱线可作为指纹谱并用于物质识别和检测。在太空物质探测,工业生产等领域甲醇气体的检测和标定非常重要,通过太赫兹波段甲醇气体的独特指纹谱可以将它标定为探针,继而研究其他极性气体在该波段的光学特性。电磁波在共振媒体中的传播激发分子从基态跃迁到激发态,这种现象可利用光谱学的方法来检测,如转动光谱法或拉曼光谱法。此外,纯转动能量级大多在太赫兹区域较为活跃,近年来最新技术的发展,为超快相干脉冲的产生和在远红外区域检测超短和相干的电磁脉冲的技术开辟了新的途径,使得气体在远红外辐射或太赫兹辐射区域可以被感应和记录^[4-6]。许多分子的转动振动模式落在太赫兹波段,该波段独特的光谱特征,使太赫兹时域波谱分析技术成为非常有效的气体检测和识别手段。自由感应衰变(FID)就是出现在时域谱中的一种相干瞬时现象^[7-8],其特点是脉冲激励之后出现快速振荡和相应的呼应,这种相呼应的现象被 Harde 等称作相称回波^[9]。FID 是一个反应样品吸收和色散特性的时域表示,可以用于标定分子的指纹^[10]。许多气态分子尤其是极性分子在太赫兹波段都有类似的 FID 特性,如 CO, HCl, NH₃, CH₃OH 等。在甲醇气体的太赫兹波谱研究中, Yu 等对甲醇气体的自由感应衰变现象进行了讨论^[11]。目前,国内外对甲醇气体太赫兹波段时域特征的研究较多,而对频域信息的研究较少,对在太赫兹波段甲醇气体浓度的变化情况没有相关报道。

本文在前人的基础上利用太赫兹快速扫描时域光谱系统对甲醇气体进行了检测,并通过朗博-比尔定律计算了其吸收谱线,得出了不同浓度的甲醇气体在 0.2~1.6 THz 的吸收特性,经过数据拟合分析对自由感应衰变以及色散、离心畸变等现象进行了解释。

1 实验原理

实验装置如图 1 所示,实验中使用的光源是光纤式钛宝石飞秒激光器,其产生的飞秒激光中心波长为 780 nm,重复频率为 80 MHz,脉冲宽度为 80 fs,输出功率为 160 mW。

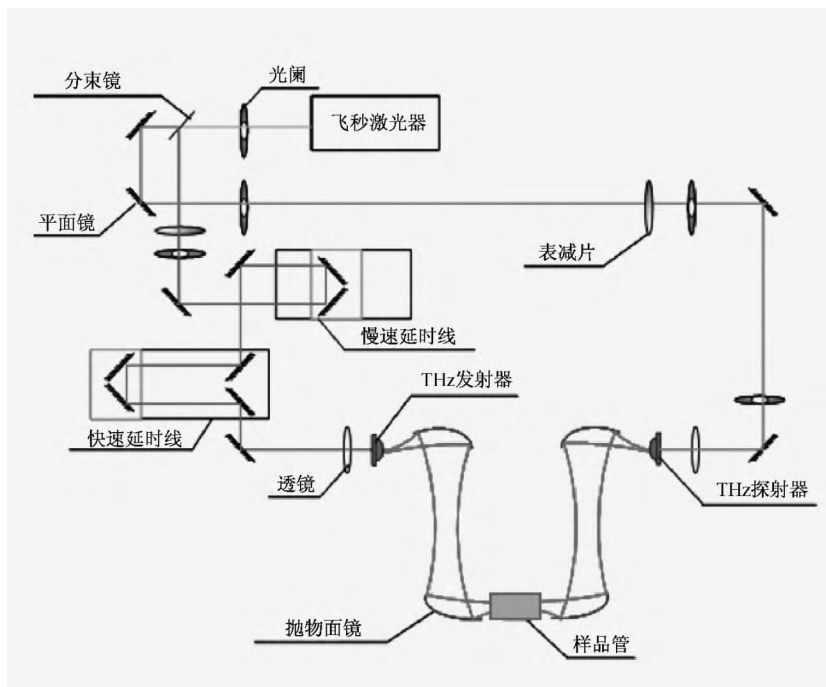


图 1 太赫兹时域光谱系统实验装置图

Fig. 1 Terahertz time domain system

激光从激光器发出后,经过分束片分为泵浦光和探测光两路。泵浦光分别经过慢速扫描直线电机、快速扫描直线电机、衰减片、反射镜后到达太赫兹源及光电导天线,并在天线前由透镜将能量聚焦到光电导天线的间隙上,激发太赫兹波,太赫兹波经过四个抛物面镜在样品处聚焦并最终到达太赫兹探测器上;

探测光经过衰减片及反射镜到达太赫兹探测器,当探测光与泵浦光到达太赫兹探测器的光程相等时可以探测到太赫兹电场。仪器的频谱分辨率为 9 GHz。

在太赫兹光路中,测试样品为一个密封的不锈钢气体样品管,两侧的窗片是 2 mm 厚的聚苯乙烯材料。通常,在激光传播以及太赫兹波传播过程中会有不可避免的扰动造成仪器误差,如水蒸气这种分子在太赫兹波段有强烈的吸收峰,会对太赫兹波形产生扰动。所以在实验过程中需不断地向实验环境中充入压缩干燥空气,将空气湿度控制在 3% 以下,尽量消除水蒸气以及其他环境因素造成的测量误差。

实验过程中,空载的气体样品管经真空分子泵抽至 10 Pa 左右的中真空状态,测试此时的空样品管并作为参考信号。150 μL 液体甲醇样品从气管上橡胶活塞进样口注入,在相对压强的作用下甲醇分子气化充满整个气室。

2 实验结果与讨论

图 2 为空载以及加载甲醇气体样品时测得的太赫兹时域波形和频谱,在图 2(a)中,总扫描时间是 110 ps,主脉冲出现在 34 ps 处,聚苯乙烯窗片造成的反射峰出现在 55.52 ps 处,系统的动态范围大约为 60 dB,1.6 THz 以前的数据高于噪声线,属于可靠数据。图 2(c)为太赫兹脉冲经过甲醇气体后的时域波形,可以发现除主脉冲以及窗片反射峰以外,有明显的 3 个相称回波出现,分别在 52.10、72.8、93.6 ps 且幅度逐渐衰减。甲醇气体的太赫兹时域谱通过快速傅里叶变换计算得到功率谱,并将纵坐标尺度变换为 lg 坐标,清晰可见甲醇气体在 0.2~1.6 THz 区域有大量的吸收峰,在后面会进一步分析。

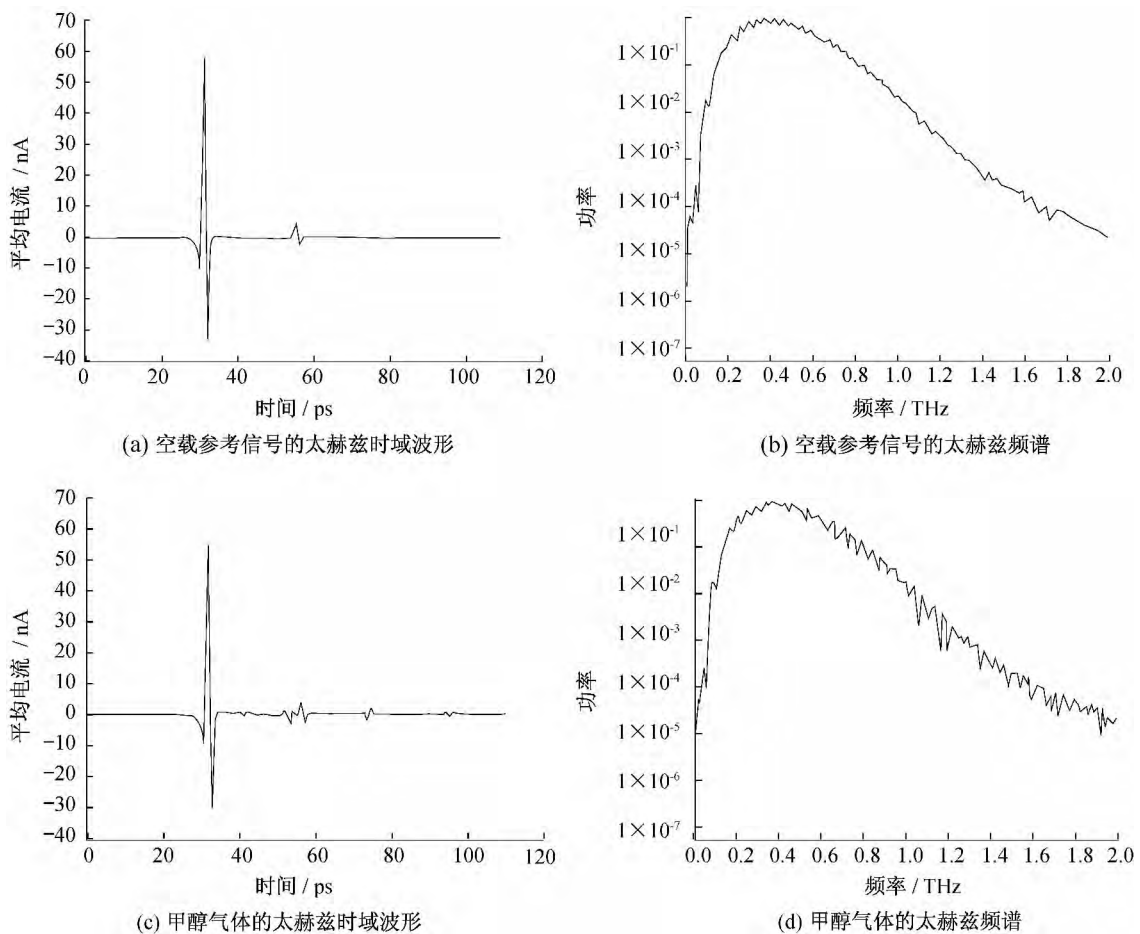


图 2 空载的太赫兹参考信号以及甲醇气体的太赫兹样品信号

Fig. 2 Terahertz signal with empty cell and terahertz signal with gaseous CH_3OH

甲醇分子属于极性分子,分子构型属于非对称分子结构,当一个亚皮秒的太赫兹脉冲在甲醇气体分子间传播时会激发分子的转动跃迁,使得分子以特定的方式转动或振动并重新辐射出自由感应衰变信号。从图 2(c)中可以看到在主脉冲后面每隔一段时间会出现一个类似于主脉冲形状的时域波形,这是由于甲醇分子的转动跃迁谱线间隔大致相等,导致在时域谱上会出现时域波形的解构与重构。

图 3 中的 4 幅图分别是甲醇太赫兹时域信号的主脉冲、第 1、第 2 以及第 3 的相称回波。从主脉冲波形可以看到,甲醇气体的浓度变化会使得主脉冲形成相移,从图 3(b)、(c)、(d)中看出,在相称回波的波包区域甲醇气体浓度变化对幅值变化有较大影响,而对其他的时间窗口影响较小,可以确定甲醇气体在波包处相互作用形成共振模式的几率较大,而其他部分则处于杂乱的运动过程,未形成明显的振动模式。每一个重构的波形即是一个波包,代表局限在空间的某有限区域内的波动,而在其他区域的部分非常微小,波包可以分解为一组不同频率、波数、相位、波幅的正弦波;在任意时刻,这些正弦波在空间的某有限区域形成相长干涉,在其他区域会形成相消干涉。可以看出太赫兹在甲醇气体中传播时重构的时域波形会迅速衰减,这是由于电磁波在甲醇气体的传播过程中色散对信号振幅有影响。对于每一个波包,其长度都在增加,这是因为分子转动过程中引入了离心畸变而导致的。随着脉冲的激励,经过一段时间后自由感应衰变的现象逐渐消失,代表了能量的逐渐耗散,这符合能量守恒定律。

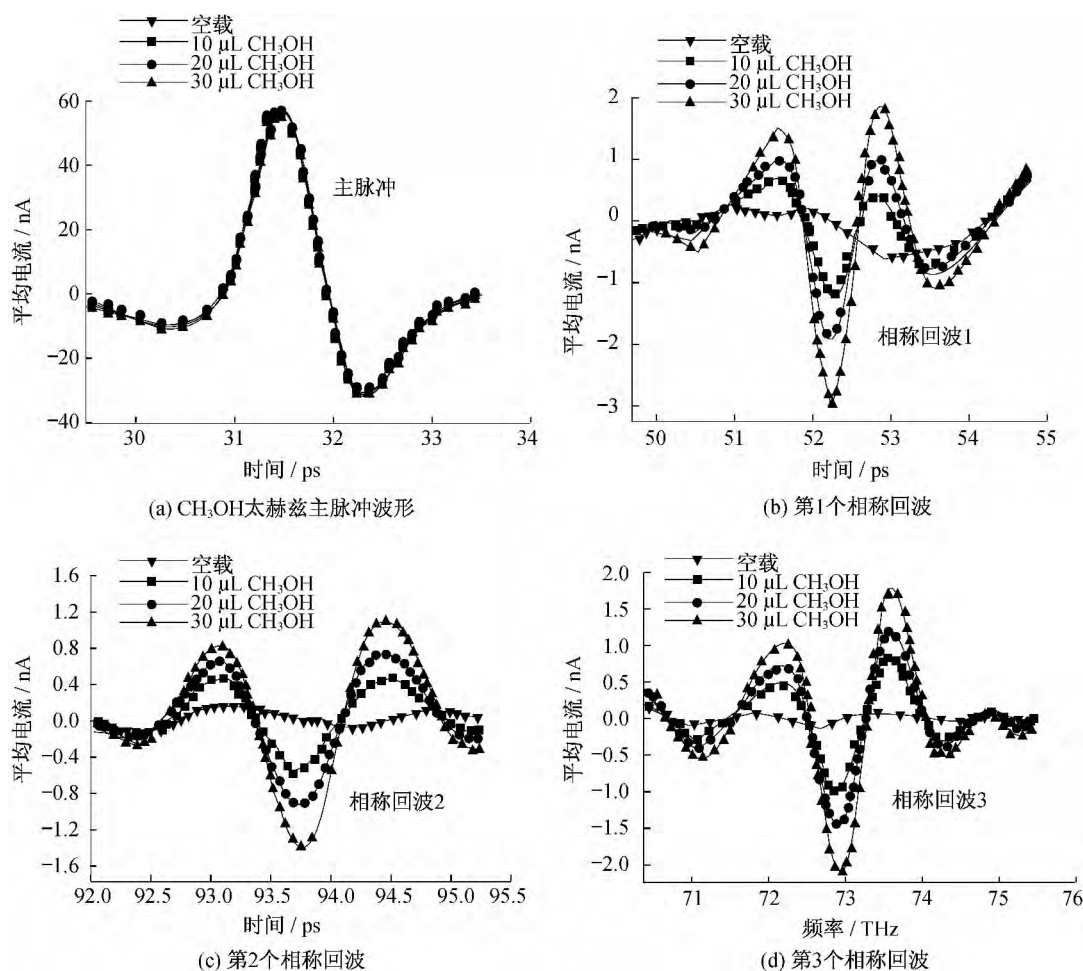


图 3 甲醇气体的太赫兹相称回波信号

Fig. 3 Terahertz commensurate echoes of CH₃OH

图 4 是对图 3 中的时域重构波形振幅的统计,图中的误差代表了波包截取的操作误差和多次试验的系统误差。3 条实线是利用函数 $y = Ae^{x/t} + B$ 对 3 个甲醇气体的太赫兹相称回波进行了拟合,可以看出甲醇气体在不同浓度下与太赫兹相互作用时其相称回波符合指数形式的能量衰减。

由朗博-比尔定律可知,一束单色光在通过一定吸收介质后,由于介质吸收了一部分光能,透射光的强度减弱。吸收介质的浓度愈大,介质的厚度愈大,则光强度的减弱愈显著,其关系为

$$A = \lg(E_r/E_s) \quad (1)$$

式中: A 为吸收系数; E_r 、 E_s 分别为参考信号功率谱与样品信号功率谱。由此公式计算出的吸收谱线如图5(a)所示。为了直观选取了4个频率的吸收峰进行表征,图5(b)中实线是用 $y=Ae^{R_0x}+B$ 进行拟合,随着气体浓度的升高吸收峰的强度逐渐增加,其他吸收峰均符合这一特征。

经过统计,甲醇气体吸收谱线的平均间隔为48 GHz,经数据分析发现这一频域间隔与时域间隔符合关系 $\Delta t^{-1} \propto \Delta \nu$,从而进一步解释了太赫兹脉冲激发甲醇分子跃迁,转动谱线直接反映了跃迁能级的变化,相对应的这种跃迁能级变化造成了太赫兹时域脉冲在甲醇系列气体中传播时发生自由感应衰变的现象。在频域上所有的间隔不全相等,相较于对称结构的分子如CO, HCl等具有等间隔转动谱线,非对称结构的极性分子由于刚性转轴周围原子空间质量分布的不均匀,会在转动振动时出现重心偏移,同时受到离心畸变以及多普勒展宽的影响也导致吸收谱线成非线性分布。

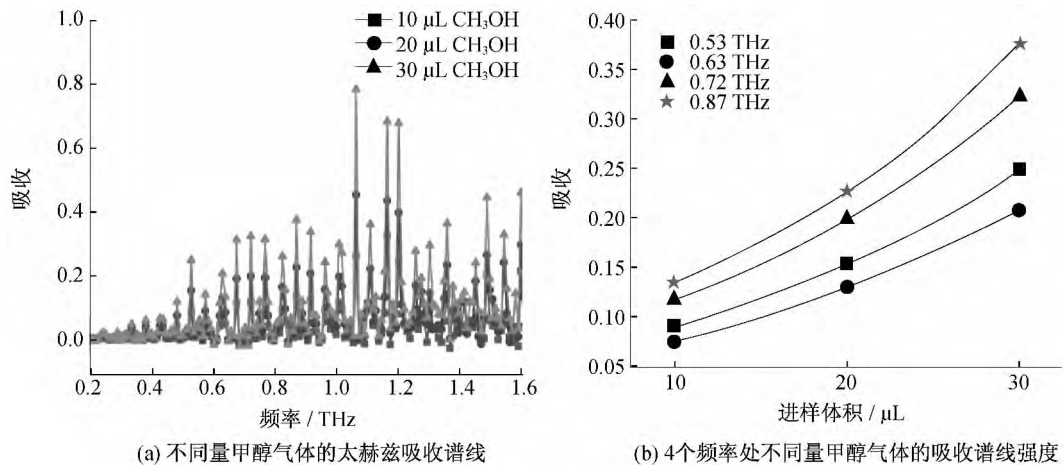


图 5 甲醇的吸收谱线以及拟合结果
Fig. 5 Absorbance of methanol gas in different density as well as the fitting results

3 结 论

利用太赫兹时域光谱技术测试了气态下甲醇在太赫兹波段的时域波形,观测到了一系列的相称回波,并利用吸收谱、分子结构以及分子动力学理论进行了解释。由于甲醇分子的非对称结构导致转动谱线大致相隔一个固定的值,但每条谱线的间隔略有差异。由于离心畸变,多普勒展宽以及色散的影响导致在时域脉冲激励后呈现出相称回波之间幅度逐渐递减,波包长度逐渐增加,能量逐渐耗散的现象。本文对利用太赫兹时域光谱技术进行气体检测、识别具有参考价值。

参考文献:

[1] BORDEN A, BARKER E F. The infra-red absorption spectrum of methyl alcohol[J]. The Journal of Chemical Physics, 1938, 6(9):

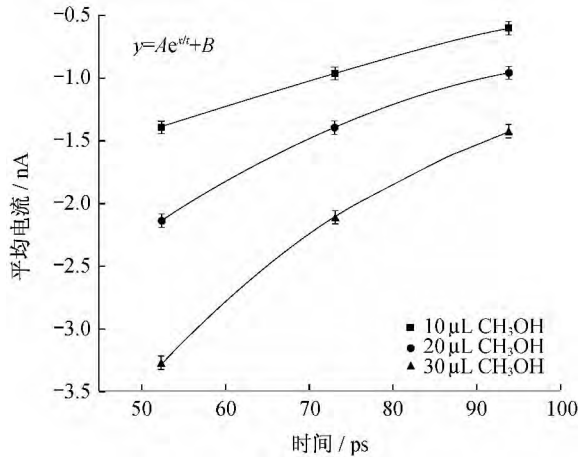


图 4 CH₃OH 相称回波幅值变化
Fig. 4 Variation of the commensurate echoes of CH₃OH

- 553-563.
- [2] KOEHLER J S, DENNISON D M. Hindered rotation in methyl alcohol[J]. *Physical Review*, 1940, 57(11):1006-1021.
- [3] MORUZZI G, WINNEWISSER B P, WINNEWISSER M B, et al. Microwave, infrared, and laser transitions of methanol atlas of assigned lines from 0 to 1258 cm^{-1} [M]. CRC Press, 1995.
- [4] 陈麟, 高春梅, 徐嘉明, 等. 铝质亚波长圆孔阵列与牛眼结构的太赫兹波传输特性[J]. *光学仪器*, 2013, 35(6):1-6.
- [5] 彭滢, 周云燕, 陈麟. 太赫兹波的古依相移研究[J]. *光学仪器*, 2014, 36(6):489-491.
- [6] 苏云云. 液态一元醇的太赫兹时域光谱研究[J]. *光学仪器*, 2014, 36(6):499-503.
- [7] ABRAGAM A. The principles of nuclear magnetism[M]. Oxford: Oxford University Press, 1963.
- [8] GARSIDE B. Optical resonance and two-level atoms[J]. *Optica Acta: International Journal of optics*, 1975, 22(12):1041-1042.
- [9] HARDE H, KEIDING S, GRISCHKOWSKY D. THz commensurate echoes: periodic rephasing of molecular transitions in free-induction decay[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66(14):1834-1837.
- [10] MITTLEMAN D M, JACOBSEN R H, NEELAMANI R, et al. Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1998, 67(3):379-390.
- [11] YU B L, YANG Y, ZENG F, et al. Direct observation of coherent rotational excitation, dephasing and depopulation of methanol and its isotopes using THz pulse radiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(10):101108.

(编辑:刘铁英)

~~~~~  
(上接第 444 页)

激光共焦扫描显微镜系统图像质量的方法。在此基础上完成了软件的开发工作。若纳米位移台造成的机械抖动能够解决,同时采用盲去卷积的方法,还能进一步提高图像的质量。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 于彦华,邢达. 激光共焦扫描显微镜及其在生物学中的应用[J]. *激光杂志*, 1990, 20(6):35-38.
- [ 2 ] 刘芳,彭润玲,陈家壁,等. 基于 AVR 单片机的双液体变焦透镜驱动系统[J]. *光学仪器*, 2009, 31(5):62-66.
- [ 3 ] 薛春燕,朱婷,夏元,等. 激光共焦显微镜与组织病理学对翼状胬肉组织中微血管密度研究的比较[J]. *中华实验眼科杂志*, 2012, 30(1):46-49.
- [ 4 ] 方园,梁高飞,朱光明,等. 共焦激光扫描显微镜及其在钢铁相变原位观察中的应用[J]. *宝钢技术*, 2006(6):64-69.
- [ 5 ] STREIBL N. Three-dimensional imaging by a microscope[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1985, 2(2):121-127.
- [ 6 ] GE H Y, WANG B H, REN Q S. Influence of detector on resolution in confocal imaging system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, 35(4):587-590.
- [ 7 ] 曾毅波,蒋书森,黄彩虹,等. 激光共焦扫描显微镜在微机系统中的应用[J]. *光学精密工程*, 2008, 16(7):1241-1246.
- [ 8 ] 刘步荣,迟泽英,赵琦. 光纤激光共焦扫描显微镜平面扫描畸变校正之分析[J]. *光电子技术与信息*, 2004, 17(2):51-54.
- [ 9 ] 孟广政,张志三,聂玉昕. 共焦扫描激光显微镜[J]. *光谱学与光谱分析*, 1995, 15(1):105-108.
- [ 10 ] WILSON T, CARLINI A R. Size of the detector in confocal imaging system[J]. *Optics Letters*, 1987, 12(4):227-229.
- [ 11 ] 贾花萍. 盲去卷积算法在图像恢复中的应用研究[J]. *信息技术*, 2011(5):38-39.