

和田玉的太赫兹光谱研究

买买提明·艾尼瓦尔^{1,2}, 熊伟¹, 郭雪娇¹, 沈京玲^{1*}

1. 首都师范大学物理系, 北京 100048

2. 新疆和田师范专科学校物理系, 新疆 和田 848000

摘要 用太赫兹时域光谱(THz TDS)技术研究材料的光学性质是太赫兹应用领域的一个研究热点, 国内已经在毒品、爆炸物的无损检测, 有机物大分子的识别方面取得了大量成果。文章结合 THz TDS 技术的特点及其在物质成分识别方面的应用, 测得三种和田玉(羊脂白玉, 青花玉, 青玉)在 0.2~2.6 THz 的吸收系数和折射率曲线, 不同种类的和田玉吸收系数差别很大, 折射率在 0.2~2.6 THz 波段为 2.4~2.7。实验结果初步说明, 通过太赫兹波段的吸收谱和折射率的特征差异与种类之间的关系判断和田玉的种类是可行的, 为无损和田玉种类鉴别提供一种新型的方法。

关键词 太赫兹时域光谱技术; 和田玉; 吸收系数; 折射率

中图分类号: O433.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)10-2597-04

引言

太赫兹(terahertz, THz)波(或称 THz 辐射、T 射线、亚毫米波、远红外, 通常简称为 THz)通常指的是频率在 0.1~10 THz (波长在 3 mm~30 μm) 范围内的电磁辐射(1 THz = 10^{12} Hz)。从频率上看, 该波段位于毫米波和红外线之间, 属于远红外波段。太赫兹技术经过十几年的发展, 给通信(宽带通信)、雷达、电子对抗、电磁武器、天文学、医学成像、无损检测、安全检查(生化物的检查)等领域带来了深远的影响^[1-10]。太赫兹时域光谱(THz TDS)技术研究材料的光学性质是太赫兹应用领域的一个研究热点, 国内已经在毒品、爆炸物的无损检测, 有机物大分子的识别方面取得了大量成果^[7-9]。

和田玉驰名中外, 亦被称为中国玉, 中国软玉。和田玉的主要矿物组成是透闪石阳起石系列矿物, 粒度通常小于 50 μm , 硬度 6.5~6.8^[10], 和田玉通常以表观质地和颜色区分为羊脂玉、白玉, 青白玉, 青玉, 碧玉, 墨玉, 黄玉, 糖玉等。国内普遍利用质子激发 X 射线荧光(PIXE)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及激光拉曼光谱(LRS)技术对软玉样品进行岩石矿物学特征分析。从成分组成和微观结构方面比较各地软玉的不同特征, 研究和田玉的分类^[10-13]。虽然不同类型和田玉的主要化学成分和矿物组成相

近, 但其颜色和质地却有很大的不同, 当然也极大地影响了其商业价值和观赏品质。

本文利用太赫兹时域光谱技术, 分别对和田羊脂白玉、和田青花玉、和田青玉进行了系统的观测和分析, 3 种和田玉在 0.2~2.6 THz 波段的吸收系数、折射率的差别可能是由不同种类和田玉中透闪石的含量、杂质的种类和含量, 玉石结晶程度和粒度变化的差异造成。实验结果初步说明, 太赫兹时域光谱技术在玉石种类的鉴别方面有巨大的研究意义和实际价值。

1 实验系统及数据处理

THz TDS 测量系统装置如图 1 所示, 激光器为光谱物理公司生产的 MaiTai, 它的中心波长是 800 nm, 重复频率是 82 MHz, 脉宽为 100 fs。飞秒激光经过分束镜(PBS)后分成两束光: 将透射光作为泵浦光, 经过时间延迟系统后, 入射到发射极 InAs 晶体上产生 THz 波, 其依次经过抛物面镜 PM1~PM4, 最后聚焦到探测晶体 ZnTe 上; 探测光经过一系列平面反射镜 M7~M12 和检偏器 P 后, 由硅片(Si)反射到 ZnTe 晶体上。根据光电效应原理, THz 波会调制 ZnTe 晶体的折射率椭球, 探测光经过该晶体时, 偏振态会发生相应的改变, 通过偏振检测并扫描激发和探测脉冲的相对时间延迟, 即可得到 THz 的时域波形。

收稿日期: 2009-12-20, 修订日期: 2010-03-30

基金项目: 北京市教委项目(KM200910028005), 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2007CB310408, 2006CB302901)和新疆和田师范专科学校交际课题(1076509065)资助

作者简介: 沈京玲, 女, 1957 年生, 首都师范大学物理系教授 * 通讯联系人 e-mail: sjlphy@mail.cnu.edu.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

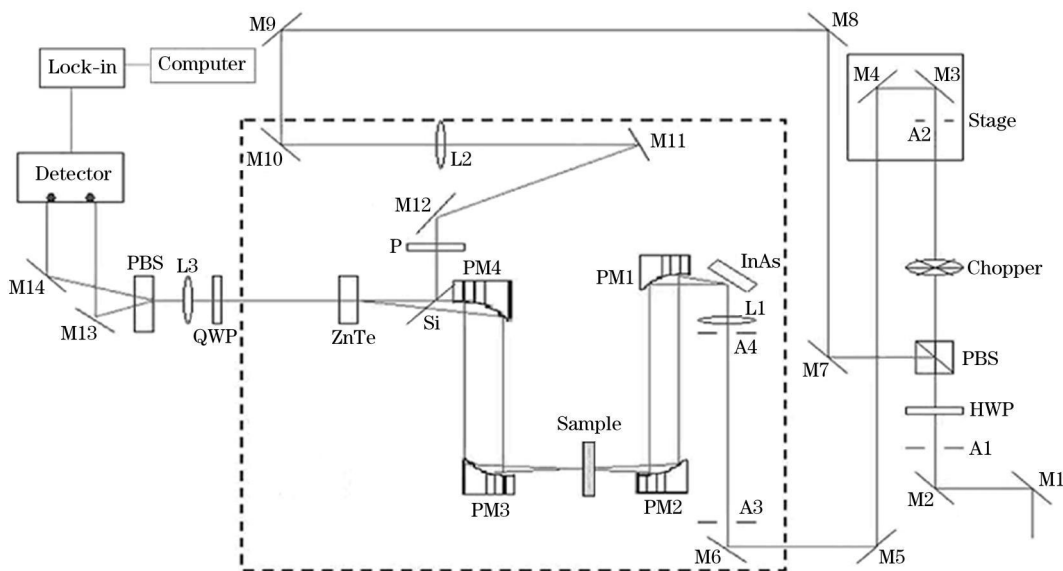


Fig 1 Schematic diagram of THz TDS system

系统的动态范围为 2 000: 1, 频谱的分辨率约为 40 GHz。为了避免空气中水蒸汽的影响, 将图中的虚线框密封并充入高纯氮气, 箱内相对湿度保持在 3.8% 左右, 实验温度为 $(293 \pm 0.5) \text{ K}$ 。

实验时样品置于 PM2 焦点处的样品架上, 当 THz 通过样品时便会携带样品的信息, 通过数据处理就可以将相关信息提取出来。

数据处理采用 Dorney 和 Duvillaret 等^[14-16] 提出的 THz 时域光谱技术提取材料光学常数的模型。

复折射率 $\tilde{n} = n + i\kappa$ 可描述样品的宏观光学性质。其中, n 为实折射率, 描述样品的色散特性。 κ 为消光系数, 描述样品的吸收特性。消光系数与吸收系数之间的关系为

$$a = 2\kappa/c \quad (1)$$

当利用 THz 时域光谱技术测量物质的光谱时, 首先获得通过自由空间或者通过参考样品的 THz 脉冲的时域波形, 即参考波形。然后测量 THz 脉冲经过(透过或者反射)样品之后的时域波形, 即信号波形。分别对参考波形和信号波形进行傅立叶变换得到参考频谱 $R(\omega)e^{-j\phi_R(\omega)}$ 和 $S(\omega)e^{-j\phi_S(\omega)}$ 信号频谱。在真空近似即真空中样品前后介质折射率均为 1 和弱吸收近似即 $n \gg \kappa$ 的情况下, 通过信号频谱与参考频谱的比较计算

$$\frac{S(\omega)}{R(\omega)} = T(\omega) \cdot e^{-j\phi(\omega)} \quad (2)$$

得到 $T(\omega)$ 和 $\phi(\omega)$; 之后, 再根据

$$n(\omega) = 1 + \phi(\omega) \cdot \frac{c}{\omega d} \quad (3)$$

$$a(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n(\omega)}{T(\omega) \cdot (1 + n(\omega))^2} \right] \quad (4)$$

$$\kappa(\omega) = \ln \left[\frac{4n(\omega)}{T(\omega) \cdot (1 + n(\omega))^2} \right] \cdot \frac{c}{\omega d} \quad (5)$$

计算出样品在 THz 波段中的折射率、吸收系数和消光系数。其中, n 是样品的折射率, κ 是样品的吸收系数, d 是样品的

厚度, c 是真空中光速, ω 为圆频率。

2 样品介绍及结果分析

和田玉由透闪石 $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 微粒矿物集合体组成, 主要为致密块状构造, 质地细腻。主要结构为毛毡状变晶结构, 其次为放射状变晶结构和纤维状柱状变晶结构。毛毡状变晶结构是和田玉最重要的一种结构, 透闪石的颗粒非常细小, 粒度比较均匀, 显微纤维透闪石均匀地无定向密集分布, 好像绒毛相互交织而成的毡毯一样是和田玉的重要特征; 放射状变晶结构是柱状透闪石局部定向排列, 一端收敛, 一端发散, 具波状消光现象; 纤维状柱状变晶结构是透闪石成纤维状或柱状, 颗粒长度小于 0.1 mm 呈不定向排列^[11]。

如图 2 所示, (a) 为 1 号羊脂白玉, 色白如脂, 质地极纯净, 玉质最好; (b) 为 2 号青花玉, 由白玉被石墨矿物沁入而成; (c) 为 3 号青玉, 呈淡绿至暗绿色。所有样品表面光滑, 厚度约为 1 mm, 均产自新疆和田地区。

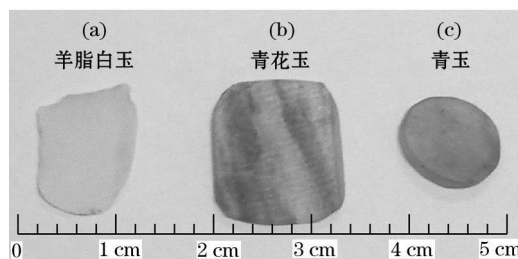


Fig 2 Picture of samples

(a): sample 1 (0.94 mm); (b): sample 2 (0.90 mm);
(c): sample 3 (1.28 mm)

实验时, 3 种和田玉样品置于图 1 中 PM2 焦点处的样品

架上, 当 THz 通过样品时便会携带样品的信息, 通过数据处理就将在 0.2~2.6 THz 的吸收谱信息提取出来。

图 3 为和田玉的吸收谱, 可以看出, 这些表现上相差很大的和田玉, 在 0.2~2.6 THz 范围内吸收曲线也有很大的

差异。羊脂白玉的吸收谱, 吸收曲线比较平滑, 在 1.28 THz 有不明显的吸收峰。青花玉的吸收谱, 无明显吸收峰。青玉吸收谱, 在 0.91 和 1.85 THz 出有明显吸收峰。

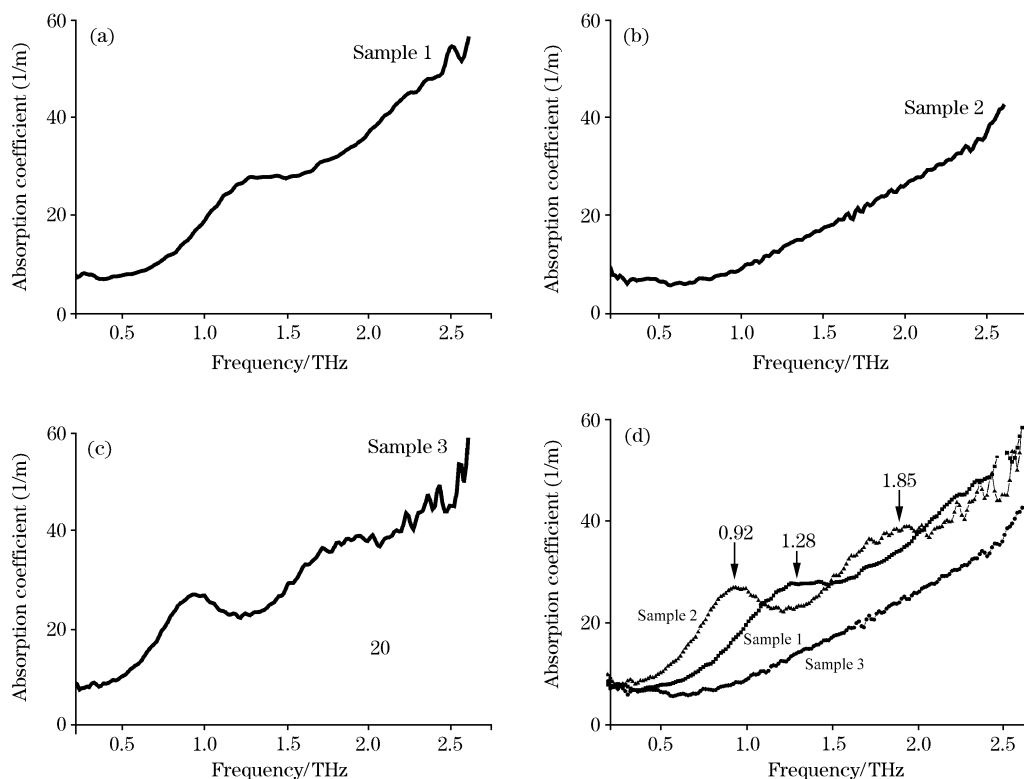


Fig 3 Terahertz absorption coefficient

(a): Sample 1; (b): Sample 2; (c): Sample 3; (d): Absorption coefficient comparison of 3 samples

羊脂白玉中透闪石含量达 99% 以上, 其化学成分近似于透闪石的理论值 $[Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2]$, 晶体微细, 晶形完好, 呈交织结构或毡状结构, 无杂质矿物^[12]。在 1.28 THz 处有不太明显的吸收峰, 推断是透闪石的吸收峰, 也有可能是由于晶格振动共同引起, 我们将继续进行这方面的研究。青花玉是白玉中沁入石墨形成, 在 0.2~2.6 THz 波段没有发现明显吸收峰。羊脂白玉和青花玉吸收曲线相似, 几乎平行, 是由于其主要成分比较接近, 青花玉中石墨含量极低的原因; 吸收强度有很大区别, 推断是由于晶体颗粒大小不一样, 结构上的差异和晶格振动造成。

青玉中透闪石含量为 95% 左右, 此外尚含少量杂质矿物, 其中主要是 Al_2O_3 和 FeO 。吸收曲线中的吸收峰推断是由这两种杂质引起, 这个结论还需要 Al_2O_3 和 FeO 在 THz 波段的吸收谱来验证。如果已知玉石中的各个组成成分的吸收谱, 那么就可以计算出各成分的百分比含量^[9], 其中 FeO 的含量是判断透闪石和阳起石的一个重要依据。青玉虽然质地相对较纯, 但结晶较粗, 晶形不完整, 略具定向组织结构。透闪石的结晶程度和结晶粒度为微米量级, 与波长为 3 mm ~ 30 μm 的 THz 波作用的影响不可忽略, 粒度分布和结晶度对 THz 波谱的影响解释尚有待于进一步的详细研究。

总之, 吸收系数的差别是由不同种类和田玉的成分组成和微观结构的不同特征造成。实验结果初步说明用 THz 吸收谱判断和田玉的种类是可行的。

图 4 为折射率曲线, 3 种玉石的折射率在 2.4~2.7 之间, 这是透闪石类在 THz 波段的折射率。折射率的也可以作为鉴别 3 种玉石的种类的依据。

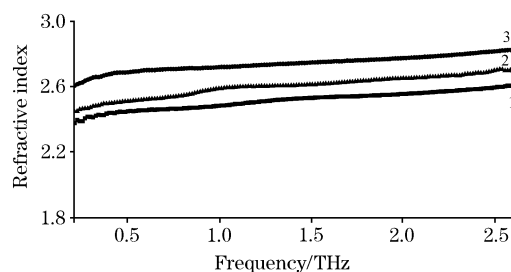


Fig 4 Terahertz refractive index of 3 samples

1: Sample 1; 2: Sample 2; 3: Sample 3

THz 波段的吸收谱和折射率也可以鉴别玉石和假冒玉石的其他物质。市场上经常用石英石, 乳化玻璃, 彩色玻璃来假冒玉石, 这些物质的吸收特性和折射率与玉石有很大的

差异,由此可见,THz TDS 技术在玉石鉴别领域有巨大的潜力,具有很高的实际价值。

3 结 论

本文利用 THz 时域光谱技术,分别对和田地区所产的羊脂白玉、青花玉、青玉进行了系统的观测和分析,三种和田玉在 0.2~2.6 THz 波段的吸收系数、折射率曲线的差别

推断是由不同种类和田玉中透闪石的含量、杂质的种类和含量造成,也与玉石结晶程度、粒度变化、晶格振动等因素有关。实验结果初步说明用 THz 波段的吸收系数和折射率判断和田玉的种类以及真假和田玉的鉴别是可行的。我们将继续研究含透闪石成分比较高的高品质和和田羊脂白玉和一般的杂质矿物的吸收特性,以及玉石在 THz 波段的折射率,为和田玉种类的无损鉴别提供一种新型的方法。

参 考 文 献

- [1] Wu Q, Zhang X C. Optics & Quantum Electronics, 1996, 28: 945.
- [2] Markelz A G, Roitberg A, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 320: 42.
- [3] Takeshi Nagashima, Masanori Hanyo. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 3917.
- [4] Nagel M, Bolivar P Haring, Brucherseifer M, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 154.
- [5] Fischer B M, Walther M, Uhd P Jepsen. Phys. Med. Biol., 2002, 47: 3807.
- [6] Federici John F, Schulkin Brian, Huang Feng, et al. Semicond. Sci. Technol., 2005, 20: S266.
- [7] Liang Meiyang, Shen Jingling, Wang Guangqin. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41: 135306.
- [8] XIONG Wei, SHEN Jingling, PAN Rui, et al. Proc. SPIE, 2009, 7385I: 7385I.
- [9] Sun Jinhai, Shen Jingling, Liang Laishun, et al. Chin. Phys. Lett., 2005, 22(12): 3176.
- [10] CUI Werruan, YANG Furxu(崔文元, 杨富绪). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2009, 29(7): 1729.
- [11] YANG Zhuren, WANG Shiyuan(杨主恩, 王士元). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2008, 28(10): 2237.
- [12] CHEN Kexiao and CHEN Zhenyu(陈可樵, 陈振宇). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2007, 27(9): 1792.
- [13] FU Xirong, GAN Furxi, MA Bo, et al(伏修锋, 干福熹, 马 波, 等) Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2002, 21: 1197.
- [14] Duvillaret Lionel, Garet Frederic, Coutaz Jean Louis. IEEE J. Selected Topic in Quantum Electronics, 1996, 2: 793.
- [15] Duvillaret Lionel, Garet Frederic, Coutaz Jean Louis. Appl. Opt., 1998, 38: 409.
- [16] Dorney Timothy D, Baraniuk Richard G, Mittleman Daniel M. J. Opt. Soc. Am. A, 2001, 18: 1562.

Study on Terahertz Spectroscopy of Hotan Jade

Maimaitiming^{1,2}, Ainiwaer^{1,2}, XIONG Wei¹, GUO Xuejiao¹, SHEN Jingling^{1*}

1. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

2. Department of Physics, Hotan Teachers College, Hotan 848000, China

Abstract Terahertz time domain spectroscopy (THz TDS) technique has a wide range of applications including illicit drugs and explosive detection, and organic molecules recognition. In the present paper, the spectral features of three kinds of Hotan jade were studied experimentally by THz TDS technique and the characteristic absorption spectra and refractive index were obtained in the range of 0.2 to 2.6 THz. The experimental results show that different samples have different absorption characters, and the refractive index is 2.4~2.7 in the range of 0.2~2.6 THz. The results indicate that it is feasible to apply THz TDS technique to identification of Hotan jade, which provides a new approach to the nondestructive examination of Hotan jade.

Keywords Terahertz time domain spectroscopy; Hotan jade; Absorption spectra; Refractive index

(Received Dec. 20, 2009; accepted Mar. 30, 2010)

* Corresponding author