基于 Mueller 矩阵的糖溶液旋光度测量

杜延霞 王春华 张启文

(上海大学特种光纤与光接入网重点实验室 通信与信息工程学院 上海 200072)

摘 要:提出了基于 Mueller 矩阵的糖溶液旋光度测量方法。搭建了一个可旋转光纤波片的全光纤测量系统,此系统利用双锥形光纤对糖溶液旋光性进行探测。建立系统方程,利用最小二乘优化估计的方法求取待测溶液的 Mueller 矩阵;对 Mueller 矩阵进行极分解运算得到糖溶液的旋光度。实验测量了不同浓度的葡萄糖溶液和蔗糖溶液的旋光度,实验结果表明:此光纤系统可以很好地测量糖溶液的旋光度,而且随着葡萄糖和蔗糖溶液浓度的增加,旋光度呈负向线性增加,为后续通过旋光度测量糖溶液浓度提供了支持。与传统的测量方法相比,具有操作简单,可实现远程测量的优点。

关键词:测量;旋光度;Mueller矩阵;光纤;糖溶液

中图分类号: TP2 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 510.1050

Measurement of the optical rotation angle based on Mueller matrix

Du Yanxia Wang Chunhua Zhang Qiwen

(Lab of Specialty Fiber and Broadband Access network, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to measure the optical rotation angle of glucose solution and sucrose solution, a rotating wave-plate polarimeter is established. The polarimeter is full fiber system and uses the fiber taper to probe the optical rotation of liquid. First, through the establishment of system equations, squares optimization is used to estimate the Mueller matrix of the solution under test, and then, using the Mueller matrix decomposition to calculate the optical rotation angle of the sugar solution. Then, the optical rotation angles of glucose and sucrose solution at different concentration are measured by the experiment system. Results show that optical rotation angle linear increase with the increase of concentration of glucose and sucrose solution. Compared to the traditional measurement of optical rotation angle, the systematic polarization alignment is not necessary in our system. Consequently, the experimental operation is simple, and then the features make the system quite remote and feasible. It can satisfy the system requirements of higher precision.

Keywords: measurement; optical rotation angle; Mueller matrix; optical fiber; glucose solution

1 引 言

研究发现,当线偏振光通过某些物质时,偏振面会发生旋转,这种现象称为旋光特性(或圆双折射)。能产生这种旋光特性的物质称为旋光物质,如葡萄糖、蔗糖、果糖、石英等,偏振面旋转的角度称为旋光度。

随着纳米技术的发展和应用,旋光特性测量在工业、食品、石油、化工、医学等方面有着更加广泛且重要的应用^[1-6],如葡萄糖浓度的光学传感器^[7-8]、纳米光栅上的手性探测、血糖浓度的检测等,因此旋光度的测量变得越来越重要。糖类化合物是由碳、氢、氧3种元素组成的有机化合物,广泛存在于自然界中,并且是人类和动物生命活动必须

的物质,所以对这类物质的研究有着重要的意义和广阔的 应用前景。

通过对糖溶液旋光度的测量,分析其旋光效应,可以进 一步了解它的分子结构和理化性质,可以用于检测食品的 质量和血糖的浓度。目前糖溶液旋光度的测量有很多种方 法,然而迄今为止大多数的测量都是基于空间光学系统,如 Castiglioni 等人^[9]和 Han 等人^[10]利用光电探测器探测光 强的变化求取旋光度,Lin 等人^[11]、Penzkofer 等人^[12]、 Takahashi 等人^[13]和 Friese 等人^[14]利用空间光偏振法进行 测量,这些基于空间光学系统的方法需要进行空间系统准 直,不可随意移动空间光学器件,缺少了灵活性,不能实现 远程测量。 为了克服上述缺点,结合对偏振^[15-17]和 Mueller 矩阵 的研究,本文提出了一种基于系统估值理论的全光纤系统, 采用具有良好适配性的可旋转光纤波片,利用双锥形光纤 对糖溶液的 Mueller 矩阵进行探测,该系统具有结构简单、 耐腐蚀性强的优点。理论上,依据偏振传输矩阵理论,建立 系统方程,用估值优化算法求解待测 Mueller 矩阵,通过对 测得的糖溶液 Mueller 矩阵进行极分解,可以求得糖溶液 的旋光度,从而实现对糖溶液旋光度的测量。最后利用实验 系统分别测量了 0.2 g/10 mL、0.4 g/10 mL、0.6 g/10 mL 0.8 g/10 mL、1.0 g/10 mL 的 D-葡萄糖溶液和蔗糖溶液的 旋光度。

2 原 理

实验系统方案如图 1 所示:从光源发出的光进入偏振 发生器(PSG),PSG 产生至少 4 个输入偏振态序列,透射光 经过一段尾纤后,进入可旋转的光纤波片 WP1,通过锥形 光纤探测液体的旋光信息后,最后由 PSA 检测输出光偏振 态序列。



图1 实验系统

2.1 Mueller 矩阵测量

在测量过程中,可以把 PSG 和 WP1 之间的光纤视为 引导光纤。设待测溶液的米勒矩阵 M,为:

$$\boldsymbol{M}_{s} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix}$$
(1)

测量步骤为:首先将 WP1 置于初始方位角(设为 0°), 在输入偏振态序列记为 $S_{in} = [S_{in}^1, S_{in}^2, \dots, S_{in}^n]$ 时,其中 S_{in}^i 表示序列中第 i 个输入偏振态的斯托克斯矢量,测量对应 的输出偏振态序列 $S_0 = [S_0^1, S_0^2, \dots, S_0^n]$,然后将 WP1 分别 旋转 θ_1 和 θ_2 角度,测量相应的输出偏振态序列 $S_{1,2}$ 。依据 偏振传输矩阵理论,建立如下方程:

$$\begin{cases} \boldsymbol{M}_{s}\boldsymbol{M}_{wp1}^{q}\boldsymbol{M}_{1}\boldsymbol{S}_{in} = \boldsymbol{S}_{0} \\ \boldsymbol{M}_{s}\boldsymbol{M}_{wp1}^{q}\boldsymbol{M}_{1}\boldsymbol{S}_{in} = \boldsymbol{S}_{1} \\ \boldsymbol{M}_{s}\boldsymbol{M}_{wn1}^{q}\boldsymbol{M}_{1}\boldsymbol{S}_{in} = \boldsymbol{S}_{2} \end{cases}$$
(2)

式中: M_{wpl}^{0} 、 M_{wpl}^{q} 和 M_{wpl}^{q} 分别代表 WP1 在初始位置、角度 θ_{1} 和 θ_{2} 时的米勒矩阵, M_{s} 为待测的米勒矩阵, M_{1} 为光纤 波片前的引导光纤的米勒矩阵。 S_{in} 为 M_{1} 之前的由 PSG 产 生的输入偏振态序列。通过产生合适的输入偏振态,式 (2)可以变换为:

 $\boldsymbol{M}_{s}\boldsymbol{B}_{1}\boldsymbol{M}_{s}^{-1} = \boldsymbol{A}_{1}$ $\boldsymbol{M}_{s}\boldsymbol{B}_{2}\boldsymbol{M}_{s}^{-1} = \boldsymbol{A}_{2}$ (3)

式中: $B_{1,2} = M_{wpl}^{1,2}M_{wpl}^{-1}$ 为偏振调制量, $A_{1,2} = S_{1,2}S_0^{T}(S_0S_0^{T})^{-1}$ 由输出端 PSA 的偏振态(SOP)测量值决定。由于测试系统的构成和测试步骤,可知基本系统方程(2)为过确定方程,利用最小二乘优化的算法^[18],可以求得

式(3)的唯一解,待测米勒矩阵满足:

$$\boldsymbol{M}_{\mathrm{s}}^{*} = \arg\min_{\boldsymbol{M}\in\boldsymbol{R}^{\mathrm{bulk}}} \left(\sum_{i=1}^{2} \|\boldsymbol{M}_{\mathrm{s}}\boldsymbol{B}_{i}\boldsymbol{M}_{\mathrm{s}}^{-1} - \boldsymbol{A}_{i}\|_{2}^{2} \right)$$
(4)

2.2 旋光参数

利用最小二乘估计优化算法获得米勒矩阵以后,采用 极分解法提取出样品的旋光度信息。根据 Lu-Chipman 提 出的米勒矩阵的分解方法,样品的米勒矩阵可以表示为退 偏效应矩阵 M_{Δ} 、双折射效应矩阵 M_{R} 、偏振衰减效应矩阵 M_{D} 三个矩阵的乘积:

$$\boldsymbol{M}_{\mathrm{S}} = \boldsymbol{M}_{\Delta} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{D}}$$

$$\boldsymbol{\Xi} = \boldsymbol{\Pi}_{\Delta} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}}$$

$$\boldsymbol{\Pi}_{\mathrm{R}} = \boldsymbol{\Pi}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}} \boldsymbol{M}_{\mathrm{R}}$$

基于以上分解,由 $M_{\rm R}$ 可得到:

$$R = \arccos\left[\frac{\operatorname{tr}(\boldsymbol{M}_{\mathrm{R}})}{2} - 1\right] \tag{6}$$

式中:R表示圆双折射和线双折射综合起来的总双折射。 R可以进一步分解成线双折射R_L和圆双折射R_C,得:

$$R = \arccos\{2\cos^2(R_{\rm C})\cos^2(\frac{R_{\rm L}}{2}) - 1\}$$

$$\tag{7}$$

因此,从R中反求出 R_c :

$$R_{\rm C} = \arctan\left\{\frac{M_{\rm R(3,2)} - M_{\rm R(2,3)}}{M_{\rm R(2,2)} - M_{\rm R(3,3)}}\right\}$$
(8)

 $M_R(i,j)$ 是 M_R 矩阵的元素, R_c 是旋光度, 由式(8)可以看到 R_c 不是直接测试量, 而是通过被测的米勒矩阵数值计算得到。

3 实验方法和步骤

根据上述的理论,建立了测量旋光度的实验系统如图 1所示,起偏器把光源发出的光转化为线偏振光,通过可旋 转的光纤波片后,进入到浸在溶液中的锥形光纤,探测到 溶液的特性后,最后由偏振态分析仪测量输出偏振态。如 图 1 所示,光源选用多通道波长可调谐激光器(Santac 2000), PSG 由 1 个线性起偏器(LPNIR050-MP, Throlabs)和 2 个主轴 45°夹角对准的级联 LC(Throlabs LCR-1-IR1)构成, PSA 采用商用的偏振态分析仪(Santac PAM-10)。

实验中使用了一个可旋转的光纤波片(λ/4 波片),因 其对全光纤系统有更好的适配性,可以减少前后尾纤带 来的影响。同时提出了自校准方案用来减少光纤波片带 来的双折射的影响,实时测量光纤波片的延迟。在实验 过程中,设置光纤波片的初始位置为 0°,为了使旋转误差 最小,选取的 2 个旋转角度为 60°、90°。测量旋光度的方 法:把溶液放入培养皿中,旋转光纤波片至初始位置,输 入偏振态序列通过系统后,在接收端测量输出端偏振态 序列;然后旋转光纤波片至 60°、90°,分别测量输出端偏 振态。

4 实验结果

由于葡萄糖溶液有变旋光现象,提前 12h 把糖溶液配 置好,确保测量其旋光度时溶液稳定。把待测溶液为水时 测量的旋转角度记为零点,选取浓度为 0.2 g/10 mL、 0.4 g/10 mL、0.6 g/10 mL、0.8 g/10 mL、1.0 g/10 mL 的 D-葡萄糖溶液分别测量其旋光度,图 2 为旋光度随葡萄糖 溶液浓度变化的曲线。由图 2 可见,旋光度随着浓度的增 加负向增加,而且呈现线性变化,葡萄糖溶液浓度变化在 1.0 g/10 mL时,旋光度变化 4.5°左右。



图 2 葡萄糖溶液的旋光度随浓度的变化

选取浓度为 0.2 g/10 mL、0.4 g/10 mL、0.6 g/10 mL、 0.8 g/10 mL、1.0 g/10 mL的蔗糖溶液,测量其旋光度,可 以得到旋光度随蔗糖溶液浓度变化的拟合曲线如图 3 所 示,由于蔗糖和葡萄糖都属于右旋物质,所以随着浓度的 增加,旋光度也呈线性增加。在蔗糖溶液为 1.0 g/10 mL 时,旋光度变化 3.5°左右。由于糖溶液的浓度随其旋光度 呈线性变化,可以通过测量旋光度来估计糖溶液的浓度, 在医学等领域有着广阔的前景。



图 3 蔗糖溶液的旋光度随浓度的变化

4 总 结

本文改进了一种测量糖溶液旋光度的新方法,即基于 Mueller-Stokes 理论,利用可旋转光纤波片的全光纤系统。 利用锥形光纤探测液体的旋光度,与其他测量系统相比, 结构简单、制作成本低,灵活性好。本文测量了不同浓度 的葡萄糖和蔗糖溶液的旋光度,发现随着浓度的增加,旋 光度呈现线性增加。最后,本文的全光纤系统,具有远程 性和灵活性,可以用于测量糖溶液的旋光度,在实现在线 测量溶液的旋光度的方面有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] PIKULSKA A, HOPMANN K H, BLOINO J, et al. Circular dichroism and optical rotation of lactamide and 2-aminopropanol in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(17): 5136-5147.
- [2] SUN P, MA Y, LIU W, et al. Mueller matrix decomposition for determination of optical rotation of glucose molecules in turbid media [J]. Journal of Biomedical Optics, 2014, 19(4): 046015-046015.
- [3] SHIPOVSKAYA A B, FOMINA V I, RUDENKO D A, et al. Influence of physical and chemical modification on the optical rotatory dispersion and biological activity of chitosan films[J]. International Journal of Polymer Science, 2013, 2013 (40): 9714-9722.
- [4] TAKAHASHI S, TANDAECHANURAT A, IGUSA R, et al. Giant optical rotation in a threedimensional semiconductor chiral photonic crystal[J]. Optics Express, 2013, 21 (24): 29905-29913.
- [5] FRIESE D H, HÄTTIG C. Optical rotation calculations on large molecules using the approximate coupled cluster model CC2 and the resolution-of-the-

identity approximation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(13): 5942-5951.

- [6] LIPPARINI F, EGIDI F, CAPPELLI C, et al. The optical rotation of methyloxirane in aqueous solution: a never ending story[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9(4): 1880-1884.
- HE H, XU X, WU H, et al. Enzymatic plasmonic engineering of Ag/Au bimetallic nanoshells and their use for sensitive optical glucose sensing [J]. Advanced Materials, 2012, 24(13); 1736-1740.
- [8] HU Y, JIANG X, ZHANG L, et al. Construction of near-infrared photonic crystal glucose-sensing materials for ratiometric sensing of glucose in tears[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013(48): 94-99.
- [9] CASTIGLIONI E, ABBATE S, LONGHI G. Experimental methods for measuring optical rotatory dispersion: survey and outlook[J]. Chirality, 2011, 23(9): 711.
- [10] HAN Z, XU Z, CHEN L. New spectroscopic method for the determination of optical rotatory dispersion[J]. Chinese Optics Letters, 2014, 12(8): 081202.
- [11] LIN J F, WU J S, HUANG C H, et al. The application of a rotating-wave-plate stokes polarimeter for measurement of the optical rotation angle[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2011, 122(1): 14-19.
- [12] PENZKOFER A. Optical rotatory dispersion measurement of d-glucose with fixed polarizer analyzer accessory in conventional spectrophotometer [J].

Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, 2013, 3(4):234-239.

- [13] TAKAHASHI S, TANDAECHANURAT A, IGUSA R, et al. Giant optical rotation in a threedimensional semiconductor chiral photonic crystal[J]. Optics express, 2013, 21 (24): 29905-29913.
- [14] FRIESE D H, HÄTTIG C. Optical rotation calculations on large molecules using the approximate coupled cluster model CC2 and the resolution-of-theidentity approximation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(13): 5942-5951.
- [15] 王建国,杨博元,朱维兵.光强极值法检测斯密特棱镜的偏振像差[J]. 国外电子测量技术,2013,32(2):36-39.
- [16] 赵海丽, 王晓曼, 姜会林, 等. 基于液晶的激光偏振 测量系统研究[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31 (2): 416-420.
- [17] 马伟英. 基于偏振特征的水下目标检测[J]. 电子测量技术, 2014,37 (12): 90-92.
- [18] WANG C, YU Q, ZHANG S, et al. Measurement of multiple Jones-Mueller matrices for fibre systems based on system estimation[J]. Journal of Optics, 2013, 15(12): 125718.

作者简介

杜延霞,1991年出生,硕士研究生,上海大学特种光纤与光接入网重点实验室,主要研究方向为光纤传感、偏振 参数的测量。

E-mail: duyanxia@t. shu. edu. cn