

Discussion on Design and Sensitivityenhance Simulation of Terahertz Supermaterial Structure for Norfloxacin Quantitative Detection

Huo Shuainan¹ Li Bin^{1*} Bai Junpeng¹ Wang Mingwei²

1. Beijing Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing;

2. NanKai University, Tianjin

Abstract: At present, problem of antibiotic residues in livestock products has caused widespread concern and discussion in the society and is one of the important issues affecting food safety. Qualitative and quantitative detection of antibiotics by means of effective detection means is an important prerequisite for food safety. Traditional detection methods have certain deficiencies, and new detection methods with high sensitivity need to be further explored. A method for measuring the content of norfloxacin by using a novel metamaterial absorber combined with a terahertz time domain spectroscopy system is proposed in this manuscript. Firstly, the chemical bond energy and terahertz properties of norfloxacin antibiotics were analyzed. Then the theoretical model of the supermaterial absorber was studied. Based on the terahertz absorption peak of norfloxacin, based on CST Microwave studio software, The superabsorbent of single, two and three characteristic peaks of norfloxacin has an absorption rate of 90%, which achieves a theoretically better degree of simulated absorption with high sensitivity and discusses the possible effects. Subsequent

experimental verification of norfloxacin terahertz signal content provides theoretical reference.

Key words: Terahertz; Metamaterial; Absorber; Norfloxacin

Received: 2019-12-13 ; Accepted: 2020-12-23 ; Published: 2020-01-17

诺氟沙星定量检测太赫兹超材料 结构与灵敏度增强探讨

霍帅楠¹ 李 斌^{1*} 白军朋¹ 王明伟²

1. 北京农业信息技术研究中心, 北京;

2. 南开大学, 天津

邮箱: lib@nrcita.org.cn

摘 要: 当前, 畜产品中抗生素残留问题日益严重引起社会的广泛关注。借助有效检测手段进行抗生素含量定性定量检测是保障食品安全的重要前提。传统检测方法存在一定的不足, 新型高灵敏度检测手段有待深入探索。本文以诺氟沙星为检测对象, 开展了一种结合其太赫兹波段吸收特性的新型超材料结构结构设计, 并对信号模拟增强进行了初步探讨。首先, 作者分析了诺氟沙星抗生素的化学键能及太赫兹吸收特性, 然后研究了超材料结构增强理论模型, 并根据诺氟沙星的太赫兹吸收峰位置, 基于 CST Microwave Studio 软件, 设计了分别针对诺氟沙星的单峰、双峰和三个特征峰的超材料结构结构, 吸收率均达到 90%, 实现了理论上较好程度的模拟吸收, 然后对可能产生的灵敏度增强效果进

行了探讨,为后续通过实验验证进行诺氟沙星太赫兹信号含量提供了理论参考。

关键词: 太赫兹; 超材料; 结构; 诺氟沙星

收稿日期: 2019-12-13; 录用日期: 2020-12-23; 发表日期: 2020-01-17

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1 引言

我国是畜禽产品生产、加工及消费大国。由于抗生素具有防治动物肠道感染和促进畜禽生长,提高成活率和饲料转化率等作用,这直接导致了饲料中抗生素的滥用,从而造成动物源性食品大量抗生素残留,进而通过食物链进入人体,对人体和生态环境造成严重的破坏 [1] [2] [3] [4]。借助有效检测手段进行抗生素含量定性定量检测是保障食品安全的重要前提。现阶段,抗生素含量检测主要依靠传统的液相色谱-质谱法,稳定同位素分析法,核磁共振分析法等 [5] [6] [7] 方法对饲料中残留的抗生素进行检测分析,一般需要专业的技术人员操作,且耗时费力。当前,检测卡/试纸条的检测方法因其速度快,应用广泛 [8],但属于半定量检测,在判别起来,主观性比较强,准确度不够。微生物学检测方法、免疫学法等新型检测方法在检测时间、操作、方法建立和分子结构信息提供等方面存在一定不足。

近年来,基于光谱技术结合化学计量模型的检测方法具有快速、简单的优势,成为国内外学者的研究热点方向之一。其中,近外红频段在多个领域的研究应用发展较快,如农业领域 [5],化工领域 [6],质检领域 [7] 和军工领域 [8]。

太赫兹光谱 (THz) 通常是指频率在 0.1 ~ 10 THz 之间的电磁波,它处于红

外和微波之间,已有研究表明,轻分子的转动频率、大分子活性官能团的振动模式、生物大分子的谐振频率均处于该波段。Qin等[9]开展了四环素类抗生素检测,发现部分抗生素分子呈现明显的太赫兹吸收特性,当待测样品中抗生素浓度较低时,基于金属孔阵列对四环素类抗生素进行太赫兹光谱检测,通过金属孔阵列透射峰的移动来鉴别不同浓度的四环素,检测限可以达到0.1 mg/L,与在硅物质上测量四环素相比,灵敏度增强了约105倍,大大提高了检测灵敏度。由于超构材料结构具有结构薄、效率高、频带可调等优势,其在能量收集[10]、生物传感[11]、亚波长成像[12]等方面有着较多的应用研究探讨。Landy等[13]首次提出的完美超构材料结构,可在介质层内实现特定电磁波的高效吸收。近年来,国内外研究学者先后提出了多种不同参数的太赫兹超材料结构并开展了验证实验,但将待测物质的太赫兹吸收特性考虑进来并进行超材料结构设计的研究未见报道。

基于此,本研究以诺氟沙星抗生素为研究对象,在分析诺氟沙星抗生素的化学键能、太赫兹吸收特性,及超材料结构理论模型的基础上,基于CST Microwave Studio模拟软件,结合诺氟沙星特征吸收特性进行单频带、双频带和三频带超材料结构设计,然后进行相关模拟分析和信号灵敏度增强探讨,尝试探索和发展增强吸收方法,为后续实验验证提供参考。

2 诺氟沙星及吸收特性分析

2.1 诺氟沙星性质

诺氟沙星又称氟哌酸,是一种抗菌药,具有抗菌作用强、抗菌谱广等优点。如图1所示为诺氟沙星的结构式和分子模型,蓝色球代表N原子,灰色球代表C原子,红色球代表O原子,白色球代表H原子,浅绿色球代表F原子。

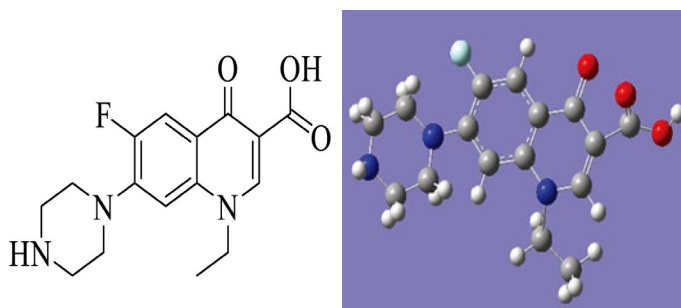


图 1 诺氟沙星的结构式和分子模型

Figure 1 Structural formula and molecular model of norfloxacin

2.2 诺氟沙星分子键能及吸收特性分析

作者首先基于密度泛函理论 (DFT) 的 B3LYP/6-3n+G (d, p) 模式进行理论水平计算并采用了 Anderson 和 Uvdaltiwi 等 [14] 提出的校正因子化 0.9679 进行了平移校正, 得到了诺氟沙星分子的模拟振动频率曲线, 然后制备纯净诺氟沙星压片, 经实际测试得到诺氟沙星的太赫兹波段指纹特征曲线 (诺氟沙星在太赫兹波段呈现三个特征吸收峰分别为 0.944、1.206 和 1.65 THz), 如图 2 所示。

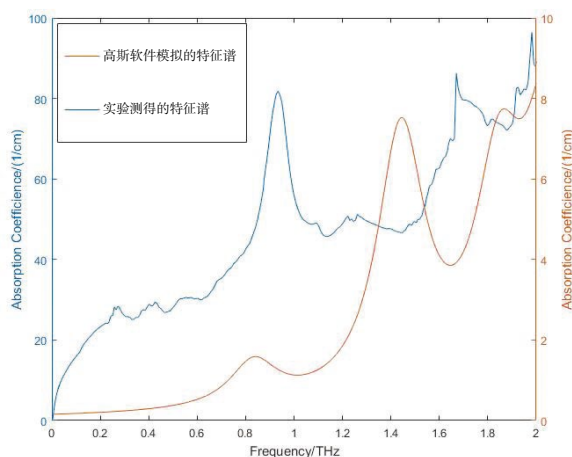


图 2 基于 DFT 计算获得的诺氟沙星振动光谱和实验测试光谱

Figure 2 Vibration spectra obtained by DFT calculation and experimental spectra of norfloxacin

结果发现，基于 DFT 的计算结果与实验结果一致性不好，主要体现在：两者的吸收峰值出现较大平移，且较实验结果来说，模拟数据振动强度较低，其原因可能是因为模拟计算使用的基组方法不完善，只能解释由分子间振动引起的特征峰，而由分子间振动引起的则无法解释。

根据密度泛函理论计算结果可以推断，诺氟沙星分子位于 0.806 THz 处的吸收峰由 N-N 五元环的振动形成；位于 1.44 THz 处的中等强度吸收峰来源于 N-N 五元环带动苯环的面外摇摆振动；位于 1.84THz 处的中等强度吸收峰归属于分子的六元环面外摇摆振动。

3 超材料结构理论基础

3.1 等效介质理论

为研究多层人工复合材料组成超材料结构的综合电磁特性，本文首先进行等效介质理论分析。假设人工电磁材料由周期性的介质 A 和介质 B 组成（假设介质 A 和 B 是各向同性），如图 3 所示，介电常数分别为 ε_A 、 ε_B ，厚度分别为 d_1 和 d_2 ，在不考虑磁场的情况下，等效介电常数为

$$\varepsilon_{xeff} = \frac{\varepsilon_A + \eta \varepsilon_B}{1 + \eta} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{zeff}^{-1} = \frac{\varepsilon_A^{-1} + \eta \varepsilon_B^{-1}}{1 + \eta} \quad (2)$$

ε_{xeff} 、 ε_{zeff}^{-1} 分别表示超材料的横向和纵向等效介电常数， $\eta = d_2/d_1$ 是两介质的厚度比。当超材料的结构单元小于入射波长且周期阵列的数目足够多时，可以将超材料视为一种均匀的材料，这样就可以方便的对超材料的有效电磁参数和传输特性进行研究。

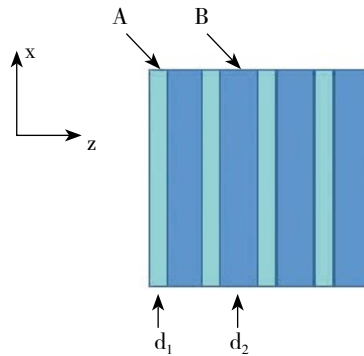


图3 等效介质理论模型

Figure 3 Theoretical model of equivalent medium

3.2 多次干涉理论

如图4中所示,当一束电磁波以 α 角入射到超材料结构上,电磁波会在空气和超材料结构器件的分界面处发生透射和反射。其中,反射的电磁波会反射到空气中,反射系数为 $r_{12} e^{i\phi_{12}}$,透射的电磁波在介质层中继续传输,透射系数为 $t_{12} e^{i\theta_{12}}$,传输到介质底部时又会发生反射,如此这样进行下去,传输的波束会在介质层中产生位相:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon} 2d \cos \alpha \quad (3)$$

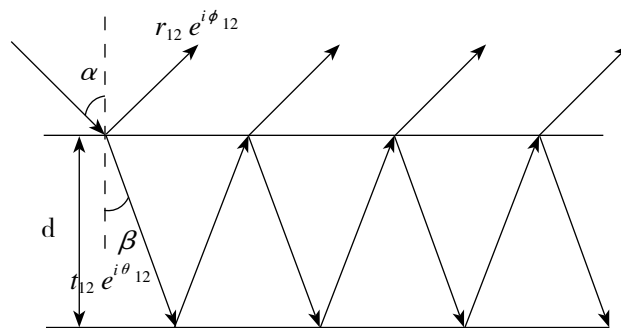


图4 多次反射原理图

Figure 4 Diagram of multiple reflections

其中 d 和 ε 分别表示戒指层的厚度和介电常数, λ 表示真空中的电磁波的

波长,最后传输回空气中的电磁波就是所有反射叠加的效果:

$$\begin{aligned} r &= r_{12} \exp(i\phi_{12}) + t_{12} \exp(i\theta_{21}) + \cdots \\ &= r_{12} \exp(i\phi_{12}) - \frac{t_{12} t_{21} \exp[i(\delta + \theta_{12} + \theta_{21})]}{1 + r_{21} \exp[i(\delta + \phi_{21})]} \\ &= \frac{r_{12} \exp(i\phi_{12}) + r_{12} r_{21} \exp[i(\delta + \phi_{12} + \phi_{21})] - t_{12} t_{21} \exp[i(\delta + \theta_{12} + \theta_{21})]}{1 + r_{21} \exp[i(\delta + \phi_{21})]} \quad (4) \end{aligned}$$

将计算出的各个界面的反射和透射的幅度和相位带入公式(4),就可以求出结构的吸收率。

4 结合诺氟沙星特征吸收峰的超材料结构设计及吸收计算

本研究将首先基于诺氟沙星吸收峰位置(0.944、1.206和1.65 THz)进行超材料结构设计,然后对其吸收效果进行计算和初步探讨。

4.1 单频带超材料结构与吸收计算

单频带超材料结构可应用于提高器件在某个单一频率点的探测性能。常见的单频带超材料结构是由亚波长金属结构/介质/金属膜所构成的三明治结构。Hu等[15]在2008年设计了一种太赫兹波段超材料结构,该结构在1.12 THz处的吸收率可以达到98%,随后Hu等人对该超材料结构进行了改进[16][17],使得该结构超材料结构在入射电磁波为 $0 \sim 50^\circ$ 时的吸收率都能达到90%以上。

本文首先针对诺氟沙星单个特征峰设计了单频带超材料吸收结构,其单元结构如图5所示,顶层为四开口的方形金属(金)周期阵列,中间层为介质基底(聚酰亚胺),底层为全金属(金)。其中金属层的厚度为200 nm,其电导率为 $\sigma_{\text{gold}} = 4.09 \times 10^7 \text{ S/m}$,聚酰亚胺的厚度为4.8 μm ,长度为82 μm ,电介质的介电常数为 $\varepsilon = 2.9$,介电损耗角正切 $\tan \sigma = 0.06$,各参量的具体数值见表1。

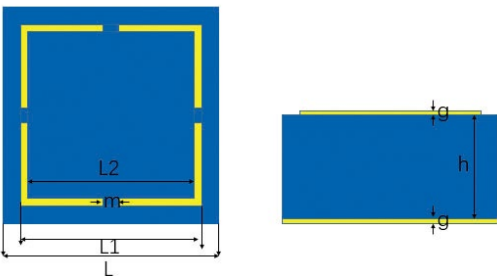


图 5 单频带超材料吸收结构

Figure 5 Single-band supermaterial absorber

表 1 各参量的具体数值

Table 1 Specific values of each parameter

参量	L	L1	L2	m	g	h
数值 (μm)	100	84	77	7	0.2	4.5

通过 CST Microwave Studio 对设计的吸收结构进行仿真，边界条件采用的 unit cell 条件，太赫兹波垂直入射，设置好参数后，使用频域求解器进行仿真，得到单频带超材料结构的反射曲线和吸收曲线。

图 6 表示为计算出的单频带超材料结构吸收曲线，可以看出，结构的吸收率为 99.335%，对应的频率为 1.206 THz，当太赫兹波沿着垂直于超材料结构入射时，电场驱使金属内的电子发生移动，形成电流，由于下层是金属，金属的存在使得磁场产生的环路电流在两层之间流动，因而可以形成磁谐振，可以起到增强吸收的效果。

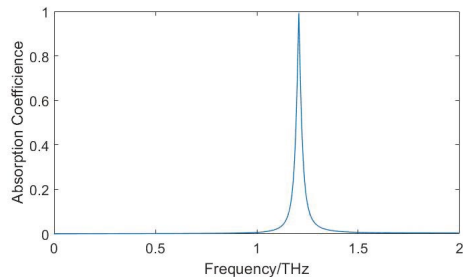


图 6 单频带超材料结构的吸收计算结果

Figure 6 Absorption curves of a single-band supermaterial absorber absorber

4.2 双频带超材料结构与吸收计算

针对诺氟沙星两个特征峰的双频带结构结构与单频带类似，多采用“金属微结构 / 介质 / 金属膜”的三明治结构，不同的是在微结构阵列中的每个结构单元是由两个不同尺寸的相似结构所构成，各自对应一个频率的吸收峰。电子科技大学 Wen 等 [18] 首次设计了一种双频超材料结构，由于表层有两个金属谐振环，所以在外加激励的作用下，两个金属谐振环能产生不同的共振响应，从而做到双频吸收。

本研究设计的双波段太赫兹超材料结构结构单元如图 7 所示。双波段超材料结构由三层组成，第一层为两个有金属金组成的四开口方环结构，第二层为聚酰亚胺电介质层，第三层为金属金。结构如图 7 所示，数值参量见表 2。

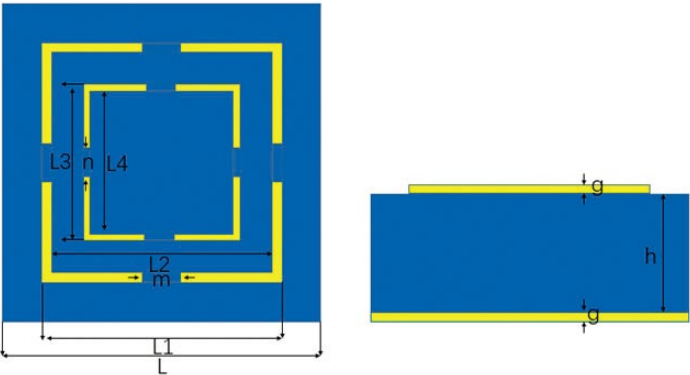


图 7 双频带超材料结构

Figure 7 Dual-band supermaterial absorber

表 2 各参量的具体数值

Table 2 Specific values of each parameter

参量	L	L1	L2	L3	L4	m	n	g	h
数值 (μm)	120	106	97	69	63	8.4	6.4	0.2	5.2

图 8 是通过 CST 模拟得到的该结构吸收曲线，可以看出，在 0.944 THz 和 1.65 THz，吸收率为 99.75% 和 96%，因此可以看成是双波段的较好结构。对于双波段超材料结构，实际上是由两个双环构成的，每一个方环对应一个超材料

结构，因此双波段超材料结构可以看成是由两个单带超材料结构组合而成的，通过 CST 仿真可以得出，吸收频率与对应的方环的边长成反比，即外边的方环对应的吸收频率小，里边的方环对应的吸收频率大。

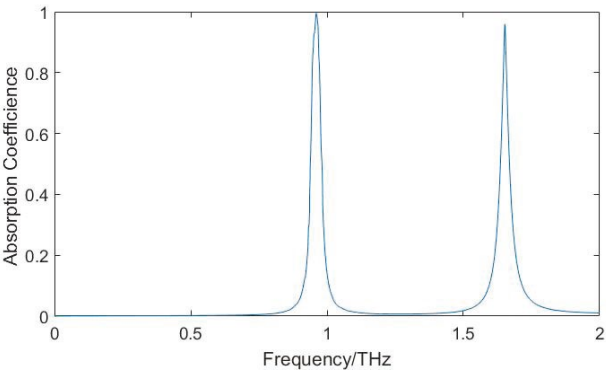


图 8 双频带超材料结构的吸收计算结果

Figure 8 Absorption curves of a dual-band supermaterial absorber

4.3 三频带超材料结构与吸收计算

在前面设计和模拟研究的基础上，为了充分利用诺氟沙星的吸收特性，本研究又尝试设计了一个三频带超材料结构。构成三频带的太赫兹超材料结构的结构单元如图 9 所示。该结构由三层组成，第一层为三个由金属金组成的四开口方环结构，第二层为聚酰亚胺电介质层，第三层为金。

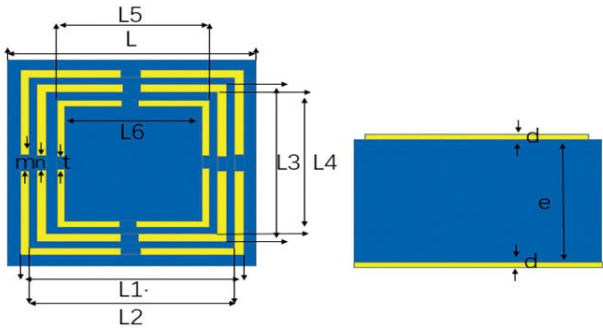


图 9 三频带超材料结构

Figure 9 Three-band supermaterial absorber

表 3 各参量的具体数值

Table 3 Specific values of each parameter

参量	L	L1	L2	L3	L4	L5	L6	m	n	t	d	e
数值 (μm)	120	106	97	94	87	68	63	8.4	7	6.4	0.2	4.6

图 10 是通过 CST Microwave Studio 软件模拟得到的吸收曲线，可以看出，在 0.944 THz、1.206 THz 和 1.65 THz，对应的吸收系数均达到了 90% 以上，吸收效果较为理想，可实现三频段较好的信号吸收。

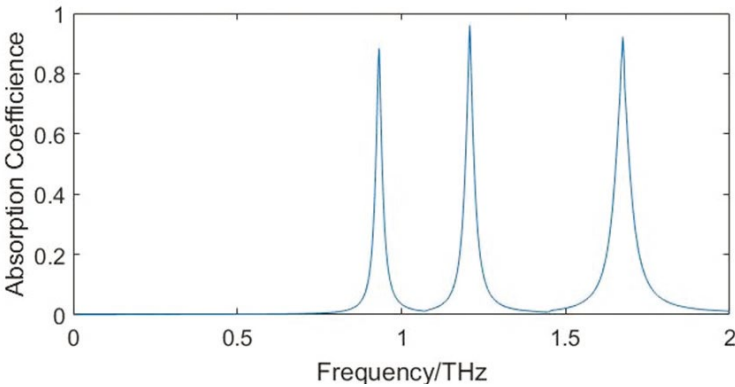


图 10 三频带超材料结构的吸收计算结果

Figure 10 Absorption curves using a metamaterial absorber

5 对样品检测灵敏度增强结果的探讨

上述通过对结合诺氟沙星吸收特性的单频带、双频带和三频带超材料结构设计及吸收计算可以发现，上述结构可实现对某单一或多个频段太赫兹能量的有效吸收，会对待测样品频率谱和吸收系数谱带来直接或间接的相互作用，对样品检测灵敏度带来的可能影响分析如下。

5.1 对待测样品频域谱的可能影响

以三频带超材料结构为例，当太赫兹波通过样品及紧贴在样品后的三频带超材料结构时，其可能产生的结果如图 11 所示，蓝色线是我们实际测得的样本的频射谱，当通过结构时，会在三个吸收峰位置处产生强烈的吸收效应，导致

特定频率处的太赫兹波反射强度迅速降低,如图中粉色曲线所示;当太赫兹波与超材料结构相互作用耦合时,会引起频率的改变造成红移或蓝移,如图中黄色和紫色曲线所示。上述二者之间应该存在一定的能量转换和建模对应关系,具体需要后续实验和实际验证。

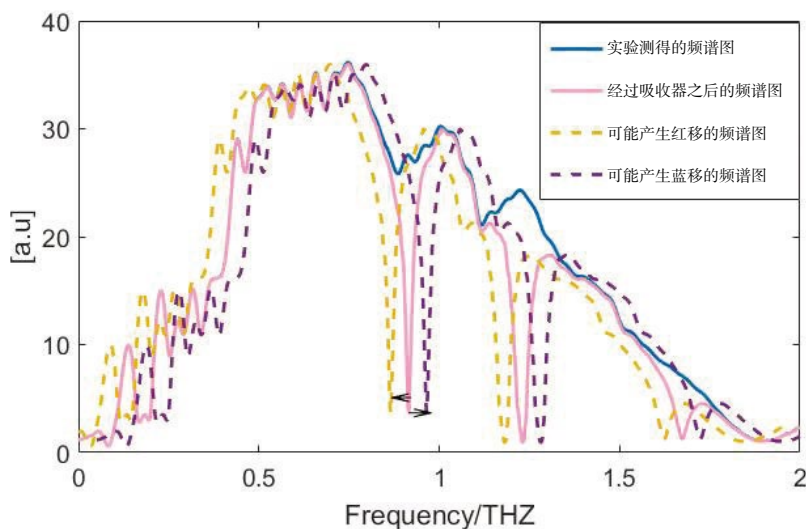


图 11 经过结构之后频谱图的可能变化

Figure 11 Possible changes in the spectrogram after passing through the absorber

5.2 对样品吸收系数谱的可能影响

吸收系数是指在给定波长,溶剂和温度等条件下,吸光物质在单位浓度,单位液层厚度时的吸收度,图 12 中蓝线是我们实验测得的吸收系数,通过结构之后应该不会造成样品吸收系数幅值的变化,但可能会造成频率上的红移和蓝移,相关内容尚未有文献报道,需要后续实验加以深入分析。

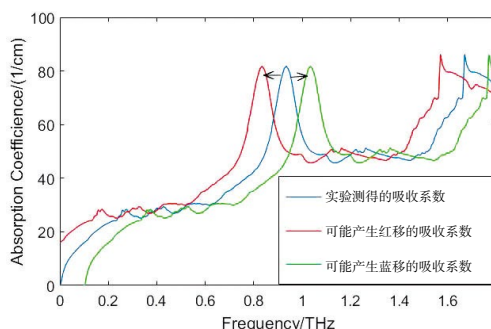


图 12 经过结构之后吸收系数的可能变化

Figure 12 Possible changes in absorption coefficient after passing through the absorber

6 结论

本文针对诺氟沙星抗生素残留的低浓度检测信号灵敏度增强问题,提出了太赫兹超材料结构结合诺氟沙星吸收峰相耦合的检测方法,主要阐述了针对诺氟沙星单个、两个和三个特征峰设计的单频带、双频带和三频带超材料结构的设计与仿真,单频带结构在 1.206 THz 处实现了共振吸收,吸收强度可以达到 99.9725%,并在此基础上实现双频带结构的过程,双带超材料结构是有两个双环单带超材料结构构成的,在 2 个吸收频率点实现了共振吸收,分别是 0.944 THz 和 1.65 THz 两个频率点,对应的共振吸收强度都达到了 90% 以上,吸收较为完美;基于单频带和双频带的完美吸收,在此基础上针对诺氟沙星三个特征峰设计的三频带超材料结构,在 0.944、1.206 和 1.65 THz 处,吸收效率都达到了 90% 以上,实现了理论上较好程度的模拟吸收,并对样品频率谱和吸收系数谱可能影响进行了初步探讨,为后续通过实验验证进行诺氟沙星太赫兹信号含量提供了理论参考。

基金项目

北京市农林科学院创新能力建设专项 (KJCX20180421); 北京市自然科学基金资助项目 (6182012); 国家自然科学基金项目“超短脉冲激光与烈性炸药

的相互作用”(11574159); 2019年度强场激光物理国家重点实验室开放基金(中国科学院上海光学精密机械研究所); 南开大学中央高校基本科研业务费专项资金(63191108)。

参考文献

- [1] Yuan L, Bin L. Preliminary study on qualitative and quantitative detection of norfloxacin based on terahertz spectroscopy [J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2017, 10 (5): 262–268.
<https://doi.org/10.25165/j.ijabe.20171005.2962>
- [2] Yuan L, Bin L. Analysis of fluoroquinolones antibiotic residue in feed matrices using terahertz spectroscopy [J]. Applied Optics, 2018, 57 (3): 544–548. <https://doi.org/10.1364/AO.57.000544>
- [3] 李斌, 龙园, 刘欢, 等. 太赫兹技术及其在农业领域的应用研究进展 [J]. 农业工程学报, 2018, 34 (2): 1–9.
- [4] 李斌, 吉增涛. 畜禽产品中抗生素残留主要检测技术及应对策略 [J]. 家禽科学, 2019, 1 (2): 50–56.
- [5] 刘文杰, 李卫军, 李浩光, 等. 基于 KPCA 和近红外光谱的鉴别玉米单倍体方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37 (7): 2024–2027.
- [6] 陈瀑, 祝馨怡, 李敬岩, 等. LTAG 加氢单元原料和产品组成的近红外快速分析及应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 48 (7): 98–102.
- [7] 黄海欣, 王京力, 赵珍玉. 制作近红外光谱法用标准品技术要求的研究 [J]. 上海纺织科技, 2018, 19 (13): 42–44.
- [8] 王云云, 邓国栋, 徐君, 等. 单基发射药中钝感剂组分含量的快速检测方法 [J]. 火炸药学报, 2018, 41 (4): 408–413.
- [9] Qin J, Xie L, Ying Y. A high-sensitivity terahertz spectroscopy technology for tetracycline hydrochloride detection using metamaterials [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.059>
- [10] Almonneef T S, Ramahi O M. Metamaterial electromagnetic energy harvester

- with near unity efficiency [J] . Applied Physics Letters, 2015, 106 (15) : 153902. 1–153902. 4. <https://doi.org/10.1063/1.4916232>
- [11] Ishikawa A, Tanaka T. Metamaterial Absorbers for Infrared Detection of Molecular Self-Assembled Monolayers [J] . Science Report, 2015, 5: 12570. <https://doi.org/10.1038/srep12570>
- [12] Xie Y, Fan X, Chen Y, et al. A subwavelength resolution microwave/6. 3 GHz camera based on a metamaterial absorber [J] . Science Report, 2017, 7: 40490. <https://doi.org/10.1038/srep40490>
- [13] Landy N I, Sajuyigbe S, Mock J J, et al. A Perfect Metamaterial Absorber [J] . Physical Review Letters, 2008, 100 (20) : 207402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.207402>
- [14] Andersson M P, Uvdal P. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6–311+G (d, p) [J] . Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109 (12) : 2937–2941. <https://doi.org/10.1021/jp045733a>
- [15] Ye Y Q, Jin Y, He S. Omnidirectional, polarization-insensitive and broadband thin absorber in the terahertz regime [J] . Opt. Soc. Am. B, 2010, 27 (3) : 498–504. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.000498>
- [16] Tao H, Bingham C M, Pilon D, et al. A dual band terahertz metamaterial absorber [J] . Journal of Physics D Applied Physics, 2010, 43 (22) : 225102. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/22/225102>
- [17] Hu T, Bingham C M, Strikwerda A C, et al. Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber: Design, fabrication, and characterization [J] . Physical Review B, 2008, 78 (24) : 241103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.241103>
- [18] Wen Q Y, Zhang H W, Xie Y S, et al. Dual band terahertz metamaterial absorber: Design, fabrication, and characterization [J] . Applied Physics Letter, 2009, 95 (24) : 241111. <https://doi.org/10.1063/1.3276072>