

太赫兹介电谱与组分含量的关系分析及应用

张 寒, 张朝晖, 赵小燕, 张天尧, 燕 芳, 鲁亿方

(北京科技大学 自动化学院仪器科学与技术系, 北京 100083)

摘要: 研究了固体有机样品的太赫兹介电谱与组分体积含量之间的关系。通过分析有效介质理论中的CRI (Complex Refractive Index) 模型, 得到样品的介电参数与组分体积含量的关系式。利用太赫兹时域光谱技术测得室温下两种氨基酸样品在 0.5~2.7 THz 的介电性质, 样品的折射率、介电系数及介电损耗均随氨基酸体积含量增加而增大。选取氨基酸介电损耗谱特征峰位处的介电参数, 根据 CRI 模型进行拟合, 得到折射率与体积含量的线性关系式, 介电系数和介电损耗与体积含量的二次函数关系式。研究结果有利于扩展太赫兹波段的定性定量分析手段, 并对聚合物基复合材料制备有一定参考意义。

关键词: 太赫兹介电谱; 有效介质理论; 氨基酸; 复介电系数; 体积含量

中图分类号: O436.3, O487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2014)11-0873-07

Relationships between Terahertz Dielectric Spectra and Component Content and Their Applications

ZHANG Han, ZHANG Zhao-hui, ZHAO Xiao-yan, ZHANG Tian-yao, YAN Fang, LU Yi-fang

(Department of Instrumentation Science, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: We study the relationship between terahertz dielectric spectra and the volume content of solid mixture sample components. Through the analysis of CRI (Complex Refractive Index) model, which is an effective medium theory, the relationship between dielectric parameters and volume content of samples is obtained. Two kinds of amino acid samples are measured by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) to obtain their dielectric properties in the range of 0.5-2.7 THz at room temperature. In this frequency band, their refractive index, dielectric coefficient and dielectric loss of samples increase with increasing volume fraction of amino acids. According to the CRI model, we obtain the linear relations between refractive index and volume fraction of glutamine and histidine, as well as the quadratic relations between complex permittivity and volume fraction at feature peaks of THz dielectric loss spectra. The results could help to expand means of qualitative and quantitative analysis, and also provide a reference for polymer matrix composites preparation.

Key words: Terahertz dielectric spectra, effective medium theory, amino acids, complex permittivity, volume content

0 引言

太赫兹时域光谱技术 (Terahertz Time-domain Spectroscopy, THz-TDS) 是近年来迅速发展的处于远红外区域的光谱技术, 利用 THz-TDS 可以测量固体有机物在太赫兹频段 ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) 的介电特性^[1-2]。大部分有机物对太赫兹波有强吸收, 使得透过样品的 THz 信号较弱, 噪声较强, 为提高信噪比, 通常将有机物与稀释剂混合来稀释样品^[3-7]。若采用少量

的纯有机物制样, 虽然可提高 THz 信噪比, 但样品太少会造成穿透样品的主脉冲与回波重叠^[8], 给后续参数提取带来困难。综合来看, 将样品进行稀释是比较简单可行的方法。采用这种方法, THz-TDS 测量得到的就不是纯有机物, 而是混合样品的介电特性。研究者们尝试利用有效介质理论 EMT (effective medium theory), 从混合样品中提取出纯有机物的介电特性及体积含量等参数。

若已知混合样品和稀释剂的复介电系数, 以及组

收稿日期: 2014-08-19; 修订日期: 2014-09-14.

作者简介: 张寒 (1985-), 女, 河北衡水人, 博士研究生, 主要研究方向为太赫兹检测技术。

通讯作者: 张朝晖, 北京科技大学教授, E-mail: zhangzhaohui@ustb.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金, 编号: 61302007, 60977065; 中央高校基本科研业务费专项资金项目, 编号: FRF-SD-12-016A.

分的体积含量,就可得到纯分析物的介电特性。Zhou等^[7]利用 THz-TDS 测得炸药 TNPG 和 PE 混合物,以及纯 PE 样品在 0.2~2.5 THz 的复介电系数,采用 Bruggeman 有效介质模型计算出纯 TNPG 的复介电系数和吸收系数等参数。

还可由混合样品和各组分的介电性质,结合 EMT 模型计算出组分的体积含量。例如, Jordens 等^[9]测试了不同含量短玻璃纤维的增强塑料在 0.1~1 THz 的双折射性质,并结合 Polder and Van Santen 有效介质模型得到塑料中玻璃纤维的取向和含量;该研究小组^[10]还利用 THz-TDS 测量咖啡叶的介电性质,并采用三阶扩展 Landau and Lifshitz, Looyenga 模型从中提取出叶片水分含量。

综上所述,EMT 将混合样品、各组分介电特性和各组分含量三者联系起来。利用 THz-TDS 测得混合样品和各组分介电性质,就可对样品进行定量分析。然而,正如前文提到的,获取纯组分介电参数的过程比较复杂,如果能由混合样品的介电特性直接提取出组分含量,会使分析过程更加高效。但在太赫兹波段,固体样品的介电谱与组分含量之间的定量关系还未见诸报道。本文通过分析有效介质模型 CRI (Complex Refractive Index),得到氨基酸样品的折射率及复介电系数与有效组分体积含量的关系式,为太赫兹波段的定量分析提供参考。

1 有效介质理论分析

1.1 有效介质理论

固体样品制样时,要对样品进行研磨,使其颗粒尺寸达到几微米甚至更小,这样颗粒尺寸比太赫兹波长小很多,散射效应就可以忽略。将这种小颗粒嵌入到聚合物基质中构成的复合材料就可以用 EMT 来描述其介电特性^[11]。EMT 包括 MG (Maxwell-Garnett) 模型, PvS (Polder and van Santen) 模型, LLL (Landau and Lifshitz, Looyenga) 和 CRI (Complex Refractive Index) 模型等^[11-12],它们都有各自的适用范围。例如, MG 模型适用于球形颗粒,并且颗粒所占体积非常小的复合材料; PvS 模型则适用于椭球形颗粒,颗粒所占体积非常大,并且具有各项异性的复合材料;而 LLL 和 CRI 模型则对颗粒形状和方向没有要求,适用于颗粒形状不规则,颗粒所占体积比较适中的复合材料。颗粒的体积含量及其复介电系数、形状等决定复合材料的介电性质,同时也决定了哪种 EMT 模型适用。

1.2 CRI 模型分析

CRI 模型是一种比较简单有效介质模型^[12],适

用于颗粒形状不规则的粉末混合样品,并且要求颗粒和基质的介电系数不能相差太大,它的公式如下:

$$(\tilde{\epsilon})^{1/2} = v_p (\tilde{\epsilon}_p)^{1/2} + v_h (\tilde{\epsilon}_h)^{1/2} \quad (1)$$

式中: $\tilde{\epsilon}$ 为复合材料的复介电系数; $\tilde{\epsilon}_h$ 为聚合物基质

的复介电系数,在基质中分布着复介电系数为 $\tilde{\epsilon}_p$ 的颗

粒,基质和颗粒的体积分数分别为 v_h 和 v_p ,满足 $v_h + v_p = 1$ 。通过该模型,将混合样品的复介电系数与基质、颗粒的复介电系数及体积分数联系起来。本研究中所用样品为氨基酸和聚乙烯混合物,氨基酸颗粒形状不规则,因此宜采用该模型研究样品的介电性质。

将式(1)变换为以下等式:

$$\begin{aligned} (\tilde{\epsilon})^{1/2} &= v_p (\tilde{\epsilon}_p)^{1/2} + (1 - v_p) (\tilde{\epsilon}_h)^{1/2} = \\ &v_p [(\tilde{\epsilon}_p)^{1/2} - (\tilde{\epsilon}_h)^{1/2}] + (\tilde{\epsilon}_h)^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

由式(2)可得到,混合样品的复折射率为:

$$\tilde{n} = (\tilde{\epsilon})^{1/2} = v_p [(\tilde{\epsilon}_p)^{1/2} - (\tilde{\epsilon}_h)^{1/2}] + (\tilde{\epsilon}_h)^{1/2} \quad (3)$$

由式(3)可看出,复折射率与样品中颗粒所占的体积分数 v_p 成线性关系。

混合样品的复介电系数为:

$$\tilde{\epsilon} = v_p^2 [\tilde{\epsilon}_p + \tilde{\epsilon}_h - 2(\tilde{\epsilon}_h \tilde{\epsilon}_p)^{1/2}] + 2v_p [(\tilde{\epsilon}_h \tilde{\epsilon}_p)^{1/2} - \tilde{\epsilon}_h] + \tilde{\epsilon}_h \quad (4)$$

由式(4)可知,复介电系数与颗粒的体积分数 v_p 成二次函数关系。

在某一固定频率处,颗粒和聚合物基质的复介电系数,即 $\tilde{\epsilon}_p$ 和 $\tilde{\epsilon}_h$ 均为常值,混合样品的复折射率、

复介电系数只随颗粒的体积含量变化而变化,这两者与颗粒体积含量之间为定量关系。因此,以上关系式为太赫兹波段的定量分析提供了可能性。

2 样品与实验

2.1 样品制备

为验证上述介电参数与体积含量的定量关系,我们选取谷氨酰胺 (L-Glutamine, Gln) 和组氨酸 (L-Histidine, His) 作为测试样品。两种氨基酸购于 Wako Pure Chemical 公司,均为分析用纯多晶粉末,纯度为 99.0%。用于稀释剂的聚乙烯 (polyethylene, PE) 购于 Sigma-Aldrich 公司,颗粒尺寸约为 50 μm 。

采用压片法制样,每种氨基酸制备 4 个不同体积含量的样品,共制备 8 个样品。首先用研钵和研杵将氨基酸研磨成颗粒大小为几微米的细粉末,然后按照

预设的浓度将一定质量的氨基酸和 PE 混合均匀, 用压片机在 10 MPa 压力下将其压制成厚度 1 mm 左右, 直径 13 mm 的圆形薄片。表 1 中列出了 8 个样品的组分含量及样品厚度。

表 1 氨基酸样品组分

Table 1 Components of amino acid samples					
样品	PE/mg	Gln/mg	His/mg	氨基酸 体积分数	样品厚度/mm
Gln1	131.81	7.89		0.030	1.32
Gln2	77.22	12.10		0.073	0.82
Gln3	116.24	20.76		0.085	1.20
Gln4	112.61	27.69		0.116	1.18
His1	101.58		5.12	0.026	1.08
His2	148.00		17.40	0.062	1.52
His3	103.81		16.49	0.081	1.10
His4	99.38		32.92	0.151	1.18

2.2 实验测量和数据处理

THz 测量采用透射式 THz-TDS。利用持续时间为 10 fs, 重复频率 75.42 MHz, 平均输出功率 300 mW 的飞秒激光脉冲照射到低温砷化镓 (LT-GaAs) 晶体开关上产生 THz 脉冲, 利用两个离轴抛物面反射镜对 THz 脉冲进行聚焦, 使之垂直照射到氨基酸样品上, 再利用两个离轴抛物面镜对透过样品的 THz 脉冲聚焦使其照射到探测晶体上, 探测晶体为<110>碲化锌 (ZnTe) 电光晶体。为减少空气中水分对 THz 的吸收, 将 THz 光路抽真空, 温度保持室温 20℃。

样品介电参数提取采用 Duvillaret 等^[13-14]报道的方法, 利用 THz-TDS 测量时域样品信号和参考信号, 这些信号均测量 3 次取平均值以消除随机误差, 然后对样品和参考信号进行快速傅里叶变换, 分别记为 $\tilde{E}_s(\omega)$ 和 $\tilde{E}_r(\omega)$, 两者相除:

$$\frac{\tilde{E}_s(\omega)}{\tilde{E}_r(\omega)} = \frac{4n}{(n+1)^2} e^{-i(\tilde{n}-1)\omega d/c_0} = \rho(\omega) e^{-i\phi(\omega)} \tag{5}$$

式中: $\tilde{n} = n - i\kappa$ 为样品的复折射率; d 为样品厚度; ω 为角频率; c_0 为真空中光速; $\rho(\omega)$ 为样品和参考信号幅度之比; $\phi(\omega)$ 为样品和参考信号相位差。由式(5)可推导出样品的折射率 n 和消光系数 κ , 如下所示:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c_0}{\omega d} \phi(\omega) \tag{6}$$

$$\kappa(\omega) = \frac{c_0}{\omega d} \ln \left\{ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right\} \tag{7}$$

由式(6)和(7)就可得到复介电系数 $\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \tilde{n}^2$, 其中, 实部介电系数 $\epsilon' = n^2 - \kappa^2$, 虚部介电损耗 $\epsilon'' = 2n\kappa$ 。

图 1(a)为 Gln3 未进行任何处理的原始时域脉冲波形, 将回波去掉只利用主脉冲波形^[8]进行傅里叶变换及样品参数提取, 图 1(b)给出了去掉回波后 Gln3 及其参考信号的主脉冲波形。

如图 2 所示, 利用图 1(b)样品及参考信号得到 Gln3 的复折射率及复介电系数, 频率范围为 0.5~2.7 THz。由图中可看出 Gln 消光系数谱和介电损耗谱的特征峰位一致, 分别位于 1.722 THz、2.272 THz 和 2.503 THz, 消光系数取值范围 0~0.07, 介电损耗取值在 0~0.2 之间。折射率和介电系数在特征峰位附近随着频率增加而减小有反常色散现象, 折射率取值在 1.46~1.52 之间, 介电系数取值范围为 2.1~2.3。

3 分析与讨论

3.1 介电参数与组分含量的关系

图 3(a)给出了 Gln 在 0.5~2.7 THz 的折射率 n 曲线, 在同一频率, 样品的折射率随氨基酸体积分数增加而增大, 4 种体积分数的 Gln 样品折射率取值在

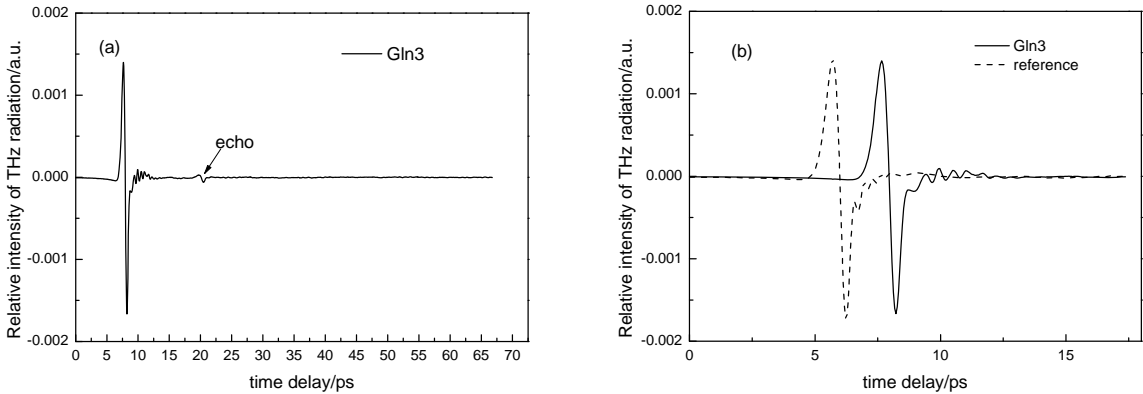


图 1 THz 时域波形 (a) Gln3 的原始脉冲; (b) Gln3 及其参考信号的主脉冲

Fig.1 THz time-domain waveform of original signal of Gln3 (a) and main pulses of Gln3 and reference signal (b)

1.41~1.64 之间。利用 Origin 软件将特征峰位处折射率与体积分数做线性拟合。图 3(b)中给出了在 1.722 THz 和 2.272 THz, Gln 折射率随体积分数变化的关系式 $n=1.182V+1.392$ 及 $n=1.873V+1.360$, 两条直线的校正决定系数 ($\text{Adj.}R^2$) 分别为 0.9904 和 0.9233。图 4(a)中是 His 折射率随频率变化的曲线, 在同一频率处, His 折射率随体积分数增加而增大, 折射率取

值范围为 1.39~1.60。如图 7(b)所示, His 的介电损耗特征峰位于 0.776 THz, 1.742 THz, 2.104 THz 和 2.462 THz。图 4(b)中选取特征峰位 2.104 THz 和 2.462 THz, 对 His 折射率与体积分数进行拟合, 线性关系式分别为 $n=0.802V+1.399$ 和 $n=1.281V+1.374$, 两条直线的 $\text{Adj.}R^2$ 分别为 0.8799 和 0.9804。Gln、His 的折射率与体积含量的关系与等式(3)一致。

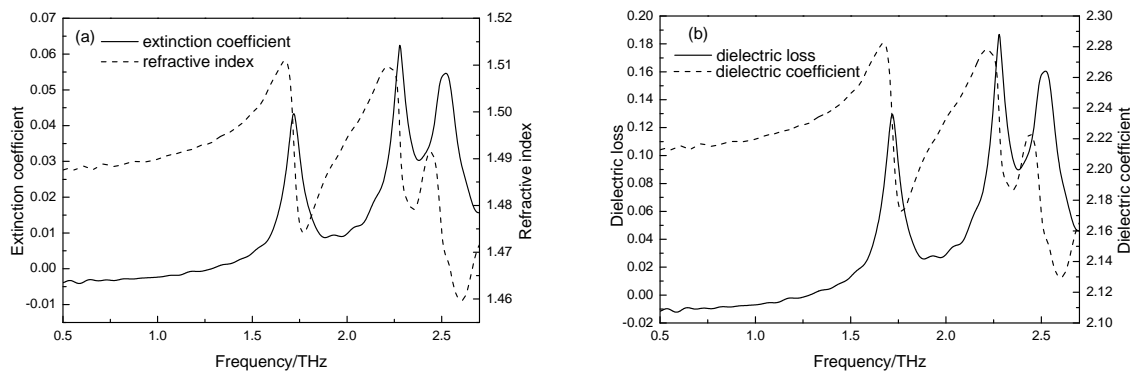


图2 Gln3 的复折射率及复介电系数 (a) 复折射率; (b) 复介电系数
Fig.2 Complex refractive index (a) and complex permittivity (b) of Gln3

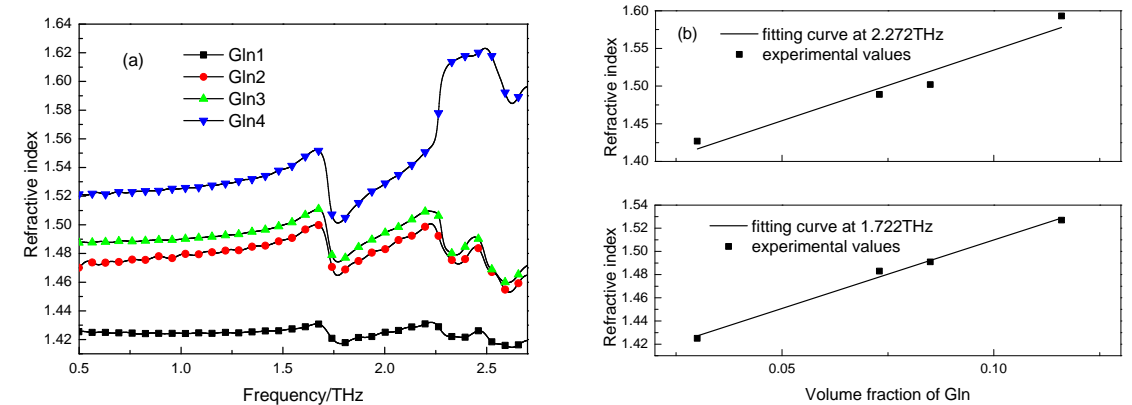


图3 Gln1-4 折射率 (a) 随频率变化曲线; (b) 在特征峰位处与体积分数关系曲线

Fig.3 Changing curves of refractive index with varying frequencies (a) and relation curves between refractive index and volume fraction at feature peaks (b) of Gln1-4

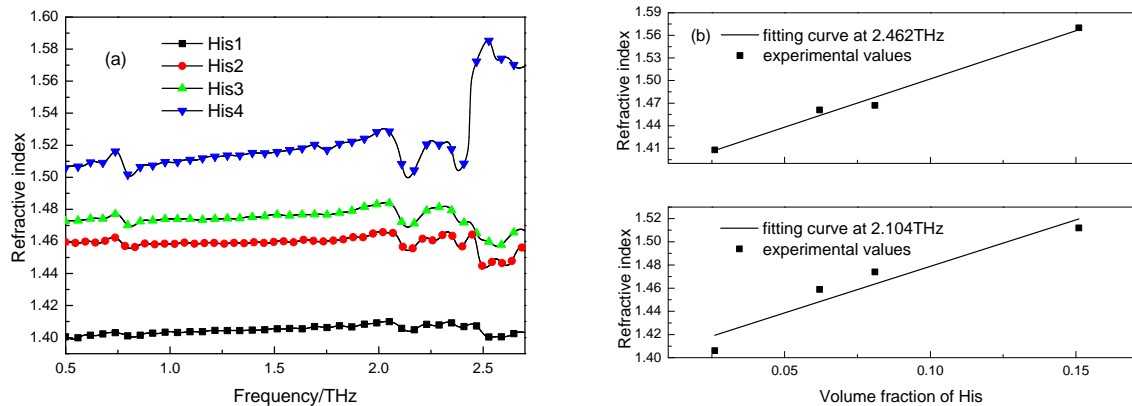


图4 His1-4 折射率 (a) 随频率变化曲线; (b) 在特征峰位处与体积分数关系曲线

Fig.4 Changing curves of refractive index with varying frequencies (a) and relation curves between refractive index and volume fraction at feature peaks (b) of His1-4

Gln 样品的介电系数 ϵ' 和介电损耗 ϵ'' 谱如图 5 所示, ϵ' 和 ϵ'' 都随氨基酸体积分数增加而增大。由于很大的辐射阻尼, Gln 介电损耗谱有特征峰, 介电系数在介电损耗峰附近随着频率增加而减小, 出现反常色散现象。介电系数和介电损耗谱的特征与氨基酸有着本质关系, 反映了氨基酸晶体电子和晶格中离子的谐振式极化。图 6 给出了在 2.272 THz, Gln 介电系数及介电损耗与体积分数的二次曲线 $\epsilon' = 46.789V^2 -$

$1.148V + 2.031$ 和 $\epsilon'' = -5.104V^2 + 2.847V - 0.0226$, Adj. R^2 分别为 0.984 和 0.999。

图 7 给出了 His 复介电系数随频率变化的曲线图, 图 8 中所示为 2.462 THz 处, His 介电系数与体积分数的二次函数关系 $\epsilon' = 5.977V^2 + 2.717V + 1.914$, 以及介电损耗与体积分数的二次关系 $\epsilon'' = -8.106V^2 + 2.302V - 0.004$, 两条曲线的 Adj. R^2 分别为 0.965 和 0.995。

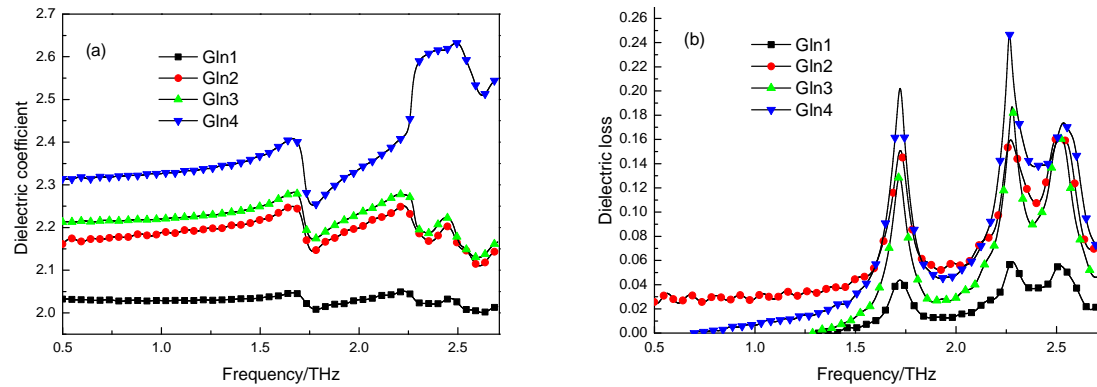


图 5 Gln1-4 复介电系数随频率变化曲线 (a) 介电系数; (b)介电损耗

Fig.5 Changing curves of dielectric coefficient (a) and dielectric loss (b) with varying frequencies of Gln1-4

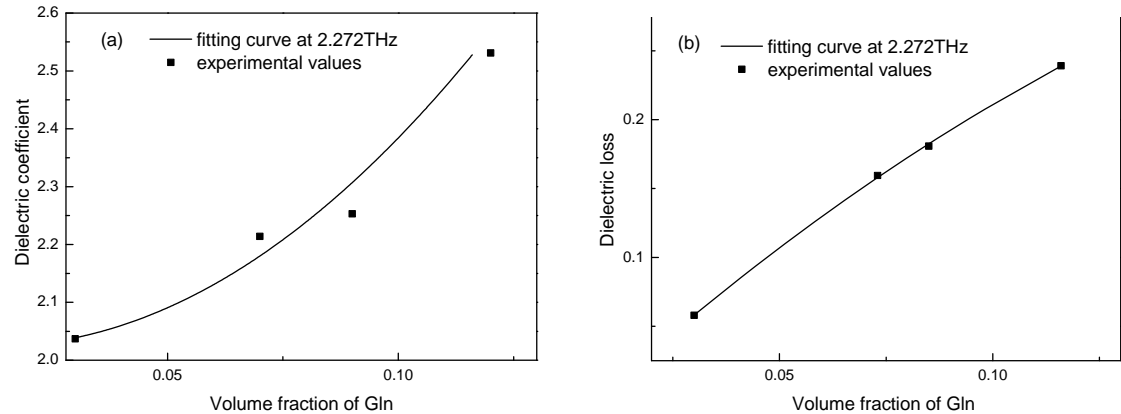


图 6 Gln 复介电系数与体积分关系曲线 (a) 介电系数; (b)介电损耗

Fig.6 Relationship curves between dielectric coefficient (a) and dielectric loss (b) and volume fraction of Gln

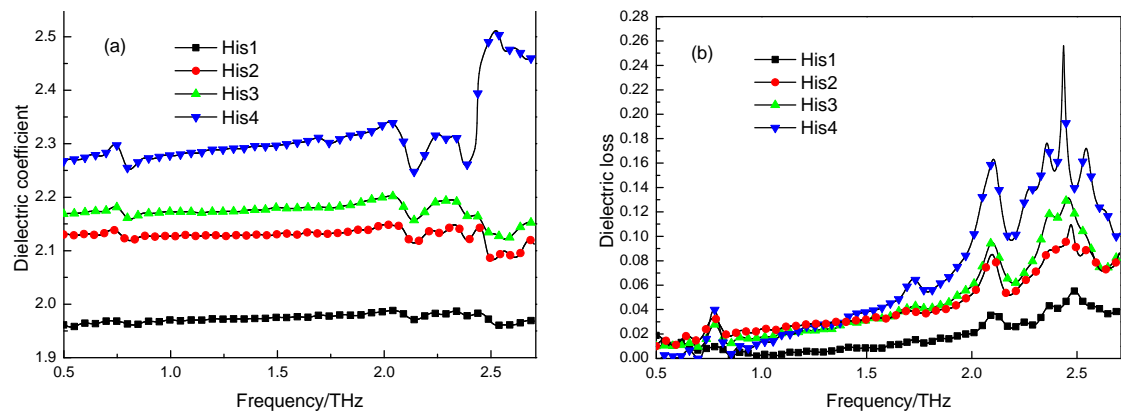


图 7 His1-4 复介电系数随频率变化曲线 (a) 介电系数; (b)介电损耗

Fig.7 Changing curves of dielectric coefficient (a) and dielectric loss (b) with varying frequencies of His1-4

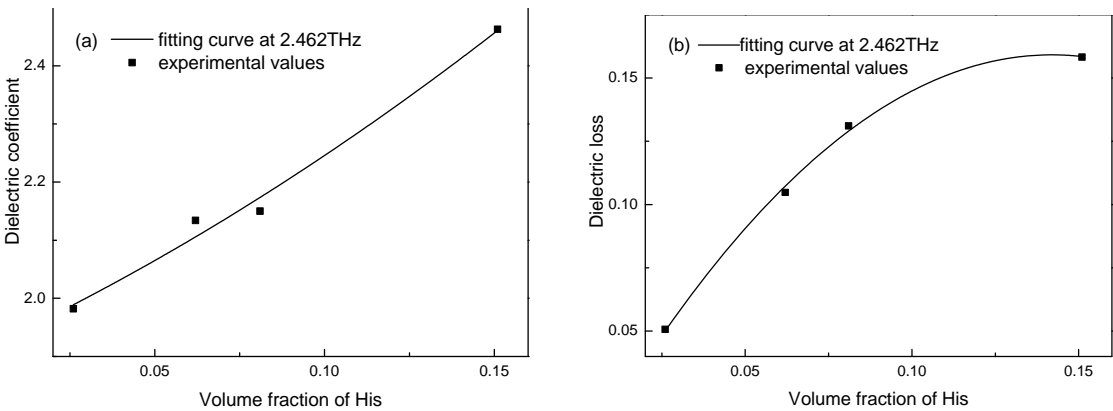


图 8 His 复介电系数与体积分数关系曲线 (a) 介电系数; (b)介电损耗

Fig.8 Relationship curves between dielectric coefficient (a) and dielectric loss (b) and volume fraction of His

从图 5(b)中可以看到, Gln2 在 1.722 THz 峰位的介电损耗值高于 Gln3, 这与其他峰位介电损耗值随体积分数变化的趋势不一致, 图 7(b)中 His2 在 0.776 THz 的介电损耗值也有类似现象, 这可能是由于样品制备时出现误差造成的。我们对两种氨基酸的复介电系数与体积分数也进行了线性拟合, 但是拟合直线的校正决定系数明显低于二次曲线。从总体上看, 折射率与体积分数的线性关系, 以及复介电系数与体积分数的二次关系拟合效果较好, 与 CRI 模型的分析结果一致。

3.2 基于折射率的混合氨基酸定量分析

在 3.1 中得到了样品的折射率与氨基酸含量的线性关系, 因此我们尝试以折射率谱为基础, 利用偏最小二乘 (PLS) 对 Gln 和 His 两种氨基酸组成的混合样品进行定量分析。制备了 3 种不同浓度的混合样品, 制备方法与 2.1 中相同。首先将一定量的 Gln 和 His 分别研磨, 再将二者与 PE 混合均匀进行压制, 实际的样品组分浓度见表 2。

针对每种氨基酸, 分别在各自折射率谱的特征峰位两侧选取数据建立 PLS 模型。为预测 Gln 的浓度, 在 Gln1、GH1、GH2 和 GH3 四个样品的 1.722、2.272 及 2.503 THz 两侧选取 75 个波长的折射率作为自变

量, 4 个样品的 Gln 摩尔浓度作为因变量。对于 His, 在 His3、GH1、GH2 和 GH3 四个样品的 0.776、1.716、2.104、2.462 THz 两侧选取 120 个波长的折射率作为自变量, 4 个样品的 His 摩尔浓度作为因变量。以往一般都选择吸收系数来进行样品的定性定量分析^[3-4], 为进行对比, 分别选取与折射率模型同样波长范围及数目的 Gln 和 His 吸收系数建立 PLS 模型, 两种模型的计算结果与实际浓度的比较见表 2。由表中可看到, 采用折射率模型计算的 Gln 浓度可以达到与吸收谱模型相当的精度, 而基于折射率谱的 His 浓度计算结果要差一些。以上结果表明折射率谱在太赫兹样品定量分析方面也能发挥一定作用。

4 结论

利用 THz-TDS 测得谷氨酸、组氨酸与聚乙烯混合样品在太赫兹波段的介电参数。它们的折射率、介电系数及介电损耗均随氨基酸体积分数增加而增大, 折射率与体积分数之间是线性关系, 介电系数、介电损耗与体积分数之间均为二次方关系。研究结果对于利用吸收系数以外的介电参数进行定性定量分析有参考意义; 并且, 此结果对聚合物基复合材料制

表 2 折射率和吸收系数 PLS 模型的预测浓度比较

Table 2 Comparisons of predictive concentrations from refractive index and absorption coefficient PLS models						
样品浓度	Gln	折射率 PLS	吸收系数 PLS	His	折射率 PLS	吸收系数 PLS
比较/(mol/L)	实际浓度	计算 Gln 浓度	计算 Gln 浓度	实际浓度	计算 His 浓度	计算 His 浓度
GH1	0.206	0.196	0.279	0.198	0.192	0.211
GH2	0.391	0.470	0.336	0.741	0.643	0.761
GH3	0.607	0.549	0.616	0.572	0.626	0.547
均方根误差		0.057	0.053		0.064	0.020

备有一定参考价值, 可通过控制添加剂的含量获得符合要求的介电特性。

参考文献:

- [1] Smith R M, Arnold M A. Terahertz time-Domain spectroscopy of solid samples: principles, applications, and challenges[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, **6**(8): 636-679.
- [2] 谷智, 陈沅, 李焕勇, 等. 太赫兹辐射源的研究进展[J]. *红外技术*, 2011, **33**(5): 252-261.
- [3] Ueno Y, Rungsawang R, Tomita I, et al. Quantitative measurements of amino acids by terahertz time-domain transmission spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, **78**(15): 5424-5428.
- [4] 张朝晖, 吕洛冬, 尹怡欣, 等. 基于太赫兹吸收波谱的氨基酸定量分析[J]. *分析科学学报*, 2007, **23**(6): 651-654.
- [5] 王果, 王卫宁. 丙氨酸晶体太赫兹振动光谱的实验和理论研究[J]. *物理化学学报*, 2012, **28**(7): 1579-1585.
- [6] 李兰玉, 王强, 马冶浩. 百菌清晶体太赫兹光谱理论模拟分析[J]. *分析化学*, 2012, **40**(12): 1913-1918.
- [7] Zhou Q L, Zhang C L, Mu K J, et al. Optical property and spectroscopy studies on the explosive 2,4,6-trinitro-1,3,5-trihydroxybenzene in the terahertz range[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(10): 101106.
- [8] 苏海霞, 张朝晖, 赵小燕, 等. THz-TDS 测试中时域脉冲的本质段及其截取模型[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(4): 921-925.
- [9] Jordens C, Scheller M, Wietzke S, et al. Terahertz spectroscopy to study the orientation of glass fibres in reinforced plastics[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, **70**: 472-477.
- [10] Jordens C, Scheller M, Breitenstein B, et al. Evaluation of leaf water status by means of permittivity at terahertz frequencies[J]. *Journal of Biological Physics*, 2009, **35**(3): 255-264.
- [11] Scheller M, Jansen C, and Koch M. *Applications of Effective Medium Theories in the Terahertz Regime, Recent Optical and Photonic Technologies*[M]. Ki Young Kim (Ed.), Croatia: InTech, 2010: 231-250.
- [12] Nelson S O. Density-permittivity relationships for powdered and granular materials[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2005, **54**(5): 2033-2040.
- [13] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron*, 1996, **2**(3): 739-746.
- [14] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 2001, **18**(7): 1562-1571.