

激光光热位移光谱法对重油类的表面研究*

秦宗益 金巨广**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

Study of heavy hydrocarbon surface by means of laser photothermal displacement spectroscopy

Qin Zongyi, Jin Juguang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, 130022)

Abstract Optical and thermal properties of heavy hydrocarbon surface is studied by laser photothermal displacement spectroscopy for the first time. The effects of experimental parameters on the photothermal displacement signal are considered in detail. A new method for measuring the thermal diffusivity, the characteristic parameters of focused laser beam and the focal length of the focusing lens is introduced. The result is in agreement with the theoretical calculation.

Key words photothermal spectroscopy, liquid surface displacement

1 引言

激光光热位移光谱法是一项高灵敏度高分辨率和无损伤无接触的新型激光光谱探测方法,已成功地应用于表层、亚表层和薄膜的光热特性研究^[1~4]。它的研究对象主要是固体样品。本工作把光热位移光谱法扩展到液体样品,采用测量光束偏转的方法研究了重油类的表面光热特性。详细研究了各项实验参数,试验了泵浦光束调制频率、泵浦光束功率、光束相对位置和聚焦透镜位置对光热位移信号的影响,测量了重油类的热扩散系数和激光光束的特征参数,结果与理论计算值相符。同时液体光热位移光谱法也可为液体表层提供现场分析,研究液体表层的吸附作用与表面反应和表层结构。

2 原理

激光辐照液体样品吸收光能转变成热能,引起表面温度的变化,同时也引起液体热学参数的变化。这些热学参数包括液体的热膨胀系数、表面张力、密度和粘滞系数,它们将随着温度的变化对液体的表面位移产生影响。液体的粘滞系数随着温度升高指数减小,它决定了热毛细运动的速率,不直接影响稳态的光热位移值;液体的密度随着温度升高近似线性减小,对光热位

* 国家自然科学基金资助课题; ** 通信联系人。

移的影响不显著;液体的热膨胀只在低频调制与高功率的情况下才有影响。对液体表面位移的主要影响因素是表面张力的变化,它与温度变化近似呈线性关系,表面张力的温度梯度对所有液体均为负值^[5],因此液体的表面位移不象固体样品那样是上凸的而是下凹的,如图 1 所示。

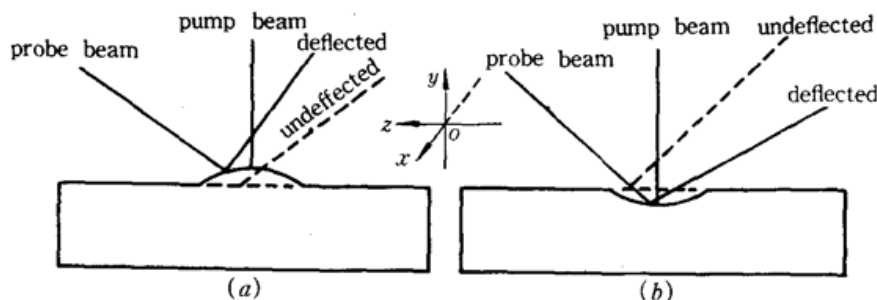


Fig. 1 Schematic diagram of beam deflection effect

(a) solid sample (b) liquid sample

我们采用一束较细的探测光束照射加热区域,由于表面凹陷的反射,探测束将随着泵浦束的调制而发生周期性偏转。监测该光束的偏转即可获得光热位移信号^[4]

$$S = 2KD' \left(\frac{dh}{dz} \right) \quad (1)$$

其中 K 为探测器偏转检测灵敏度, D' 为样品表面到探测器距离, dh/dz 为探测光束入射点处表面位移的斜率,它与样品的光热参数(如表面张力的温度梯度和热扩散系数)和泵浦光束特征参数、泵浦光束调制频率、泵浦光束功率和与探测光束相对位置等参数有关。

3 实验装置

激光光热位移实验装置如图 2 所示。采用 Ar^+ 激光(488.0 nm)作泵浦光源,以分束片分出一束较弱的激光监测功率,较强的一束调制后用透镜 f_1 (100 mm)垂直聚焦到样品表面上。采用 He-Ne 激光(632.8 nm, 1mW)作探测光源,令探测光束与泵浦光束成 60° 角,用透镜 f_2 (140 mm)聚焦到样品表面上,与泵浦光束加热区重合。经加热区凹陷反射的探测光束进入位置传感器,测量光热位移信号并经锁定放大器放大和记录。

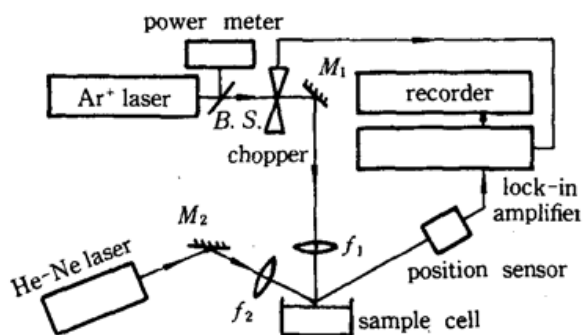


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental arrangement for laser displacement spectroscopy. B. S. — beam splitter, M_1, M_2 — mirror, f_1, f_2 — lens

样品选用粘度较大的重油类,样品池的设计应确保液体表面的平滑和光热位移信号不受样品池基底的影响。

4 结果与讨论

4.1 泵浦光束与探测光束相对位置对信号的影响

在调制频率为 20 Hz 和泵浦光束功率为 600 mW 的情况下,泵浦光束与探测光束相对位置对信号的影响的实验结果如图 3 所示。信号大小具有换相性质。如果认为样品表面的温度分布与泵浦激光强度分布相一致,都是高斯型分布,和表面径向热传递是热扩散造成的,并认为探测光束无限细,那么,图 3 所示的曲线的峰值位

置为

$$r = (1/2)[\omega^2(d) + 8Dt]^{1/2} \quad (2)$$

其中 r 为两光束的偏离距离, $\omega(d)$ 为泵浦光束在样品表面的束径, d 为样品表面到聚焦泵浦光束束腰的距离, D 为样品的热扩散系数, t 为测量时间。

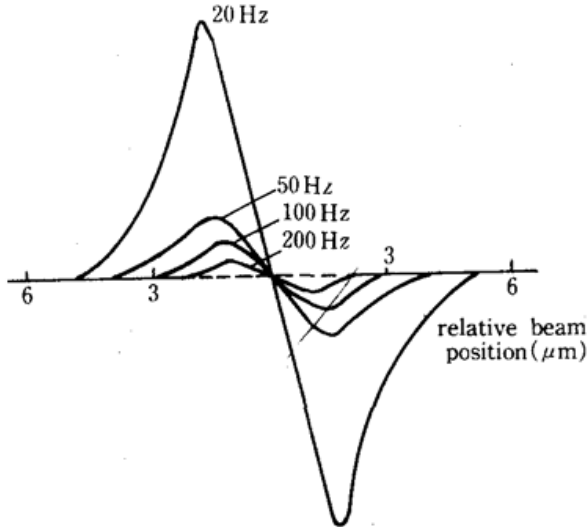


Fig. 3 Photothermal displacement signal vs the relative position (r) of pump and probe beams

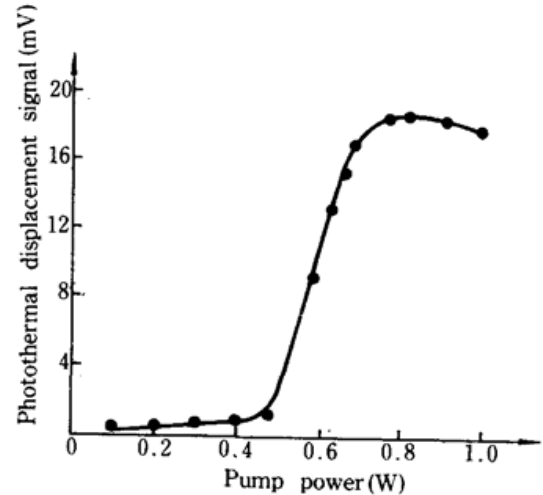


Fig. 4 Dependence of pump power on the photothermal displacement signal

4.2 泵浦光束功率对信号的影响

泵浦光束功率对信号的影响实验结果如图 4 所示。由图可见,重油类的功率曲线由低功率的线性部分、高功率的线性部分和饱和部分三部分组成。我们认为这主要是由于液体粘滞系数随着温度变化造成的。液体的粘滞系数随着温度升高指数减小,它决定了热毛细运动的速率。在低功率情况下,温度变化较小,液体的表面位移在调制周期内变化较小,不能回复到原平滑状态;在高功率情况下,液体的表面位移则变化较大。信号的饱和部分则是由于表面位移的平坦分布而造成的。

4.3 泵浦光束光路透镜位置对信号的影响

实验结果表明泵浦光束的紧密聚焦可以获得最大的光热位移信号。本实验 Ar^+ 激光器的输出镜到聚焦透镜的距离为 1.7 m,远大于透镜的焦距,聚焦激光束的束腰位置近似在焦平面上。信号是对焦点位置对称的。直接测量最大信号对应的透镜到样品的距离,便得到透镜的焦距与束腰位置。测得的透镜焦距为 100 mm,与实际值一致。

4.4 探测光束光路透镜位置对信号的影响

实验结果表明探测光束的紧密聚焦可以获得最大光热位移信号,这对提高测量精度是重要的。选用更短焦距的会聚透镜或透镜组可以得到更细的探测光束。但短焦距透镜的使用,限制了一定面积的探测器到样品的距离,而信号与该距离成正比,实验只能采用折衷条件。

4.5 泵浦光束调制频率对信号的影响

实验结果表明随着泵浦光束调制频率的增大(5~500 Hz),光热位移信号呈指数下降。在调制低频区噪音较大。考虑信噪比,实验选定调制频率在 15~200 Hz 范围内工作。

4.6 热扩散系数与激光光束特征参数的测量

实验中,我们发现泵浦光束与探测光束相对位置曲线的峰间距随着调制频率增大而减小

(如图 3 所示)。这与重油类的热扩散有关,根据峰间距随着调制频率的变化,可以测量重油类的热扩散系数。实验通过调节反射镜 M_1 沿 z 轴扫描得到图 3 所示曲线。透镜上光束位置的变化量 Δz 与两光束相对位置变化量 Δr 的对应关系为

$$\Delta r = [1 + (d_1/f_1)]\Delta z \quad (3)$$

其中 f_1 为透镜焦距。对高斯光束来说有

$$\omega(d) = \omega_0[1 + (d/z_c)^2]^{1/2} \quad (4)$$

其中 z_c 为共焦参数, $z_c = \pi\omega_0^2/\lambda$, ω_0 为聚焦后泵浦光束腰斑半径, λ 为泵浦光束激光波长。如果将样品表面置于泵浦光束光路透镜的焦平面上(即 $d = 0$),那么式(2),(3)和(4)可合并成

$$\Delta z = 1/2[\omega_0^2 + 8Dt]^{1/2} \quad (5)$$

如果取测量时间 t 为调制周期的半值,我们分别测量 20、50、100 与 200 Hz 四种调制频率下的峰间距对应的 Δz_{\max} ,并考虑峰高对峰宽的影响,以 20 Hz 为基准,那么,根据式(5)就可计算 ω_0 与 D 值。实验结果列于表 1。

Ar^+ 激光器输出镜的曲率半径为 8 m,腔长 1.8 m,依此计算的聚焦后泵浦光束腰斑半径为 $\omega_0 = 125 \mu\text{m}$,束腰位置距透镜的距离为 101 mm。实测值与理论计算值相符。

液体光热位移光谱法对环境振动较敏感,环境振动的干扰是产生噪音的主要来源,对于粘滞系数较大的样品,环境振动的干扰较小,信噪比较高。进一步改善实验条件,隔绝外界振动干扰,光热位移光谱法也可研究低粘滞系数的液体样品(包括水)的光热特性。

Table 1 Measurement of thermal diffusivity and characteristic parameters of laser beam

Measured parameter	Modulation frequency				Average value
	20 Hz	50 Hz	100 Hz	200 Hz	
Δz^* (μm)	147.0	133.9	130.9	125.0	—
D ($10^{-4}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	—	3.07	2.80	3.32	3.1
ω_0 (μm)	—	124	126	122	124

* Δz is the average value for eight measurements.

参 考 文 献

- 1 M. A. Olmstead, N. M. Amer, *et al.*, *Appl. Phys. A*, **32**(3), 141(1983)
- 2 N. M. Amer, M. A. Olmstead, *Surface Sci.*, **132**, 68(1983)
- 3 W. C. Mundy, R. S. Hughes *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(11), 985(1983)
- 4 N. Umeda, K. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(7), L1206(1990)
- 5 日本化学会编,《化学便览》基础编(Ⅰ),丸善株式会社,1984, I 82

(收稿日期:1991年7月27日;收到修改稿日期:1992年9月16日)