

脉冲光热偏转测量大的光学吸收系数

李斌成 邓延倬* 程介克

(武汉大学化学系, * 分析测试中心, 武汉 430072)

提要 本文叙述了脉冲光热偏转方法测量介质的光学吸收系数的基本原理和理论依据。实验测量了几种不同浓度的 KMnO_4 溶液在 532 nm 波长的光学吸收系数并与分光光度法测量值直接比较, 两者完全符合。实验还测量了 632.8 nm 波长滤光片在 532 nm 波长的光学吸收系数。

关键词 脉冲光热偏转(PPTD), 光学吸收系数, 透射光谱方法, KMnO_4 溶液

1 引言

光声和光热光谱方法主要应用于介质微弱吸收的测量^[1], 近年来也出现了许多光声^[2,3]和光热^[4,5]方法用于测量非常高的光学吸收系数。通常, 调制光声或光热光谱方法通过测量信号的幅值、相位或两者一起来确定光学吸收系数的。其缺点是必须预知被测介质的热物理参数, 另外数据处理复杂, 准确度有限。脉冲光声光谱方法则必须预知激光脉冲波形和脉宽, 并仅适用于液体样品。

最近, “反蜃景效应”(Reverse Mirage effect, RM)方法^[5]被提出用于测定一些有机溶剂在中红外区的光学吸收系数^[1]。由于热传导的影响, 用作窗口的固体材料的热物理参数对 RM 方法的测量结果和测量范围均有很大影响。另外 RM 方法不适合测量小于 10 cm^{-1} 量级的吸收系数。本文采用脉冲激光束作加热束, 有效地克服了窗口材料热传导的影响。由于大多数脉冲激光器的脉宽小于微秒量级, 在此时间间隔内热传导可以省略。于是通过测量脉冲光热偏转信号的最大值(出现在加热脉冲刚结束时), 即可确定介质的光学吸收系数。另外, 我们使用横向式光热偏转构型, 进一步改善了测量范围。在较低和高吸收时所得实验结果与用分光光度法的测量结果均非常符合。

2 测量原理

当使用聚焦脉冲激光束作加热光束时, 三维的理论处理是必要的。假设样品是厚度为 L 的固体或液体, 其密度为 ρ , 定压比热为 c , 在加热波长的光学吸收系数为 β 。加热光束为 $(1/e)$ 处半径为 a 的高斯光束, 单个脉冲能量为 E_0 , 垂直照射到样品表面。使用图 1 所示的坐标系, 则加热脉冲刚结束时样品内部的温度分布为^[6]

$$T(x, y, z) = \frac{\beta E_0}{\pi a^2 \rho c} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right) \exp(-\beta z) \quad (1)$$

沿 y 方向的温度梯度为

$$\frac{\partial T(x, y, z)}{\partial y} = -\frac{\beta E_0}{\pi a^2 \rho c} \cdot \frac{2y}{a^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right) \exp(-\beta z) \quad (2)$$

如果一无限细的探测光束沿图 1 所示的方向穿过样品(假设样品对探测光束透明或半透明;横向式光热偏转构型),其在 y 方向的偏转角为^[7]

$$\phi_y = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial y} dx \quad (3)$$

将(2)式带入,即得

$$\phi_y = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \cdot \frac{\beta E_0}{\sqrt{\pi} a \rho c} \cdot \frac{2y_0}{a^2} \exp\left(-\frac{y_0^2}{a^2}\right) \exp(-\beta z_0) \quad (4)$$

式中 n 为样品的折射率, dn/dT 为折射率温度系数。该式即为横向式脉冲光热偏转信号最大值表达式。简写为

$$\phi_y = A\beta \exp(-\beta z_0) \quad (5)$$

其中 A 是与 β 和 z_0 无关的常数。对(5)式取自然对数,得

$$\ln \phi_y = A' - \beta z_0 \quad (6)$$

可见 $\ln \phi_y$ 与 z_0 之间有线性关系。其斜率即为样品的光学吸收系数。实验上只要测量两个以上不同 z_0 值的光热偏转信号值,即可由(6)式确定样品的光学吸收系数。

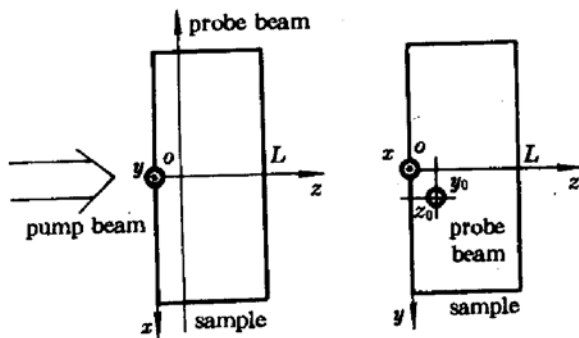


Fig. 1 Pump and probe beam configuration for transverse PPTD

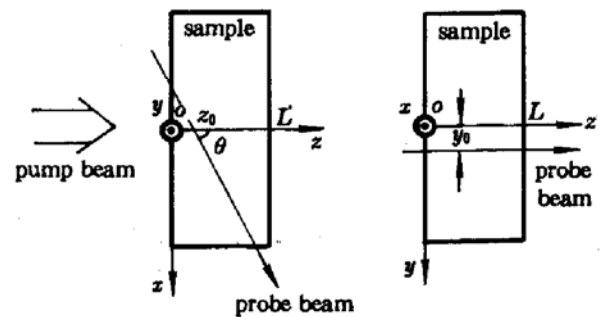


Fig. 2 Pump and probe beam configuration for general PPTD case, the probe beam crosses the sample with an angle θ between the two beams

当探测光束以与加热光束一定的夹角 θ 入射时(如图 2),横向光热偏转信号为^[7]

$$\phi_y = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \cdot \frac{\beta E_0}{\pi a^2 \rho c} \cdot \frac{2y_0}{a^2} \exp(-\beta z_0) \cdot \frac{1}{\cos \theta} \int_{-(L-z_0)\tan \theta}^{z_0 \tan \theta} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2} - \frac{\beta x}{\tan \theta}\right) dx \quad (7)$$

当 $z_0 \tan \theta \gg a$ 时,由式(7)同样可得到式(6)的线性关系。可见探测光束斜入射同样可用于确定光学吸收系数。

3 实验及其结果

实验装置如图 3 所示。加热光束为 Nd:YAG 脉冲激光器倍频输出(波长 532 nm,脉宽约

8 ns, 最大脉冲能量大于 300 mJ, 输出能量可以调节, 重复频率为 10 pps)。脉冲光束通过 $\phi 6$ mm 光阑后, 经透镜 ($f = 140$ mm) 聚焦到样品池内, 焦点落在样品池内靠近界面的位置。脉冲能量通过改变倍频晶体匹配角调节。当样品吸收系数较大时, 一可调衰减器用于进一步降低脉冲能量, 以避免出现样品击穿及其他非线性效应。探测光束为 2 mW 的 He-Ne 激光束。经透镜 ($f = 80$ mm) 聚焦后穿过样品池。所用样品池为 5 mm 厚的比色皿。探测光束穿过样品后入射到二像限探测器上。输出经差分放大器 (放大倍数 1~100 可调) 送入 Boxcar 读出。信号波形由示波器监视。二像限探测器安装在此垂直-平移二维精密平移台上。在实验过程中需经常调节探测束光点在探测器两探测面上的位置以保持共模输出为零, 维持最大的灵敏度。

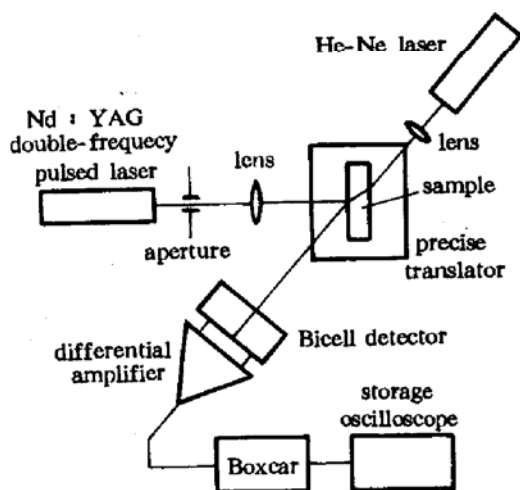


Fig. 3 Experimental apparatus of PPTD used for measurement of optical absorption coefficient

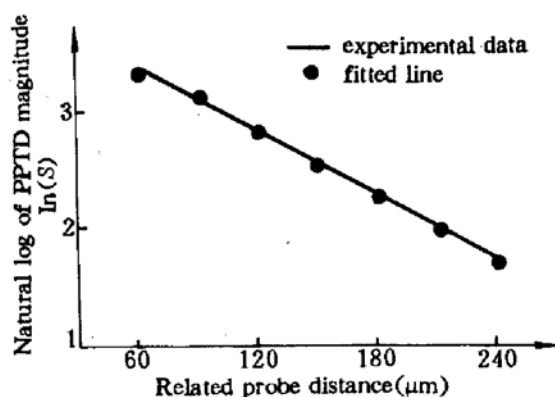


Fig. 4 Natural logarithm of PPTD magnitude as a function of the related probe distance for 0.02 mol/L KMnO_4 solution

Table 1 Optical absorption coefficients β of KMnO_4 solutions and a 632.8 nm filter measured by transmission and pulsed photothermal deflection methods

Sample		Transmission method β_{TR} (cm^{-1})	PPTD method		
Concentration (mol/L)	Times of measurement		β_{PPTD} (cm^{-1})	Correlation coefficient	
KMnO_4 solution	5×10^{-4}	2.33	8	2.42 ± 0.18	>0.9900
	1×10^{-3}	4.65*	2	4.47	0.9987
				4.49	0.9996
	0.01	46.5*	1	44.2	0.9981
0.02	93.0*	11	89.9 ± 5.66	>0.9900	
632.8 nm filter			2	91.1	0.9983
				87.4	0.9902

* Values derived from the value measured at the concentration of 5×10^{-4} mol/L.

样品池安装在一维精密平移台上, 移动读数精度为 $10 \mu\text{m}$ 。两光束交叉点至样品界面的相对位置由该平移台调节和读出。样品为 KMnO_4 溶液 (浓度分别为 0.02, 0.01, 1×10^{-3} , 5×10^{-4} mol/L) 和一 632.8 nm 滤光片。表 1 为测量结果。表中 β_{PPTD} 值是多个测量点的最小二乘法拟合值。作为比较, 我们用岛津 UV-240 型紫外-可见分光光度计测得 5×10^{-4} mol/L 浓度的

KMnO₄ 溶液在 532 nm 波长的吸光度值为 0.505(采用 5 mm 比色皿),得到其光学吸收系数为 2.33 cm⁻¹,从而推断出 KMnO₄ 在其他浓度的光学吸收系数。可以看出,两方法测得的结果完全符合,拟合的相关系数也很好。说明用脉冲光热偏转方法测量的值是可信的。图 4 是 0.02 mol/L 浓度 KMnO₄ 溶液的一次典型测量结果。

我们还测量了 632.8 nm 滤光片在 532 nm 波长的光学吸收系数。两次测量值的一致和好的相关系数说明结果是可靠的。实验结果证明脉冲光热偏转方法测量大的光学吸收系数是可行的。

4 讨 论

4.1 探测光束在界面折射的影响及其校正

由于空气、样品池壁和 KMnO₄ 溶液的折射率不同,当探测光束斜入射时在界面将产生折射。其结果导致两光束交叉点到界面距离的移动量 Δd 与样品池沿加热束方向位置的移动量 Δl 不相等,它们之间的关系(图 5)为

$$\Delta d = \Delta l \cdot n \cos\theta' / \cos\theta \quad (8)$$

θ 和 θ' 分别为入射角和折射角。因此测量时必须引入校正因子 $\cos\theta/n\cos\theta'$ 。校正因子可通过测出 θ 或测量 $\Delta d = 5$ mm(比色皿长度)时的 Δl 得到。实验测得样品为 KMnO₄ 溶液时校正因子约为 0.66,样品为 632.8 nm 滤光片时约为 0.56。值得说明的是当两光束垂直交叉(横向式构型)时折射的影响不存在。

4.2 光学吸收系数的测量范围

由于受斜入射构型和 KMnO₄ 溶液对探测光的吸收的限制,实验测得的最大光学吸收系数还不到 100 cm⁻¹。如果使用横向式构型和选择适当的探测光波长,最后起限制作用的只是界面对探测光的遮挡和衍射^[5],而热传导则可省略。因此 PPTD 方法比 RM 方法能测量更大的光学吸收系数。同时 PPTD 方法还可测量较小的光学吸收系数,其测量范围达到 1~10³ cm⁻¹ 或更宽,这是一般光学测量方法很难达到的。

4.3 非线性效应和测量误差分析

加热激光脉冲的增强会导致样品的吸收系数变化、多光子吸收、击穿等非线性效应的出现^[8],给测量带来误差。因此测量时必须仔细调节激光脉冲的能量,在保证足够高信噪比的前提下尽量降低脉冲能量,避免出现非线性效应。由于非线性效应破坏了(6)式的线性关系,导致拟合相关系数下降。表 1 中良好的相关系数和示波器显示的信号波形说明测量过程中非线性效应没有产生明显的影响。

测量的主要误差源包括两光束功率波动、能量波动和指向性漂移及读数误差和界面折射的影响等。

5 结 论

脉冲光热偏转方法是测量强吸收介质光学吸收系数的有效方法,比“反展景效应”方法和

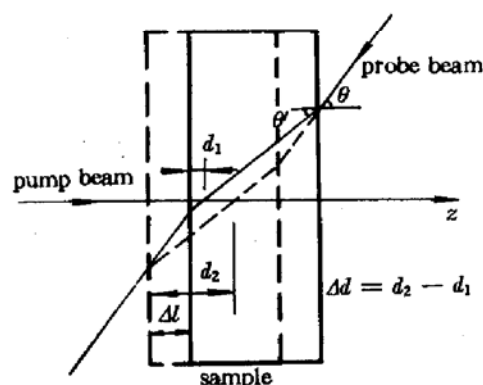


Fig. 5 Effect of the probe beam refraction at interfaces

其他一些方法有更宽的测量范围和更低的条件要求。

参 考 文 献

- 1 A. C. Tam. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Rev. Mod. Phys.*, 1986, **58**(2) : 381
- 2 S. Malkin, D. Cahen. Dependence of photoacoustic signal on optical absorption coefficient in optically dense liquids. *Anal. Chem.*, 1981, **53**(9) : 1426
- 3 M. Terzic, M. W. Sigrist. Pulsed photoacoustic measurements of large optical absorption coefficients. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(8) : 3593
- 4 D. Bicanic, S. Kruger, P. Torfs *et al.*. The use of reverse mirage spectroscopy to determine the absorption coefficient of liquid Methanol at CO₂ laser wavelengths. *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**(1) : 148
- 5 C. J. Manning, R. A. Palmer, J. L. Chao *et al.*. Photothermal beam deflection using the reverse mirage geometry: Theory and Experiment. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(5) : 2433
- 6 A. C. Tam. Signal enhancement and noise suppression considerations in photothermal spectroscopy, Photoacoustic and Photothermal Phenomena III. Berlin; Springer-Verlag, 1992. 447
- 7 A. Rose, R. Vyas, R. Gupta. Pulsed photothermal deflection spectroscopy in a flowing medium; a quantitative investigation. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(24) : 4626
- 8 S. E. Bialkowski. Accounting for absorption saturation effects in pulsed infrared laser-excited photothermal spectroscopy. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(18) : 3177

Pulsed Photothermal Deflection Measurement of Large Optical Absorption Coefficient

Li Bingcheng Deng Yanzhuo* Cheng Jieke

(Department of Chemistry, * Center of Analysis and Testing, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract In this paper, the principle and theoretical treatment of pulsed photothermal deflection (PPTD) measurement of the optical absorption coefficients of optically dense samples were presented. The optical absorption coefficients of KMnO₄ solutions of different concentrations at 532 nm wavelength were determined experimentally and were directly compared with the values obtained by transmission spectroscopic method. The data were in good agreement. The optical absorption coefficient of a 632.8 nm wavelength filter was also determined.

Key words pulsed photothermal deflection (PPTD), optical absorption coefficient, transmission spectroscopic method, KMnO₄ solution