

# 一种新的光热干涉探测技术\*

<sup>1</sup>李斌成 <sup>2</sup>邓延倬 <sup>1</sup>程介克

(武汉大学化学系<sup>1</sup>, 分析测试中心<sup>2</sup> 武汉 430072)

**提要** 提出了一种以样品前后表面反射的探测光束在远场形成干涉为基础的新的光热干涉探测技术。给出了聚焦激光束照射平板样品时两反射光束在远场形成的干涉场光强分布和调制光束加热时的光热干涉信号表达式。光强分布和实验测量结果一致。并以氟铝酸盐玻璃平板为样品进行了光热实验。还讨论了该光热方法作为一种灵敏的检测技术在光学材料特性、弱吸收测量以及微体积痕量分析等方面的应用前景。

**关键词** 光热, 干涉, 微体积痕量分析

## 1 引言

光热技术作为一种灵敏的检测技术,已广泛应用于弱吸收测量和材料特性研究<sup>[1]</sup>。常用的测量弱吸收介质的吸收或热物理特性的光热方法包括热透镜<sup>[2]</sup>、光热偏转<sup>[3]</sup>、光热干涉(相移)<sup>[4]</sup>等。光热干涉测量技术由 Stone<sup>[5]</sup> 和 Davis<sup>[6]</sup> 等提出,随后得以迅速发展,并相继出现了各种理论和应用的报道<sup>[4,7]</sup>。

本文中我们提出了一种新的光热干涉探测方法,利用平板样品的两表面反射的探测光束在远场形成的干涉来测量弱吸收样品的光热信号。从前表面反射的聚焦探测光束作为参考光束,而穿过样品并从后表面反射的光束作为信号光束。由于聚焦激光束的发散作用,两反射光束在远场部分重叠,形成干涉条纹。当使用加热光束照射样品时,由于光热效应,干涉场中的条纹移动,由此可用于测量样品的各种热物理性质以及弱吸收测量等。

与其它的光热干涉测量技术相比,该构型具有光路简单灵活、受环境振动和空气流动影响小以及灵敏度高等优点。适合于具有光滑表面的类平板样品。可用于光学材料的特性测量,微体积液体或气体样品的痕量分析以及作为高效液相色谱或毛细管电泳的灵敏在柱检测器。

## 2 基本理论

如图1所示,假设探测光束及从前表面反射光束的传输轴为 $Z$ 方向,经聚焦后的腰斑位于 $Z=0$ 处。探测光束从腰斑位置到样品前表面的传输距离为 $Z_1$ ,从前表面到干涉面的传输距离为 $Z_2$ ,探测光束的 $(1/e^2)$ 腰斑半径为 $w_0$ ,在样品表面的入射角和折射角分别为 $\theta, \theta_1$ ,样品厚度

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996-11-18; 收到修改稿日期: 1997-01-03

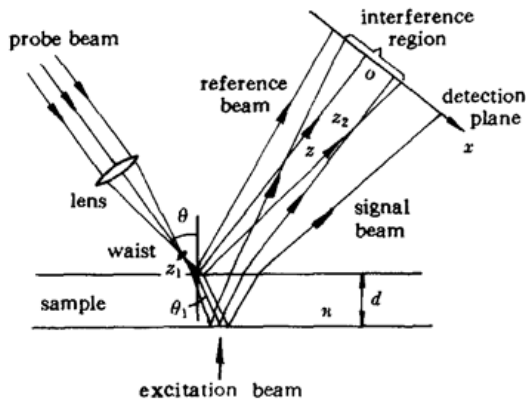


图 1 探测光束斜入射时探测面上干涉条纹的形成示意图

Fig. 1 Detailed illustration of the formation of an interference fringe pattern at the detection plane for the oblique incidence case

为  $d$ , 折射率为  $n$ . 由前后表面反射的探测光束在干涉场形成的干涉条纹的光强分布为

$$I(x, y) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \left\{ k \left[ 2nd \cos(\theta) + \frac{(x - \Delta)^2 + y^2}{2R_2} - \frac{x^2 + y^2}{2R_1} \right] \right\} \quad (1)$$

其中  $I_1, I_2$  为从前后表面反射光束在干涉场的光强分布, 分别为

$$I_1(x, y) = CR_r/w_1^2 \cdot \exp[-2(x^2 + y^2)/w_1^2] \quad (2)$$

$$I_2(x, y) = CR_r(1 - R_r)^2/w_2^2 \cdot \exp\{-2[(x - \Delta)^2 + y^2]/w_2^2\} \quad (3)$$

$w_1, R_1, w_2, R_2$  分别为前后表面反射光束在干涉场的  $(1/e^2)$  光斑半径和波前曲率半径, 分别为

$$w_1 = w_0 \{ 1 + [(Z_1 + Z_2)/f]^2 \}^{1/2} \quad (4)$$

$$R_1 = (Z_1 + Z_2) \{ 1 + [f/(Z_1 + Z_2)]^2 \} \quad (5)$$

$$w_2 = w_0 \{ 1 + [(Z_1 + Z_2 + 2d \cos^2(\theta)/n \cos(\theta_1))/f]^2 \}^{1/2} \quad (6)$$

$$R_2 = [Z_1 + Z_2 + 2d \cos^2(\theta)/n \cos(\theta_1)] \{ 1 + [f/(Z_1 + Z_2 + 2d \cos^2(\theta)/n \cos(\theta_1))]^2 \} \quad (7)$$

而且  $\Delta = 2d \cos(\theta) \tan(\theta_1)$  (8)

$f = \pi w_0^2/\lambda$  为探测光束的共焦距,  $R_r$  为样品的表面反射参数,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  为探测光束波长,  $C$  为常数。当探测光束入射角不是很小时, 两反射光束在干涉场形成近似直条纹图案。随着入射角减小, 直条纹图案逐渐变成椭圆条纹图案, 最后垂直入射时变成圆条纹分布。在实际应用中采用斜入射和垂直入射各有优缺点。斜入射时的直条纹便于探测和信号处理(可采用差分测量)。而垂直入射时两光束在样品外的所有光程都相同, 能有效抑制机械振动、空气流动等环境噪声的影响, 但圆条纹不便于差分测量, 而通常采用小孔探测, 测量灵敏度不如差分探测时高。当用另一加热激光束照射样品时, 由于光热效应, 样品内温度升高使折射率改变而导致两反射探测光束之间的光程差发生变化, 引起干涉场中光强分布的变化(表现为条纹移动)。假设由光热效应产生的两反射光束间的相位差为  $\Delta\varphi$ , 则由(1)式干涉场中的光强分布变为:

$$I(x, y) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \left\{ k \left[ 2nd \cos(\theta_1) + \frac{(x - \Delta)^2 + y^2}{2R_2} - \frac{x^2 + y^2}{2R_1} \right] + \Delta\varphi \right\} \quad (9)$$

当调制加热光束垂直照射弱吸收样品时, 由于光热效应在样品内引起的相位差近似为<sup>[4,8]</sup>

$$\Delta\varphi(r, t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{aPl_{\text{eff}}}{\pi^2 K_m} \cdot \frac{ds}{dT} \cdot \int_0^\infty \frac{\delta J_0(\delta r) \exp(-\delta^2 a^2/8)}{\delta^2 + j\omega/k_m} \exp(j\omega t) + c. c. \quad (10)$$

式中  $\alpha, \frac{ds}{dT}, K_m, k_m$  分别为样品的光学吸收系数、单位长度内的光程温度系数、热导率和热扩散系数;  $P, a$  为加热激光束的功率和  $(1/e^2)$  光斑半径,  $\omega$  为其调制角频率;  $l_{\text{eff}}$  为加热光束和探测光束之间的有效相互作用长度, 与具体实验构型有关, 在探测光束垂直入射时为两倍样品厚度。从(9), (10)式可以看出, 通过干涉测量光热效应产生的相位变化, 就可以确定样品的光学吸收系数(光谱)、光程温度系数以及热扩散系数等光学和热学参量。

### 3 实验装置

实验装置如图 2 所示。加热光束为 Ar<sup>+</sup> 激光器输出的波长为 488 nm 的光束, 功率约为 12 mW。经机械斩波器调制和透镜聚焦后从背面照射到样品上。探测光束为功率为 2 mW 的 He-Ne 激光束, 经透镜聚焦后从前表面照射样品。两光束平行, 对样品的入射角为 16.3°。从前后表面反射的探测光束在远场发生干涉, 产生直干涉条纹。用一宽度合适的狭缝选通一干涉条纹, 该条纹经柱面镜聚焦后照射到两单元位敏探测器上。采用灵敏的差分方法测量条纹的微小移动。位敏探测器的输出信号经过差分放大器后送入锁定放大器读出, 并由记录仪记录。

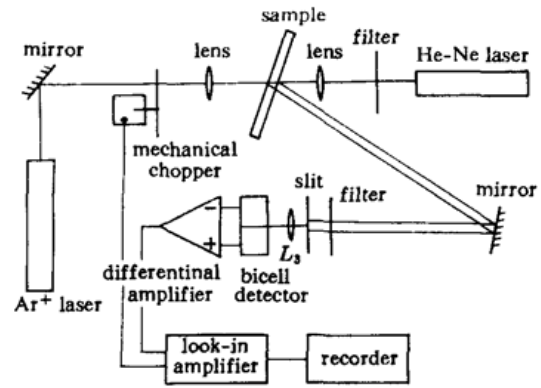


图 2 实验装置 (L<sub>3</sub>: 柱面透镜)

Fig. 2 Experimental arrangement. L<sub>3</sub>: cylindrical lens

### 4 结果与讨论

图 3 (a) 是用光电二极管扫描测量的干涉场的光强分布。光电二极管前使用的小孔直径约为 0.2 mm。样品是厚度为 0.99 mm 的滤光片。样品到探测面的传输距离为 1.03 m。作为比较, 图 3 (b) 是由 (1) 式计算的 *x* 方向的干涉场光强分布。计算时假设样品的折射率为 1.50。探测光束的腰斑半径用刀口扫描法测量为 21 μm (此时探测光束的聚焦透镜焦距为 48 mm)。可以看出理论和测量结果相当符合。我们改变探测光束的腰斑半径 (聚焦透镜换成焦距为 79 mm 的透镜, 此时腰斑半径约为 35 μm), 测量结果与理论计算也吻合。并且改变腰斑半径干涉图案的条纹间距亦基本不变。因此在不要求高空间分辨率的情况下, 可以适当增大探测光束的腰斑半径, 这样可增加用于探测的干涉条纹内的光功率, 改善系统测量的信噪比, 提高测量灵敏度。

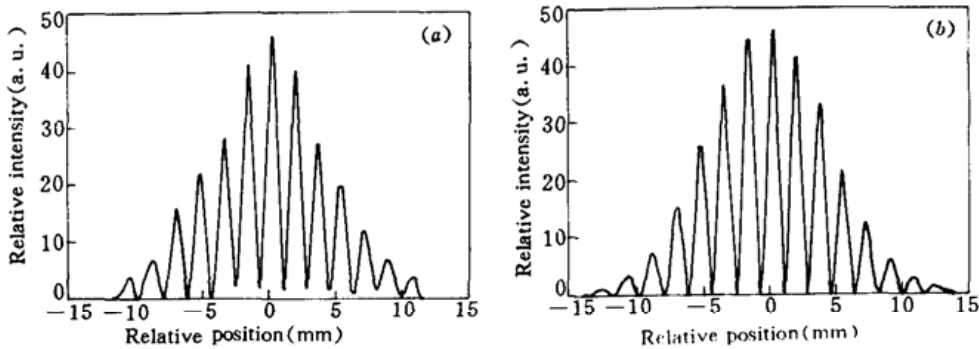


图 3 1.03 m 远处探测面上的实验 (a) 和理论 (b) 干涉条纹图

样品厚度 0.99 mm, 折射率 1.50, 探测光束入射角 16.3°, 腰斑半径测量值 21 μm

Fig. 3 Experimental (a) and theoretical (b) interference fringe patterns at a plane 1.03 m from the sample.

Sample thickness=0.99 mm, refractive index=1.50, incidence angle=16.3°.

the waist radius of the probe beam is measured to be 21 μm

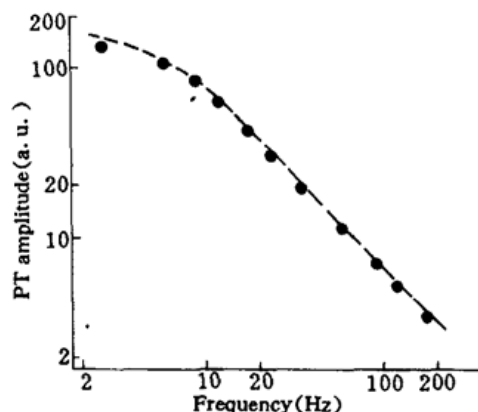


图 4 氟铝酸盐玻璃样品光热干涉信号的频率特性曲线(实验结果)

Fig. 4 Experimental frequency dependence of the photothermal interference signal magnitude of fluoroaluminate glass

为了实验验证该干涉测量构型能用于光热信号的探测,我们用厚度为 1.0 mm 的氟铝酸盐玻璃平板作样品进行了光热测量实验。该平板在 488 nm 波长的光学吸收系数经测量为  $2.05 \text{ cm}^{-1}$ 。通常,检验一种光热测量技术的探测能力常用的方法是测量光热信号的幅频特性曲线<sup>[8]</sup>。图 4 是测量结果,在低频时信号幅值与调制频率近似无关,而在高频时信号幅值与频率成反比。与用其它光热方法得到的频率特性曲线完全一致<sup>[8]</sup>。证明该光热干涉探测方法是一种通用的光热测量技术。经定标,信号幅值可用于确定样品的光学吸收系数或光程温度系数 ( $ds/dT$ ),而信号幅频特性可用于测量样品的热扩散系数。

与其它的光热干涉测量方法相比,该反射干涉构型有更高的测量灵敏度。这是因为探测光束两次通过加热区,相互作用长度增加了一倍。并且由于参考光束和信号光束都从同一样品反射,在样品外的光路几乎完全一致,因此受机械振动和空气流动等环境噪声的影响比其它的干涉方法小。除了可用于材料特性研究、无损检测等领域外,该干涉构型及其光热技术的一个潜在的应用是用于微体积痕量分析,特别是作为高效液相色谱和毛细管电泳的在柱检测器。基于激光束照射到毛细管上产生的干涉和衍射效应的折射率检测器及相应的光热构型由于灵敏度高、通用性强而在近年来被广泛地用于毛细管电泳的在柱检测中<sup>[9,10]</sup>。与这些折射率检测器相比,我们的构型具有更高的灵敏度和简单的光学设计。我们曾用内径为 1mm 的石英毛细管内装弱吸收吡啶红溶液作样品,用脉冲激光器作加热光源,得到的吸光度检测限为  $1.8 \times 10^{-6}$ <sup>[11]</sup>。结果证明了该构型用于微体积痕量分析和毛细管电泳在柱检测的可行性。

致谢 武汉大学红外光学材料研究所钟家怪老师提供了氟铝酸盐玻璃材料,特此致谢。

## 参 考 文 献

- 1 A. C. Tam. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Rev. Mod. Phys.*, 1986, 58 : 381
- 2 M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75 : 3732
- 3 M. Commandre, E. Pelletier. Measurements of absorption losses in  $\text{TiO}_2$  films by a collinear photothermal deflection techniques. *Appl. Opt.*, 1990, 29 : 4276
- 4 B. Monson, R. Vyas, R. Gupta. Pulsed and cw photothermal phase shift spectroscopy in a fluid medium; theory. *Appl. Opt.*, 1989, 28 : 2554
- 5 J. Stone. Thermo-optical technique for the measurement of absorption loss spectrum in liquids. *Appl. Opt.*, 1973, 12 : 1828
- 6 C. C. Davis, S. J. Etuchcowski. Phase fluctuation optical heterodyne spectroscopy of gases. *Appl. Opt.*, 1981, 20 : 2539
- 7 D. L. Mazzone, C. C. Davis. Trace detection of hydrazines by optical homodyne interferometry. *Appl. Opt.*, 1991, 30 : 756
- 8 W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara *et al.*. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.*, 1981, 20 : 1333

- 9 M. Yu, N. J. Dovichi. Attomole amino acid analysis; capillary-zone electrophoresis with laser-based thermo-optical detection. *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43** : 196
- 10 B. Krattiger, A. E. Bruno, H. M. Widmer *et al.*. Laser-based refractive-index detection for capillary electrophoresis; ray-tracing interference theory. *Appl. Opt.*, 1993, **32** : 956
- 11 B. Li, Y. Dneg, J. Cheng. Pulsed photothermal phase-shift spectroscopy for weak absorption measurement. *Talanta*, 1996, **43** : 627

## A Novel Interferometric Detection Scheme for Photothermal Measurements

Li Bincheng    Deng Yanzhuo\*    Cheng Jieke

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

**Abstract** In this paper, a novel sensitive photothermal interferometric detection technique, which is based on the interference of the two reflected probe beams from the front and rear surfaces of a plate sample, is developed. Both theoretical intensity profile of the interference fringe pattern and experimental measurement are presented. The signal expression for modulated photothermal interferometric detection scheme is given and the photothermal measurement is carried out with the fluoroaluminate glass plate as the sample. The potential applications of this sensitive photothermal interferometric detection scheme to material characterization, weak absorption measurement, as well as microvolume trace analysis are discussed.

**Key words** photothermal, interference, microvolume trace analysis