

光热偏转光谱法

姚 琪

(北京化工学院)

一、引言

介质吸收光子时,部分激发能由无辐射跃迁产生热.周期性变化的单色激励光束由光学加热区表面吸收使之变热,引起周期性的温度变化,并使介质折射率相应地改变,在邻近介质表面的区域形成折射率逐点变化的梯度场,这种现象称为“幻影”效应^[1].当用另一光束探测时,变化的折射率梯度使探测光束周期性地偏转,偏转光束照在位置传感器上产生周期性变化的电压信号,由信号值可以测得样品对这个单色激励光束的吸收系数.改变激励光束的波长能测出对应于不同波长的光的吸收光谱,这种方法称为光热偏转光谱法(PDS或PTS^[2]).

二、理论简介

考虑图1表示的几何结构示意图^[3].区域0和2是不吸光的介质,区域1是吸光介质(即样品).

为了能形象地说明光热偏转法的简单原理,我们考虑探测光束从铅直和水平方向入射的两种偏转情况.水平入射的光束称为共线探测光束,它和激励光束(图中没有画出)的入射方向相同,所以在一段区域中两个光束彼此重迭.而铅直入射的光束在邻近样品的区域内和激励光束正交,因此称为“横向”探测光束.

由于样品表面线度比激励光束和探测光束的腰粗的线度大得多,可以假设图中三个区域都在横向扩展到无限远.对三个区域的热传导

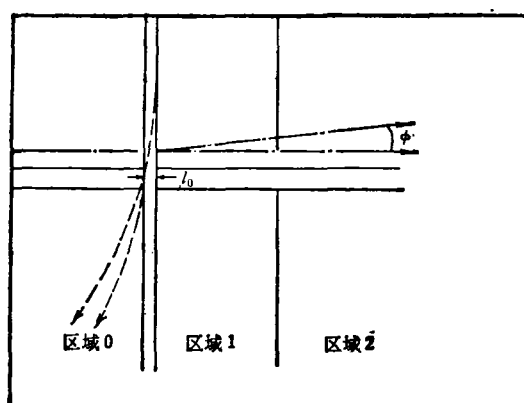


图1 理论的几何图形

对于横向光热偏转,探测光束的轴线可以沿y轴平移一段距离
 --- 为横向探测光束
 - · - 为共线探测光束

方程求解,可以解出温度的分布函数,证明各区域的温度都和样品的光学吸收系数有关^[4,5].

要讨论光束在各区域的偏转,还应考虑折射率.一般折射率是温度和压强的函数,略去压强的影响,可得折射率

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \Delta n(\mathbf{r}, t) \\ = n_0 + \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{\text{环境温度}} T(\mathbf{r}, t).$$

这里 $\frac{\partial n}{\partial T}$ 表示折射率的温度系数,如液体的 $\frac{\partial n}{\partial T}$ 通常是 $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 而固体的 $\frac{\partial n}{\partial T}$ 是 $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 通过折射率变化的空间高斯探测光束的传播给定(见图2)

$$\frac{d}{ds} \left(n_0 \frac{d\mathbf{r}_0}{ds} \right) = \nabla_{\perp} n(\mathbf{r}, t),$$

式中 \mathbf{r}_0 是光束距它的原始方向的垂直位移, n_0

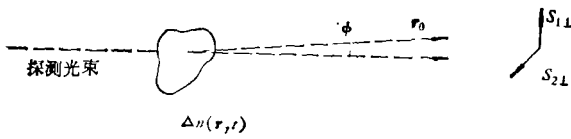


图2 散射的几何图形. 在散射区域沿 S_{1L} 和 S_{2L} 方向的聚焦可能不相等(高斯光束)

是均匀折射率, 而 $\nabla_{\perp} n(\mathbf{r}, t)$ 是与 \mathbf{S} (光束路径) 相正交的折射率梯度. 因为偏离很小

$$\frac{d\mathbf{r}_0}{ds} \approx \phi = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{\text{光程}} \nabla_{\perp} T(\mathbf{r}, t) ds,$$

式中 ϕ 是距 \mathbf{S} 的偏转角.

当激励光束调制后的角频率是 ω 时, 横向探测光束的偏转角是

$$\phi = (l/n)(dn/dT)(dT/dx)$$

式中 l 是探测光束和温度梯度 dT/dx 场的相互作用路径, 而 n 是气体的折射率. 由文献[4]的(9)式可以算出 dT/dx . 可以看出 ϕ 反映吸收系数的值, 理论计算还给出共线探测光束的偏转角是

$$\phi = (dn/dT)(P/\omega\rho c\pi^2 a^2)[1 - \exp(-\alpha l)] \times [-2(x_0/a^2)\exp(-x_0^2/a^2)]^{[6]}$$

式中 dn/dT 是介质折射率的温度系数, P 是入射激励光的功率, ω 是激励光的调制角频率, ρc 是单位体积的热容量, a 是激励光在 $1/e$ 强度的光束半径, x_0 是激励光束和探测光束极大之间的距离, α 是光学吸收系数, 而 l 是吸收介质中的光程长度. 公式是在高频调制时导出的. 当 $\alpha l \lesssim 2$ 时, 偏转幅度和光学吸收 αl 及功率成正比.

用偏转角 ϕ 不同的光束照在位置传感器上, 得到不同的信号电压 ΔV , 就能测出不同样品的吸收光谱.

三、实验装置和方法

下面介绍两种光热偏转的实验装置和检测方法.

1. 横向光热偏转法

激励光束垂直照射在样品表面, 用探测光

物理

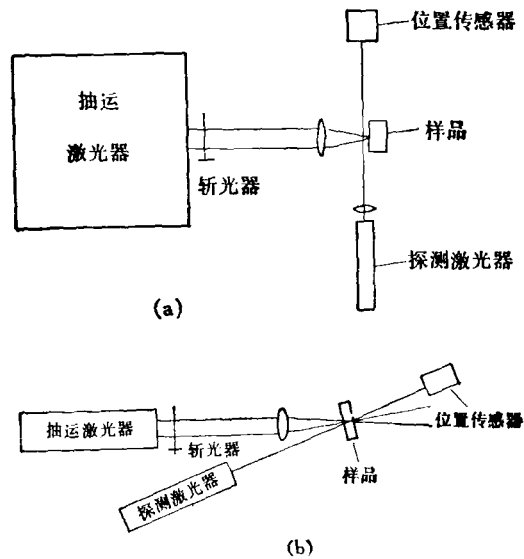


图3 实验装置示意图

(a) 横向光热偏转装置; (b) 共线光热偏转装置

束平行于表面方向入射, 在靠近样品表面的薄层中探测空气中折射率的梯度. 这种方法适于测不透明样品或光学特性差的样品.

图3(a)是横向光热偏转的实验装置示意图, 激励光源可以用连续或脉冲染料激光器, 也可用氙弧灯配置单色仪产生有一定波长间隔的光束. 对于连续染料激光器和氙灯, 用斩波器调制可得周期性变化的激励光束. 探测光束可用 0.5—1mW 的氦氖激光器. 位置传感器常用硅光电检测器, 并配合锁相放大器使用.

2. 共线光热偏转法

图3(b)表示共线光热偏转的实验装置. 共线光热偏转法用激励光束垂直入射样品表面, 探测光束以一个小于 90° 的入射角入射同一表面, 因此两个光束在样品内某段区域内互相重叠. 这种方法适于测透明样品或弱吸收样品.

共线光热偏转法的激励光源必需用可调谐激光器(如染料激光器), 并将光束强聚焦以增大透射光的强度. 应当减少激励光束在位置传感器上的散射, 在样品和检测器之间放一个陷波滤波器来消除剩余散射光.

对于脉冲式光热偏转法, 可用闪光灯抽运的染料激光器作激励光源. 用位置传感器检测

氦氖探测光束的偏转,传感器的输出电压馈入一个微分前置放大器,它的输出用数-模转换器数字化,必要时数字化的波形可以用计算机求平均值。

检测器有象限式和横向式两种,它们都检测信号电压 ΔV 与直流电平电压 V 之比 $\Delta V/V$ 。两者的灵敏度大体上相同,当调制频率为每秒几百周的数量级时, $\Delta V/V$ 是 10^{-6} 的数量级,可测得 $1.5 \times 10^{-9} \text{rad}/\sqrt{\text{Hz}}$ 的偏转。如用横向检测器,它的灵敏度是 $0.55 \text{PA}/\text{cm}$, 其中 P 是探测光束的功率,单位是瓦。则 $\Delta V/V = 0.55 \phi d = 0.55 \Delta x$ 。这里 ϕ 是偏转角, d 是从聚焦光斑到检测器的距离, Δx 就是在检测器上的横向位移。

四、背景噪声

光热偏转法存在的背景噪声包括:激光噪声(光束指向和强度起伏的噪声),电子噪声和样品或室内的环境噪声(如对流、湍流、机械振动等)。

在连续光热偏转法的测量过程中,探测光束的指向噪声起主要作用,而探测光束的强度起伏可以通过调整检测器上的光斑大小来解决。

电子散粒噪声可以用高通滤波器消除。此外还有作用在传感器上的杂散光、样品中的杂质和窗吸收、颗粒的寄生信号等;在低频调制光束作用的液体样品中,湍流可能覆盖探测光束的真实偏转。要解决上述问题,可以将温度梯度的数值取得比较小,滤掉颗粒、蒸馏液体、并且保证在样品容器的窗内探测光束与激励光束不产生重迭。

五、检测实例及其它应用

Boccara 等人测定了纯苯的 C—H 伸缩激发的六次谐波^[7](图 4(a)),并且用分光光度计测定长光程吸收,在吸收带的峰值所在点确定了绝对吸收的刻度。实验结果表明,用光热偏

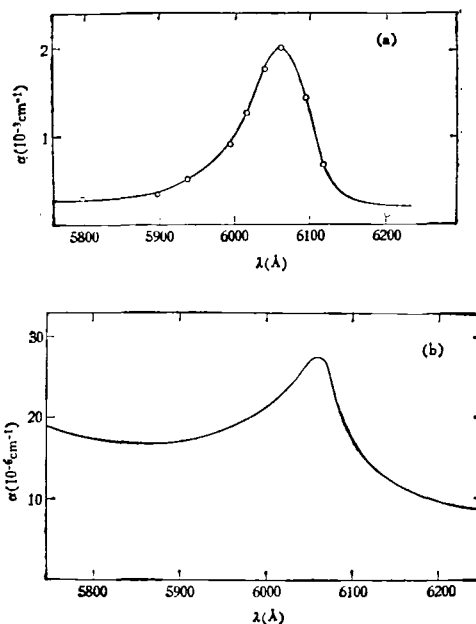


图 4

- (a) 苯的 C—H 伸缩激发的六次谐波
 $l = 0.5 \text{mm}$; 光束功率 60mW
 (b) 0.7% 的苯在 CCl_4 中的吸收
 $l = 0.5 \text{mm}$; 光束功率 60mW

转法测得的结果和用其它方法测定的实验结果相符^[8-11]。

图 4(b) 表示 0.7% 的苯溶解在四氯化碳的液态样品的实验结果。

另外,他们还测定了 $\text{Cs}_3\text{Cr}_3\text{Cl}_9$ 粉末状样品的吸收光谱和 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶体的光热偏转吸收光谱。

至于气态样品,还测定了氮气中乙烯的浓度。光热偏转法还能测定低温样品,如在 2K 温度以下 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品的吸收光谱。

与光声法类似,光热偏转法也可用于各种样品表面的扫描成象及显微研究^[12],最近又提出样品内三维热流的理论,可用来研究样品的边缘效应^[13]。有人还全面探讨了散射和吸收对光热光谱法(包括光声法和光热偏转法)的影响,提出对强散射介质的光热光谱的研究问题^[14];用光热偏转傅里叶变换光谱方法测定二向色性和高灵敏度吸收^[15]等。

六、与其它有关光谱法的比较

1. 与热透镜法的比较

对于弱吸收样品(如透明液体)光热偏转法与热透镜法的灵敏度大致相同,但光热偏转法比热透镜法的起伏噪声可以减小将近一千倍,另外前者可以测透明与不透明样品,比热透镜法适用范围广。

2. 与光声法的比较

使用平板型微音器的光声法只利用了样品吸收光能产生的部分声能,光热偏转法则充分利用样品发热产生的温度梯度场,所以后者的灵敏度较高。

光热偏转法和用压电式传感器的光声法的灵敏度起码是相同的。

光热偏转法受环境噪声影响小,不需要精密加工的样品池,但比光声法的调整方法难度大。

总之,光热偏转光谱法是一种灵敏度很高

的新兴光谱技术,具有适用范围广、设备简单的优点,在光谱分析中将发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] A. C. Boecara et al., *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980), 130.
- [2] J. C. Murphy et al., *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 4580.
- [3] W. B. Jackson et al., *Appl. Opt.*, **20** (1981), 1333.
- [4] A. Rosenwaig. In *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, edited by Y. H. Pao, Academic Press, New York, (1977), 193
- [5] L. C. Aamodt et al., *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 927.
- [6] A. C. Boecara et al., *Opt. Lett.*, **5** (1980), 377.
- [7] D. Fournier et al., *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980), 519.
- [8] J. Stone, *Appl. Opt.*, **17** (1978), 2876.
- [9] A. C. Tam et al., *Opt. Lett.*, **4** (1979), 81.
- [10] M. S. Burberty et al., *J. Chem. Phys.*, **70** (1979), 5522.
- [11] R. Swofford et al., *J. Chem. Phys.*, **65** (1976), 179.
- [12] G. Busse, *Appl. Opt.*, **21** (1982), 107.
- [13] L. C. Aamodt et al., *Appl. Opt.*, **21** (1982), 111.
- [14] Z. A. Yasa et al., *Appl. Opt.*, **21** (1982), 21.
- [15] D. Fournier et al., *Appl. Opt.*, **21** (1982), 74.

用于测量熔合反应产物的反冲质量谱仪

阎 辰

(中国科学院原子能研究所)

一、引 言

一般说来,分离重离子反应产物的目的在于确定它的电荷数 Z 、质量数 A 、动能 E_k 与真实质量 m 。这些物理量中,除全剥离离子外, Z 是无法用电磁偏转方法确定的,现代探测技术也难以把 Z 定准到一个电荷单元。在熔合反应中,要想依靠其质量分离反冲核又有特殊的困难。

由于入射粒子的动量很大,入射粒子——靶核的熔合系统总是在以入射束方向为轴的小圆锥体内发射。而束流粒子对靶核的库仑散射

因子为 $\sin^{-1} \frac{\theta}{2}$, 故散射的束流粒子也是集中在束流方向附近的一个小立体角的范围内。因此,如不采用有效方法使经过靶后的束流偏离反应产物,就无法在小于 1.5° 的反应角内探测反应产物。

熔合反应是一种产生远离稳定线的新核素的手段,它要求测量系统对短寿命的反应产物灵敏。通常新核素的产生截面很低,所以要求探测系统有较大的接受立体角。

熔合反应的反冲与离子源发射有很大区别。反冲核一般具有几 MeV 的动能,角分布要比同位素分离器的源发射宽得多,而且反冲核