

第七章 反射式光學外差偏極計

7.1 前言

光學活性是對掌性物質的一種特性。對一個均向性對掌性物質，可以用 Drude-Born-Fedorov 關係式[1-3]來描述

$$\vec{D} = \varepsilon[\vec{E} + \beta \nabla \times \vec{E}], \quad (7.1a)$$

$$\vec{B} = \mu[\vec{H} + \beta \nabla \times \vec{H}], \quad (7.1b)$$

其中 β 為對掌性物質的旋轉係數(gyrotropy)， ε 為平均介電常數(average dielectric constant)而 μ 為磁導率(permeability)。利用Maxwell's 方程式並假設光波為角頻率 ω_0 的平面波且波向量為 $\vec{k} = k\hat{k}$ ，則Eqs. (7.1a)與(7.1b)可表示為

$$\vec{D} = \varepsilon[\vec{E} + if(\vec{k} \times \vec{E})/nk_0], \quad (7.2a)$$

$$\vec{B} = \mu[\vec{H} + if(\vec{k} \times \vec{H})/nk_0], \quad (7.2b)$$

其中 $k_0 = \omega_0/c$ ， $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ 為平均折射率而 $f = (\varepsilon\mu)^{-1/2}k_0\beta$ 。若 n_+ 及 n_- 分別代表對掌性液體中的左右圓偏極折射率，則可以得到 $n_{\pm} = n \pm g$ 。在這裡 g 代表對掌參數， g 也可表示為 $g = nf$ 。對許多有機與無機材料而言，對掌參數 g 遠小於1 ($g \approx 10^{-4} \sim 10^{-7}$)[4]。由於對掌參數極小，以致於對從其介面反射的反射光強度或相位皆無明顯的影響。因此一般測量對掌參數的光學偏極計幾乎都是用光穿透的方式[5-8]。然而，若是待測物具有強吸收的特性，則要用穿透式光學偏極計測量對掌參數，會因為光不易穿透的關係，而無法量測。為了克服這些困難，本章提出反射式光學外差

偏極計，希望將來能應用於測量強吸收性的對掌性物質的對掌參數。本方法的原理是讓一線性偏振光在半球玻璃與對掌性物質之間的介面反射，反射光經過一方位角在特定方向的檢偏板後干涉。當光的入射角微小於臨界角且入射光的偏極平面與檢偏板的穿透軸接近垂直的情形下，反射光s-與p-偏極之間的相位差會被放大 2 個數量級以上，並且使得相位差可以達到外差干涉術之可測範圍內[9,10]。將所測得之值代入推導的方程式中，即可求出對掌參數。此外，由於入射角接近臨界角時，相位差會發生急遽變化，所以根據此一特性，將所測得之最大相位差值的入射角訂為臨界角，並利用 Snell's law 將平均折射率求出。本方法的優點是能將對掌參數及平均折射率在同一架構下求出。此外，因為所使用的方式是反射式，所以待測物所需的量不多，並且可避免在測量強吸收性對掌性物質時光會被吸收的缺點。

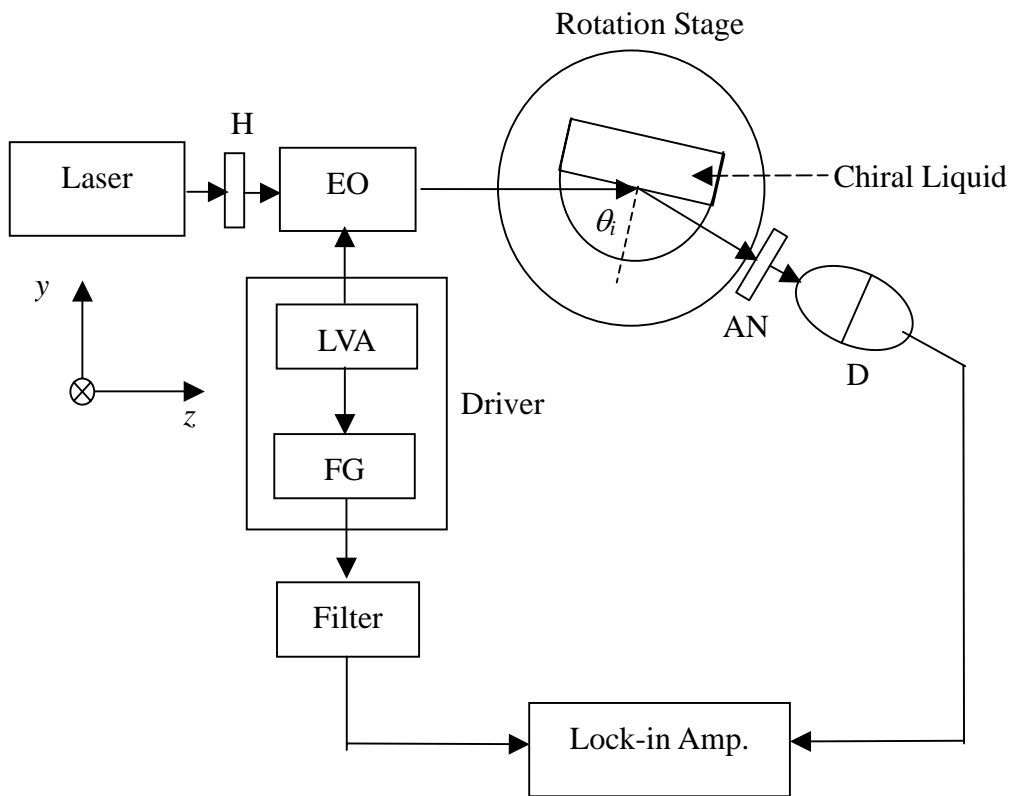


7.2 原理

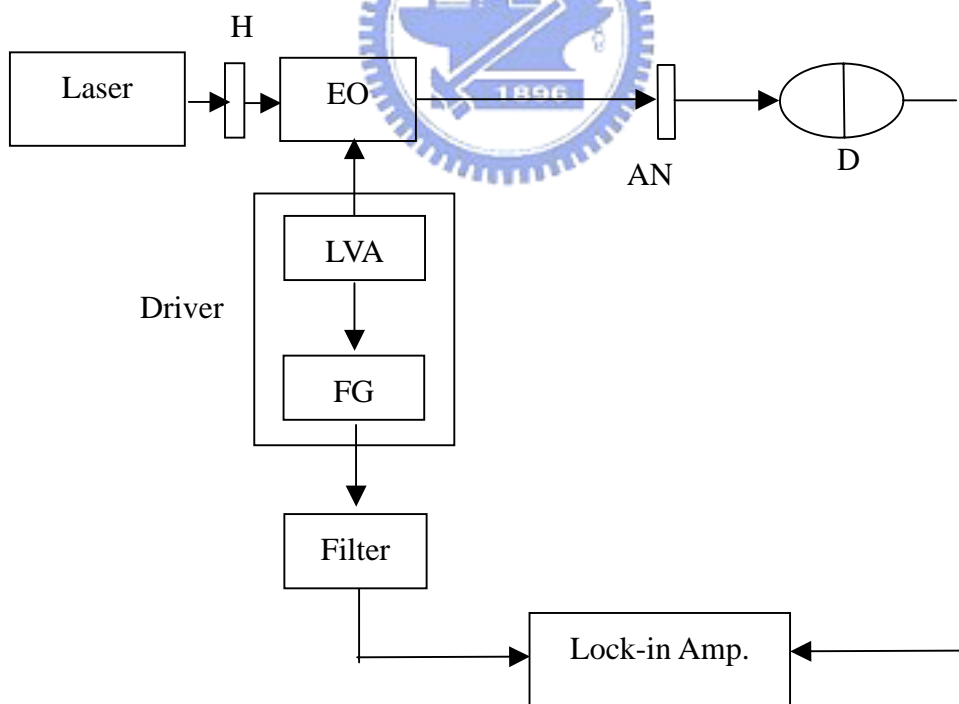
設計架構圖如 Fig. 7.1(a) 所示。為了方便起見，我們令光的行進方向為 +z，x 軸則為水平方向。一線性偏光經過一快軸與 x 軸夾 $\theta_h/2$ 角的半波片 H 後，其 Jones vector 可表示為

$$E_i = \begin{pmatrix} \cos \theta_h \\ \sin \theta_h \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

之後，此線性偏振光經過一快軸在 x 軸方向的電光晶體 EO。電光晶體由波形產生器 FG 與線性電壓放大器 LVA 組成的驅動器產生鋸齒波驅動。驅動器所產生的鋸齒波角頻率與振幅分別為 ω 與 $V_{\lambda/2}$ (電光晶體的半波電壓)。當電場 E_i 的光通過電光晶體調變後，其 Jones vector 變成



(a) 反射式光學外差偏極計



(b) 初始相位差量測裝置

Fig. 7.1

$$\begin{aligned}
E'_i &= EO(\omega t) \cdot E_i \\
&= \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta_h \\ \sin \theta_h \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \theta_h \cdot e^{i\omega t/2} \\ \sin \theta_h \cdot e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{7.4}$$

之後電場 E'_i 入射至折射率為 n_0 的半球玻璃，且在玻璃底面與對掌性液體之間以入射角 θ_i 入射並反射。反射光經過穿透軸在 α 角的檢偏板AN並進入一光偵測器D後，光的Jones vector可表示為

$$\begin{aligned}
E_t &= AN(\alpha)T_{ag}(0^\circ) \cdot S(R) \cdot T_{ga}(0^\circ) \cdot E'_i \\
&= \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin \alpha \cos \alpha & \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t'_0 & 0 \\ 0 & t'_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} t_0 & 0 \\ 0 & t_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \theta_h \cdot e^{i\omega t/2} \\ \sin \theta_h \cdot e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix} \\
&= \left[Ae^{i\left(\frac{\omega t}{2} + \delta_1\right)} + Be^{-i\left(\frac{\omega t}{2} - \delta_2\right)} \right] \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{7.5}$$

其中 $S(R)$ 表示光在對掌性液體介面反射的反射矩陣， $T_{ga}(0^\circ)$ 及 $T_{ag}(0^\circ)$ 分別表示空氣至半球玻璃與半球玻璃至空氣的Jones matrices， t_0 及 t'_0 則分別表示所對應的穿透係數。由Drude-Born-Fedorov關係式、Maxwell的方程式與electrodynamic邊界條件，對掌性物質的反射係數 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{21} 及 r_{22} 可分別寫為[11,12]

$$r_{11} \cong \left[(n/n_0)^2 \cos \theta_i - q_1 \right] / \left[(n/n_0)^2 \cos \theta_i + q_1 \right], \tag{7.6a}$$

$$r_{22} \cong (\cos \theta_i - q_1) / (\cos \theta_i + q_1), \tag{7.6b}$$

$$r_{12} = -r_{21} = \frac{i \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 (z_+ - z_-) \cos \theta_i \right]}{\left[(\cos \theta + q_1) \left\{ \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta_i + q_1 \right\} \right]}, \quad (7.6c)$$

且

$$q_1 = \left[(n/n_0)^2 - \sin^2 \theta_i \right]^{1/2}, \quad (7.6d)$$

$$z_{\pm} = \cos \theta_{\pm}, \quad (7.6e)$$

$$z_+ - z_- \cong 2n_0 g \sin^2 \theta_i / n^2 q_1, \quad (7.6f)$$

$$A = t'_0 t_0 \cos \theta_h \cdot \sqrt{(r_{11} \cos \alpha)^2 - (r_{21} \sin \alpha)^2}, \quad (7.7a)$$

$$B = t'_0 t_0 \sin \theta_h \cdot \sqrt{-(r_{12} \cos \alpha)^2 + (r_{22} \sin \alpha)^2}, \quad (7.7b)$$

$$\delta_1 = \text{Arg}(r_{11} + r_{21} \cdot \tan \alpha), \quad (7.7c)$$

$$\delta_2 = \text{Arg}(r_{22} + r_{12} \cdot \cot \alpha), \quad (7.7d)$$

其中 θ_{\pm} 分別代表左旋光與右旋光在對掌性溶液中的折射角，如Fig. 7.2 所示[8]。

因此偵測器D所測得的測試信號強度為

$$I_t = |E_t|^2 = A^2 + B^2 + 2AB \cos(\omega t + \phi), \quad (7.8)$$

其中 ϕ 為

$$\phi = \delta_1 - \delta_2 = \text{Arg}(r_{11} + r_{21} \cdot \tan \alpha) - \text{Arg}(r_{22} + r_{12} \cdot \cot \alpha). \quad (7.9)$$

另一方面，由波形產生器 FG 所產生的電子信號經過濾波器後，可做為參考信號，其形式為

$$I_r = I[1 + \cos(\omega t + \phi_r)], \quad (7.10)$$

其中 ϕ_r 為初始相位。如 Fig. 7.1(a) 所示，參考與測試信號送入鎖相放大器，可以得到參考與測試信號之間的相位差

$$\phi' = \phi - \phi_r. \quad (7.11)$$

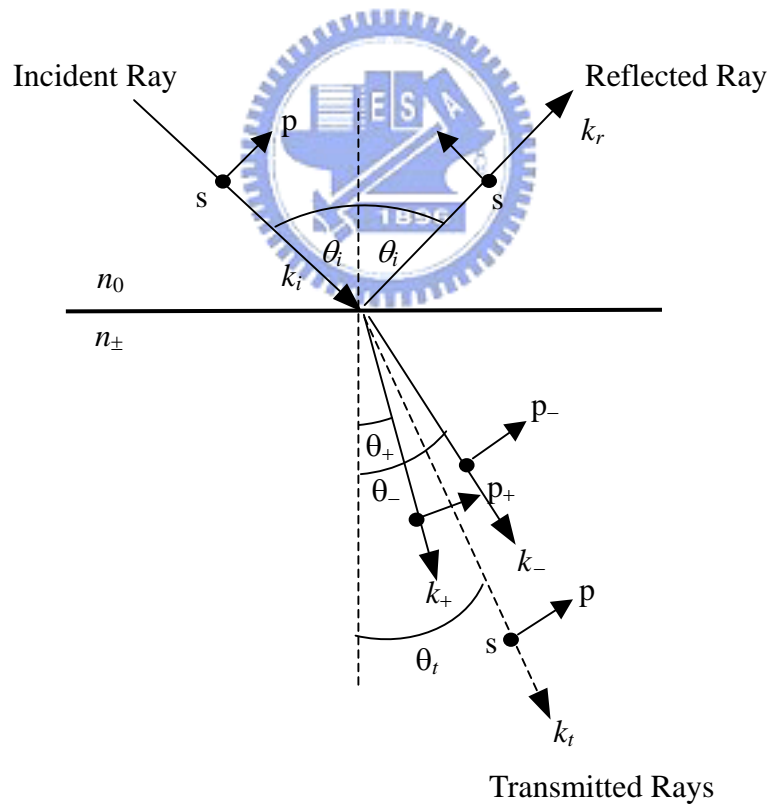


Fig. 7.2 光在對掌性質介面反射與穿透示意圖

為了要得到初始相位差 ϕ ，我們將半球玻璃與測試液體移開，讓光直接進入光偵測器D，如Fig. 7.1(b)所示。測試信號形式仍如Eq. (7.8)所示，但此時相位差 $\phi=0$ 。由此可以在鎖相放大器上得到相位差 $-\phi$ 。將 $-\phi$ 代入Eq. (7.11)，我們可以得到相位差 ϕ 。將Eqs. (7.6a)-(7.6f)代入Eq. (7.9)，我們可以得到

$$\begin{aligned}\phi &\cong -\tan^{-1}(M_1 g \tan \alpha) - \tan^{-1}(M_2 g \cot \alpha) \\ &= \tan^{-1}\left(\frac{-(M_1 \tan \alpha + M_2 \cot \alpha)g}{1 - M_1 M_2 g^2}\right),\end{aligned}\quad (7.12)$$

其中

$$M_1 = \frac{\sin 2\theta_i \cdot \sin \theta_i}{n_0 q_1 \left((\cos \theta + q_1) \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta - q_1 \right] \right)},\quad (7.13a)$$

且

$$M_2 = \frac{\sin 2\theta_i \cdot \sin \theta_i}{n_0 q_1 \left((\cos \theta - q_1) \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta + q_1 \right] \right)}.\quad (7.13b)$$

當 θ_i 微小於臨界角 θ_c ，我們可以得到 $M_1 \cong M_2$ 。一般而言，對掌性溶液的對掌參數 g 小於 10^{-4} ，而 M_1 及 M_2 則在 10 - 10^3 的範圍內，因此我們可以知道 $M_1 M_2 \cdot g^2 \ll 1$ 。因此Eq. (7.12)可以寫成

$$\begin{aligned}\phi &\cong \tan^{-1}\left[-(M_1 \tan \alpha + M_2 \cot \alpha)g\right] \\ &= \tan^{-1}\left\{-\frac{\sin 2\theta_i \sin \theta_i \cdot g}{n_0 q_1} \left[\frac{\tan \alpha}{(\cos \theta_i + q_1) \left(\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta_i - q_1 \right)} + \frac{\cot \alpha}{(\cos \theta_i - q_1) \left(\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta_i + q_1 \right)} \right] \right\}.\end{aligned}\quad (7.14)$$

由上式可知，當 α 接近 0° 或 90° 時， $|\phi|$ 有極值。雖然相位差 ϕ 與 θ_h 無關，然而由Eqs. (7.7a)及(7.7b)可知，測試信號的對比度與 θ_h 有關。為了增加測試信號對比度，下面兩種情況應該考慮：(i) 當 α 接近 0° 時，則 θ_h 須接近 90° ；(ii) α 接近 90° 時， θ_h 須接近 0° 。結果，Eq. (7.14)可再寫為

$$g \cong -\frac{n_0 q_1 \tan \phi}{\sin 2\theta_i \sin \theta_i} \left[\frac{\tan \alpha}{(\cos \theta_i + q_1) \left(\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta_i - q_1 \right)} + \frac{\cot \alpha}{(\cos \theta_i - q_1) \left(\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta_i + q_1 \right)} \right]^{-1} \quad (7.15)$$

由 Eq. (7.15)可知，若折射率 n 與相位差 ϕ 為已知，則可以得到對掌參數 g 。

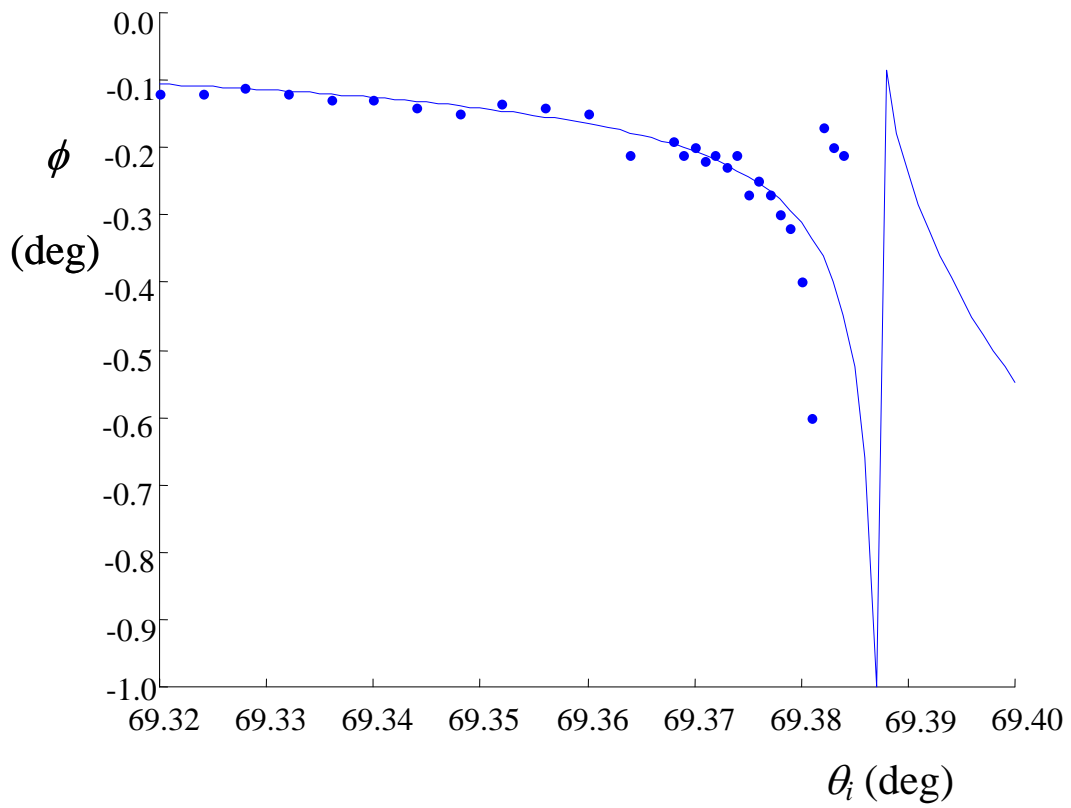
根據Snell's law，我們可以得到 $n_+ = n_0 \sin \theta_{ic+}$ 及 $n_- = n_0 \sin \theta_{ic-}$ ，其中 θ_{ic+} 及 θ_{ic-} 分別代表左旋光與右旋光的臨界角。由於 $n_+ - n_-$ 的差極小，所以我們可以有 $\theta_{ic+} \cong \theta_{ic-} \cong \theta_{ic}$ 的關係，其中 θ_{ic} 是以對掌性溶液平均折射率計算所得到的臨界角。由Eq. (7.14)可以看到，當 $\theta \cong \theta_{ic}$ 相位差 ϕ 會急遽變化。根據這個現象， θ_{ic} 可以精確的測到。將此量測值代入下式

$$n = n_0 \sin \theta_{ic}, \quad (7.16)$$

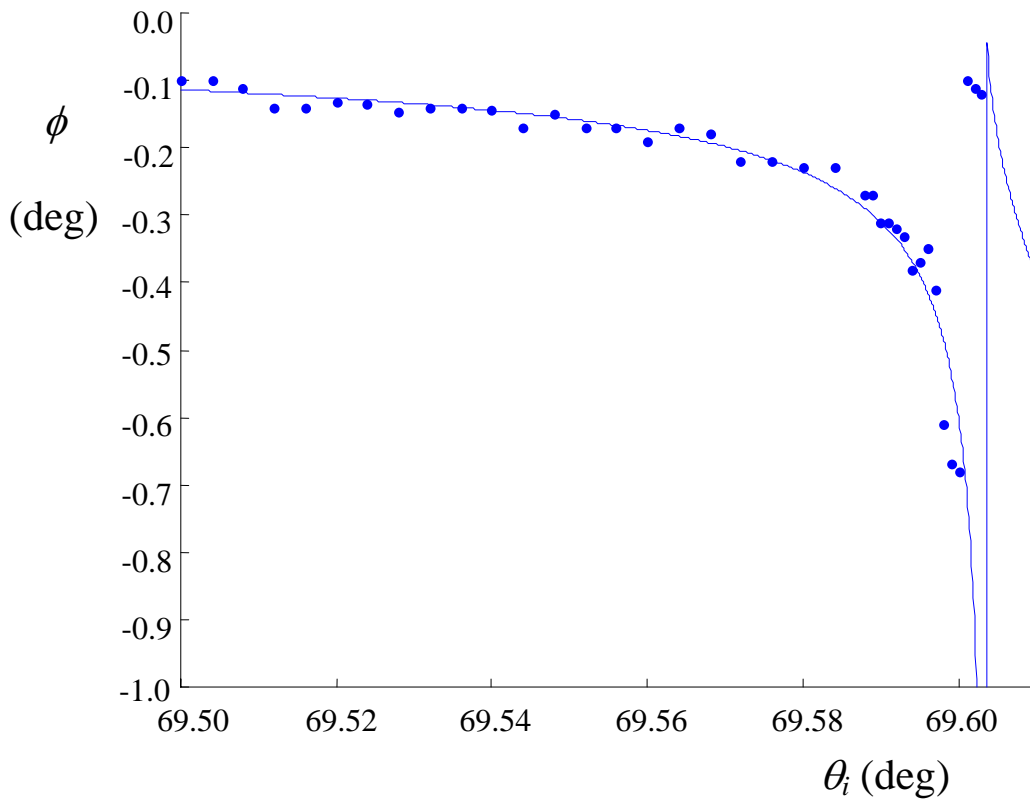
即可求得平均折射率 n 。

7.3 實驗結果

為了驗證本方法的可行性，我們使用波長為 632.8nm 的氦氖雷射，並用半波電壓為 156V 的電光調制器(Model 4002 Broadband, Newfocus)調制雷射，使其產生頻差為 1kHz 的外差光源。待測物為重量百分均為 50% 的葡萄糖溶液與蔗糖溶液。折射率為 $n_0=1.51509$ 的半球玻璃與對掌性液體一起被裝置在角解析度為 0.001° 的精密旋轉台(Model M-URM100PP, Newfocus)上。角解度為 0.001° 的鎖相放大器(Model SR850, Stanford)則用於測量相位差。實驗是在 $\theta_h=4^\circ$ 、 $\alpha=88^\circ$ 及室



(a) 50% 葡萄糖溶液相位差 ϕ 對入射角 θ_i 之量測結果與理論曲線圖



(b) 50% 蔗糖溶液相位差 ϕ 對入射角 θ_i 之量測結果與理論曲線圖

Fig. 7.3

溫為 20°C的情況下操作。首先，先讓待測物在旋轉台上緩慢旋轉以求出臨界角 θ_c 。接下來在微小於臨界角 θ_c 附近，旋轉台以 0.001° 旋轉，然後將相位差 ϕ 測出。所測量的結果分別如 Figs. 7.3(a) 與 7.3(b) 所示，其中 • 代表量測值，而實線是將參考值 n_{ref} 與 g_{ref} 代入 Eq. (7.14) 所得到。至於參考值 n_{ref} 是由 Ref. [13] 所求得，而 g_{ref} 可由下式獲得[14]

$$[\theta_s] = \frac{\theta(\text{deg})}{C_v \cdot L(\text{dm})} = \frac{\frac{2\pi}{\lambda} \cdot g_{ref} \cdot L(m) \cdot \frac{180}{\pi}}{C_v \cdot L(\text{dm})} = \frac{36}{\lambda} \frac{g_{ref}}{C_v}, \quad (7.17)$$

式中 $C_v(\text{g}/\text{cm}^3)$ 代表體積濃度， $[\theta_s]$ ($\text{deg}/(\text{dm g}/\text{cm}^3)$) 為比光旋度(可由 Ref. [6,13] 獲得)， θ 為對掌性物質的光學旋轉角，而 L 為光通過對掌性液體的光程長。Table. 7.1 兩種待測物的實驗值與參考值。此外由 Ref. [6,13] 所得之 $[\theta_s]$ 也列在其中。由 Fig. 7.3 可以明顯看到當 θ_i 接近 θ_c 時， $|\phi|$ 值會產生急遽變化。



Table 7.1 反射式光學外差偏極計對葡萄糖與蔗糖溶液之量測結果

Solution	θ_i	ϕ	$g(\times 10^7)$	$g_{ref}(\times 10^7)$	θ_c	n	n_{ref}
saccharose							
($C_w=50\%$)	69.548°	-0.160°	6.4	6.2	69.600°	1.42007	1.4201
glucose							
($C_w=50\%$)	69.340°	-0.130°	4.9	4.8	69.381°	1.41804	1.4181

Note: 1. C_w : 重量百分比濃度

2. 葡萄糖在波長 632.8nm 下的比光旋度 $[\theta_s]=44.8$ 。

蔗糖溶液在波長 632.8nm 下的比光旋度 $[\theta_s]=55.85$ 。

7.4 討論

在一般偏極干涉儀中所使用 $\theta_i = \alpha = 45^\circ$ 的條件下，當 $\theta_i < \theta_{ic}$ 時，相位差 $|\phi|$ 是在 $0-0.001^\circ$ 的範圍內。 ϕ 值在商業的高解析度相位計中極難測出。在我們的實驗中，我們可以將 $|\phi|$ 的量測值增加到 $0.1-0.2^\circ$ 的範圍內。由此結果可明顯看到 $|\phi|$ 值提高了 2 個量級以上。當 $\theta_i > \theta_{ic}$ 時，由於發生全反射，且相位差值 ϕ 此時與對掌參數無關，在此情況下，對掌性液體的平均折射率也可藉 Ref. [9] 所提的全反射外差干涉術，從 ϕ 值去求得。

由 Eq. (7.16) 我們可以得到

$$\Delta n = |n_0 \cos \theta_{ic}| \cdot \Delta \theta_i, \quad (7.18)$$

其中 Δn 及 $\Delta \theta_i$ 分別表示 n 及 θ_i 的誤差。將旋轉台的角解析度 $\Delta \theta_i = 0.001^\circ$ 及 Table 7.1 中兩樣本的 θ_{ic} 值分別代入 Eq. (7.18)，可以獲得實驗中兩測試樣本的平均折射率解析度 $\Delta n \cong 1 \times 10^{-5}$ 。

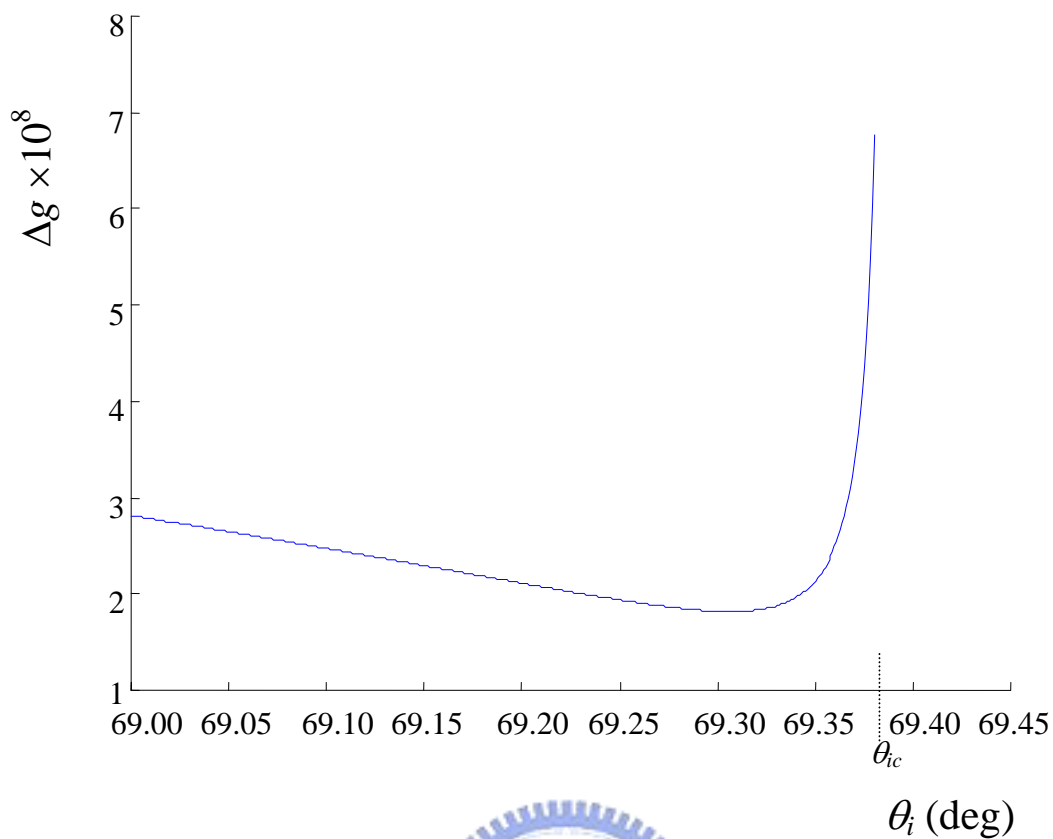
在我們的實驗條件下，Eq. (7.15) 可簡化成

$$g \cong - \frac{n_0 q_1 (\cos \theta_i + q_1) \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 \cos \theta_i - q_1 \right] \phi}{2 \sin^2 \theta_i \cos \theta_i \tan \alpha}. \quad (7.19)$$

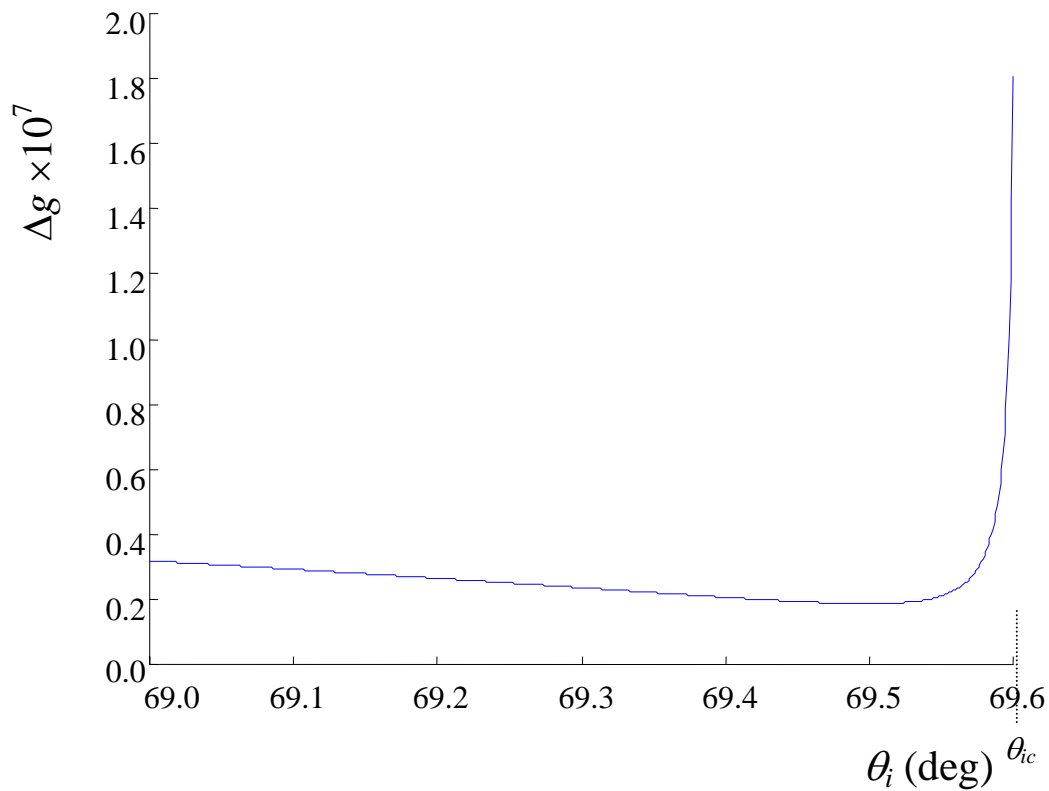
由上式，我們可以得到

$$\Delta g = \left| \frac{dg}{d\phi} \cdot \Delta \phi \right| + \left| \left(\frac{dg}{dq_1} \cdot \frac{dq_1}{d\theta} + \frac{dg}{d\theta} \right) \Delta \theta_i \right| + \left| \left(\frac{dg}{dq_1} \cdot \frac{dq_1}{dn} + \frac{dg}{dn} \right) \cdot \Delta n \right|, \quad (7.20)$$

其中 Δg 、 $\Delta \phi$ 、 $\Delta \theta_i$ 及 Δn 分別表示 g 、 ϕ 、 θ_i 及 n 的誤差。考慮二次諧波誤差、偏振混合誤差與鎖相放大器的解析度，實驗系統的相位誤差 $\Delta \phi$ 為 0.002° [10]。將 $\Delta \theta = 0.001^\circ$ 、 $\Delta n \cong 1 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha = 88^\circ$ 、 $n_0 = 1.51509$ 及 n 、 g 估計值代入 Eq. (7.20)，我們可以得到如 Fig. 7.4 所示之 Δg 對 θ_i 的關係曲線圖。當 θ_i 接近 θ_{ic} 時，Eq. (7.20) 中的最末兩項會趨近無窮大，所以 Δg 會急遽變化，這個現象可由 Fig. 7.4 看出。此外，由圖中也可看到，當 θ_i 分別在 $69.3 \sim 69.35^\circ$ 及 $69.45 \sim 69.55^\circ$ 的範圍內，兩測試樣本的解析度皆為 $\Delta g \cong 2 \times 10^{-8}$ 。



(a) 50% 葡萄糖溶液之 Δg 與 θ_i 之關係曲線圖



(b) 50% 蔗糖溶液之 Δg 與 θ_i 之關係曲線圖

Fig. 7.4

7.5 小結

在本章中，我們提出了反射式光學外差偏極計測量對掌性物質的平均折射率與對掌參數。當光在半球玻璃與對掌性物質介面的入射角接近臨界角，且檢偏板的穿透軸設定於適當的條件下時，s-與p- 偏極反射光之間的相位差會被增加到可測範圍。因為本架構是共光程且用外差干涉術量測，所以有高解析度與穩定度的優點。在實驗當中我們針對兩重量百分比皆為 50% 的葡萄糖溶液與蔗糖溶液分別去測量其平均折射率與旋轉參數，兩者的平均折射率與旋轉參數皆可得到 1×10^{-5} 與 2×10^{-8} 的精確度。



參考文獻

1. M. P. Silverman, J. Badoz, “Light reflection from a naturally optically active birefringent medium,” *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 1163-1173 (1990).
2. M. P. Silverman, “Reflection and refraction at the surface of a chiral medium comparison of gyrotropic constitutive relations invariant or noninvariant under a duality transformation,” *J. Opt. Soc. Am. A* **3**, 830-837 (1986).
3. M. P. Silverman, J. Badoz, and B. Briat, “Chiral reflection from a naturally optically medium,” *Opt. Lett.* **17**, 886-888 (1992).
4. M. P. Silverman, N. Ritchie, G. M. Cushman, and B. Fisher, “Experiment configurations using optical phase modulation to measure chiral asymmetries in light specularly reflected from a naturally gyrotropic medium,” *J. Opt. Soc. Am. A* **5**, 1852-1862 (1988).
5. H. J. King, C. Chou, H. Chang, and Y. C. Huang, “Concentration measurements in chiral media using optical heterodyne polarimeter,” *Opt. Commun.* **110**, 259-262 (1994).
6. T. W. King, G. L. Cote, R. McNichols, and M. K. Goetz, “Multispectral polarimetric glucose detection using a single Pockels cell,” *Opt. Eng.* **33**, 2746-2753 (1994).
7. C. Chou, Y. C. Huang, C. M. Feng, and M. Chang, “Amplitude sensitive optical heterodyne and phase lock-in technique on small optical rotation angle detection of chiral liquid,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 356-359 (1997).
8. G. L. Cote, M. D. Fox, and, and R. B. Northrop, “Noninvasive optical polarimetric glucose sensing using a true phase technique,” *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **39**, 752-756 (2000).
9. M. H. Chou, J. Y. Lee, and D. C. Su, “Refractive-index measurement based on the

- effects of total internal reflection and the uses of heterodyne interferometry,” *Appl. Opt.* **36**, 2936-2939 (1997).
10. M. H. Chiu, J. Y. Lee, and D. C. Su, “Complex refractive-index measurement based on Fresnel’s equations and the uses of heterodyne interferometry,” *Appl. Opt.* **38**, 4047-4052 (1999).
11. M. P. Silverman, and J. Badoz, “Multiple reflection from isotropic chiral media and the enhancement of chiral asymmetry,” *J. Electromagn. Wave Appl.* **6**, 587-601 (1992).
12. M. P. Silverman, and J. Badoz, “Large enhancement of chiral asymmetry in light reflection near critical angle”, *Opt. Commun.***74**, 129-133 (1989).
13. R. C. Weast (ed), “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*,” Chemical Rubber, Boca Raton, 61st, ed., D227-270, E418 (1981).
14. N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody (Eds.), “*Circular Dichroism: Principles and Applications*,” 2nd ed., Wiley, New York, Ch.1 (2000).

