

利用 K-K 关系测量无支撑聚酯薄膜 红外光学常数色散曲线

王永泰 徐谨民 林 林

(南开大学中心实验室)

摘要——利用傅里叶变换红外光谱法记录了聚酯薄膜红外透射光谱, 用光谱中的干涉条纹测量高波数区的折射率及薄膜的厚度。根据对实验光谱的连续 Kramers-Kronig 分析和光谱模拟计算得到了该薄膜消光系数 $K(\nu)$ 和折射率 $n(\nu)$ 的色散曲线 ($3100 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$), 在这些光学常数色散谱中完全消除了干涉条纹的干扰。这一方法适用于各种无支撑固体薄膜。

一、前 言

对于可以做为光学材料的高聚物无支撑薄膜或其他固体薄膜来说, 消光系数 $K(\nu)$ 、折射率 $n(\nu)$ 和厚度 L 是 3 个重要参数。利用 $K-K$ 变换由透射光谱获得上述光学常数是一个简便、可靠的方法^[1-4]。我们使用自编的计算机程序测量了聚酯薄膜的红外区光学常数色散曲线 $K(\nu)$ 和 $n(\nu)$, 获得了比较满意的结果。

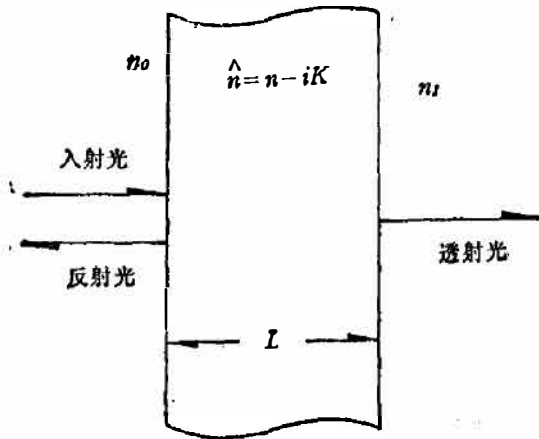
二、测 量 原 理

1. 利用干涉条纹计算红外光谱高波数区折射率 n_∞ 及薄膜厚度 L

测量无支撑光学薄膜吸收时, 由于两个界面的反射及干涉条纹的影响, 很难获得真实的透射率值。比如在薄膜的红外高波数区 ($6400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) 吸收较弱, 干涉条纹的幅度往往超过吸收峰的高度。针对这种弱吸收情况, 可以利用入射光垂直界面入射时光谱干涉条纹中的最高透射率 T_{\max} 和最低透射率 T_{\min} , 同时得到 K 、 n 、 L 值^[5]。图 1 表示一个各向同性的均匀的吸收性介质薄膜, 它具有复折射率 $\hat{n} = n - iK$, 实部为折射率 n , 虚部为消光系数 K 。薄膜两侧为空气, 所以有 $n_0 = n_1 = 1$ 。假设入射光为单位振幅, 在垂直入射情况下, 透射光电矢量振幅为

$$A = \frac{t_1 t_2 e^{-i2\pi \hat{n} L \nu}}{1 + r_1 r_2 e^{-i4\pi \hat{n} L \nu}} \quad (1)$$

其中 t_1 、 t_2 、 r_1 、 r_2 分别为薄膜前后两个表面的菲涅尔透射系数和反射系数, 它们分别为



$$t_1 = \frac{2}{1+n-iK}, \quad t_2 = \frac{2(n-iK)}{1+n-iK},$$

$$r_1 = \frac{1-n+iK}{1+n-iK}, \quad r_2 = \frac{-(1-n+iK)}{1+n-iK}.$$

透射光光强为

$$T = A \cdot A^*. \quad (2)$$

将式(1)代入式(2), 可得:

$$T = \frac{16(n^2+K^2)\beta}{A+B\beta^2+2\beta[C\cos(4\pi nLv)+D\sin(4\pi nLv)]}, \quad (3)$$

其中 $A = [(n+1)^2+K^2]^2$, $B = [(n-1)^2+K^2]^2$, $C = 4K^2 - (n^2+K^2-1)^2$, $D = 4K(n^2+K^2-1)$, $\beta = e^{-4\pi KLv}$. 当介质薄膜为弱吸收时, 即 $K^2 \ll n^2$ 的情况下, 式(3)可简化为

$$T = \frac{16n^2\beta}{C_1^2 + C_2^2\beta^2 + 2C_1C_2\beta \cos(4\pi nLv)}, \quad (4)$$

其中 $C_1 = (n+1)^2$, $C_2 = -(n-1)^2$. 通常在薄膜的红外区高波数波段, $K(\nu)$ 和 $n(\nu)$ 的色散很小, 而且 $K^2(\nu) \ll n^2(\nu)$.

当 $4\pi nLv = m\pi$ 时 (m 为正整数), 式(4)中透射光强 T 将出现极值, 其极大值和极小值分别为

$$T_{\max} = 16n^2\beta / (C_1 + C_2\beta)^2, \quad (5)$$

$$T_{\min} = 16n^2\beta / (C_1 - C_2\beta)^2. \quad (6)$$

将式(5)与式(6)联立求解, 可得

$$n = [N + (N^2 - 1)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

这里 $N = 1 + 2(T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} \cdot T_{\min})$. 这样, 利用高波数波段中某一波数的 T_{\max} 和 T_{\min} 值可以求得该波数处的 n 值, 而任意波数处的 T_{\max} 和 T_{\min} 值都可以用插值法计算. 薄膜厚度 L 值可利用两个光强极大值或极小值的波数 ν_1 、 ν_2 , 由式(8)

$$L = \frac{l}{2[n(\nu_1) \cdot \nu_1 - n(\nu_2) \cdot \nu_2]} \quad (8)$$

算得, 其中 l 为波数 ν_1 、 ν_2 之间间隔的干涉条纹数, $n(\nu_1)$ 、 $n(\nu_2)$ 分别为波数 ν_1 和 ν_2 处的折射率.

2. 利用连续 $K-K$ 变换计算光学常数色散曲线

$K-K$ 变换是光学常数 $K(\nu)$ 和 $n(\nu)$ 之间的基本关系式, 与介质材料的其它常数无关. 由公式

$$n_i(\nu) = n_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{K(\nu') \cdot \nu'}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu', \quad (9)$$

给出从 $K(\nu)$ 获得 $n(\nu)$ 的 $K-K$ 积分关系式, 其中 n_∞ 是介质材料的无限远波数的折射率, 计算中可用红外区高波数波段折射率代替. $K-K$ 分析的主要误差是由于可以获得光谱信息的波数区间受到限制而引起的. Hawranek 等讨论了有限波数区间带来的误差以及忽略邻近谱带造成的影响^[6]. Jezierski 等分析了 $K-K$ 分析的精度^[7].

由薄膜的透射谱 $T(\nu)$ 可以直接获得消光系数谱 $K(\nu)$, 但这只是一种表观谱 $K_o(\nu)$, 其中包含着薄膜界面反射和干涉的影响, 所以, 仅通过一次 $K-K$ 分析不可能得到真实的 $n(\nu)$ 谱, 必须用迭代方法逐次逼近。在迭代循环过程中涉及到的另一种类型的计算是光谱模拟。光谱模拟计算就是在已知 $K(\nu)$ 、 $n(\nu)$ 谱的情况下, 按式(3)求出模拟透射率谱 $T'(\nu)$, 进而得出消光系数计算谱 $K_{oo}(\nu)$ 。根据计算谱 $K_{oo}(\nu)$ 与表观谱 $K_o(\nu)$ 的差异对光学常数谱进行修正, 如此反复迭代以获得接近真实的光学常数谱。这一迭代过程可表示为

$$K^{(j+1)}(\nu) = K^{(j)}(\nu) + [K_{o,i}(\nu) - K_{oo,i}^{(j)}(\nu)],$$

$$(i=1, 2, \dots, M) \quad (10)$$

这里, $K^{(j)}(\nu)$ 为第 j 次迭代循环得到的 $K(\nu)$ 谱, $K^{(j+1)}(\nu)$ 为第 $j+1$ 次迭代循环得到的 $K(\nu)$ 谱, $K_{o,i}(\nu)$ 为表观 $K(\nu)$ 谱, $K_{oo,i}^{(j)}(\nu)$ 是第 j 次迭代循环通过光谱模拟计算得到的计算谱, M 是对实验谱进行 $K-K$ 分析的数据点数。

将第 j 次迭代循环中, 对 $K^{(j)}(\nu)$ 谱的绝对修正量的平均值记作 $\bar{C}^{(j)}$, 可表达为

$$\bar{C}^{(j)} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |K_{o,i}(\nu) - K_{oo,i}^{(j)}(\nu)|。$$

为了达到一定的测量计算精度, 迭代循环过程应一直进行到绝对修正量的平均值 $\bar{C}^{(j)}$ 小于某个很小的预定值为止。

三、实验与结果

我们根据以上测量原理编制计算机程序, 对聚酯薄膜的实验光谱进行迭代计算, 得到较为满意的光学常数色散曲线 $K(\nu)$ 和 $n(\nu)$ 。

1. 实验仪器与条件

实验采用美国 NICOLET 公司提供的 MYLAR 聚酯薄膜。实验光谱用 NICOLET 170SX 傅里叶变换红外光谱仪测绘。谱图波数范围为 $6400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 数据点间隔约为 1.9 cm^{-1} , 通过样品的光束尺寸被光阑限制在 3 mm 左右, 这样可以忽略样品薄膜的楔形影响。 $K-K$ 分析的波数范围为 $3100 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$, 迭代计算使用 NIC-1280 计算机系统进行。

2. 模拟光谱的计算结果

图 2 给出了模拟光谱的计算结果, 图中曲线 A 为消光系数谱 $K(\nu)$, 是在 $2000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波数区间由 5 个 Lorentz 型曲线合成的。曲线 B 是由 A 进行 $K-K$ 变换得到的折射率谱 $n(\nu)$ 。曲线 C 是用 $K(\nu)$ 和 $n(\nu)$ 由式(3)得到的模拟薄膜吸光度谱 $A(\nu)$, 在曲线 C 中可明显观察到干涉条纹的干扰。谱 A 中的 K_{\max} 值对有机薄膜材料的强吸收与弱吸收具有一定的代表性。从谱 B 中可以看到, 在孤立吸收带的反常色散区中, 折射率 $n(\nu)$ 随着波数减小而增加。将谱 C 作为一个假定的实验光谱进行迭代计算, 每次迭代循环可得到一个计算谱 $K^{(j)}(\nu)$, $K^{(j)}(\nu)$ 谱与真实谱 A 的差谱记做 $\Delta K^{(j)}(\nu)$ 。图 3 中给出了前 3 次迭代循环中的差谱 $\Delta K^{(j)}(\nu)$ ($j=1, 2, 3$) 及每次迭代中的绝对修正量平均值 $\bar{C}^{(j)}$ 。考虑到计算精度和计算速度两个因素, 我们将 $\bar{C}^{(j)} \leq 2 \times 10^{-4}$ 确定为迭代循环终止的条件。

3. 实测光谱结果

图 4 给出了 MYLAR 膜的实测光谱 $A(\nu)$ 和光学常数色散谱 $K(\nu)$ 、 $n(\nu)$ 。迭代初值 n_o 和 L 是利用透射谱 $T(\nu)$ 中高波数波段 ($6400 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) 的干涉条纹, 由式(7)、(8)计算

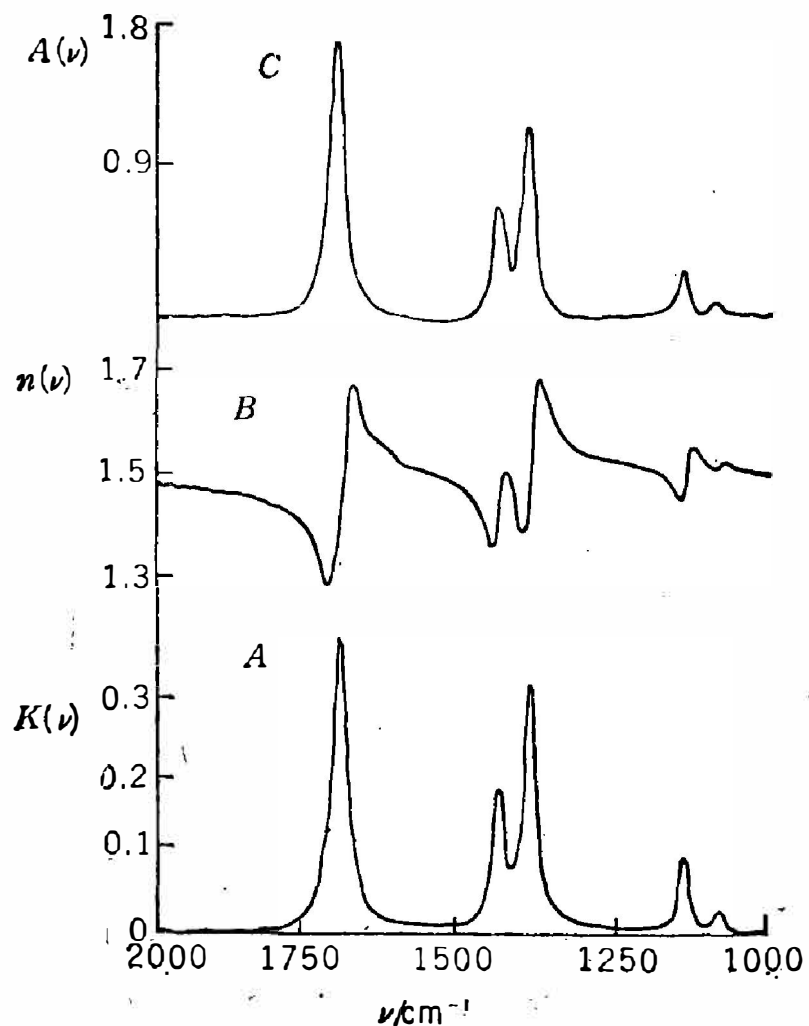


图2 A: 消光系数谱 $K(\nu)$, B: 折射率谱 $n(\nu)$, C: 模拟的薄膜吸光度谱 $A(\nu)$ ($n_s=1.5, L=4.5 \mu\text{m}$)
 Fig. 2 A: Extinction coefficient spectrum $K(\nu)$, B: Refractive index spectrum $n(\nu)$, C: Simulated thin film absorbance spectrum $A(\nu)$ ($n_s=1.5, L=4.5 \mu\text{m}$)

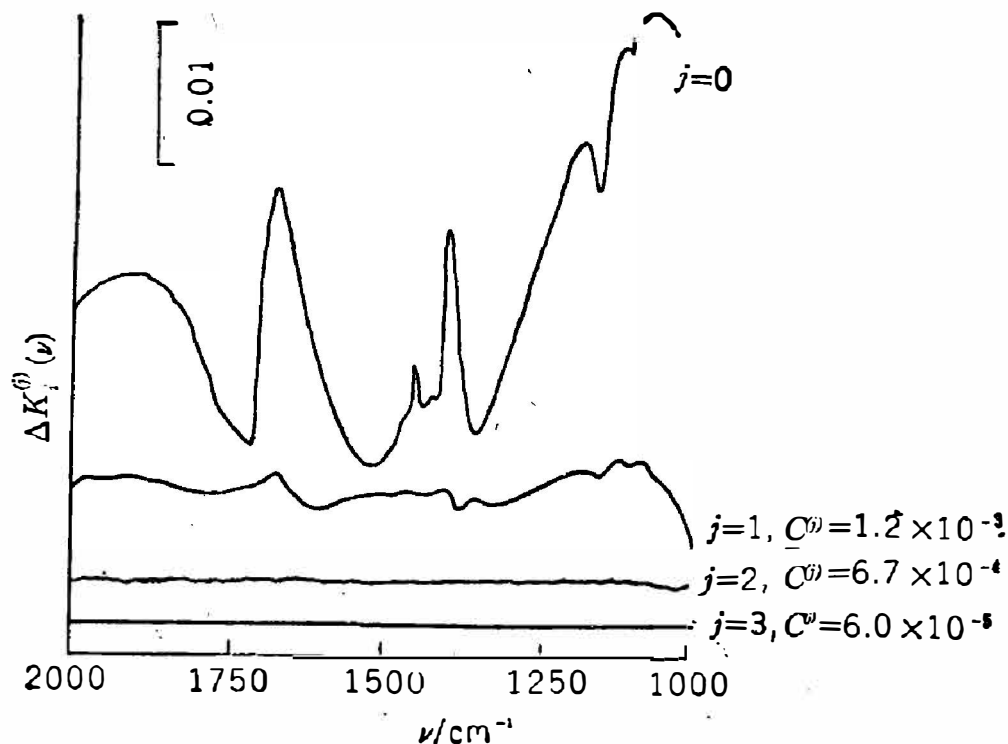


图3 每次迭代循环中真实谱和计算的消光系数谱之间的差谱 $\Delta K_i^{(j)}(\nu)$ ($\bar{C}^{(j)}$ 表示在第 j 次迭代循环中对 $K_i^{(j)}(\nu)$ 的绝对修正量平均值)
 Fig. 3 The difference spectrum $\Delta K_i^{(j)}(\nu)$ between the true and calculated extinction coefficient spectra in each iterative cycle. $\bar{C}^{(j)}$ indicates the average value of the absolute correction quantity for $K_i^{(j)}(\nu)$ in the j th iterative cycle.

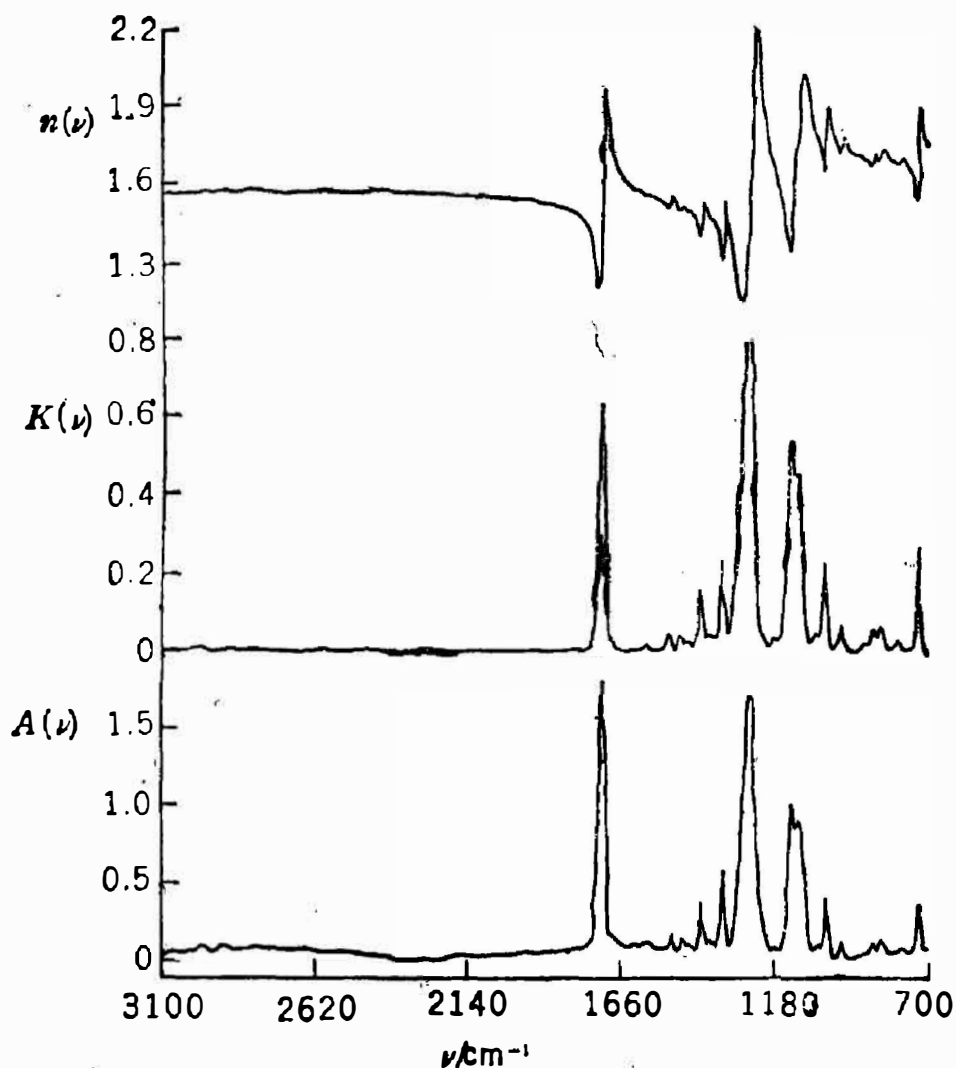


图4 MYLAR膜的实测吸光度谱 $A(\nu)$ 及消光系数谱 $K(\nu)$ 、折射率谱 $n(\nu)$ ($n_s=1.588$, $L=2.91\mu\text{m}$)

Fig. 4 Measured absorbance spectrum $A(\nu)$ and the corresponding extinction coefficient spectrum $K(\nu)$ and refractive index spectrum $n(\nu)$ of MYLAR film ($n_s=1.588$, $L=2.91\mu\text{m}$).

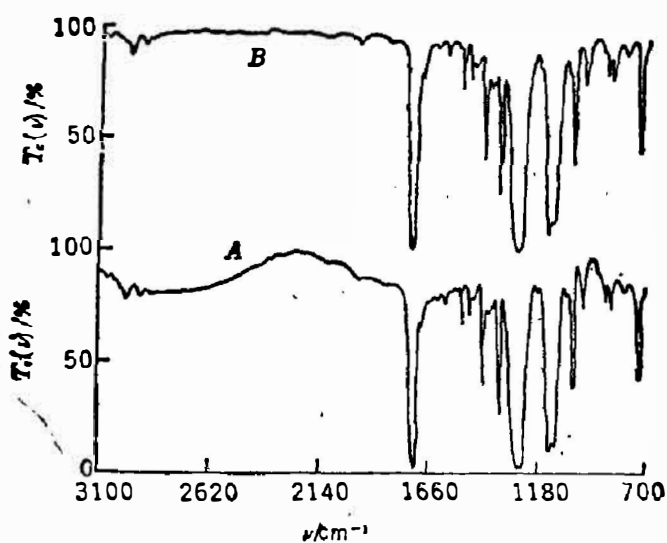


图5 A: MYLAR膜实验透射率谱 $T_e(\nu)$, B: MYLAR膜计算的透射率谱 $T_c(\nu)$

Fig. 5 A: Experimental transmittance spectrum $T_e(\nu)$ of MYLAR film, B: Calculated transmittance spectrum $T_c(\nu)$ of MYLAR film.

表1 MYLAR 膜的光学常数色散极值(膜厚 2.91 μm)

Table 1 Optical constant dispersion extrema for MYLAR film
(film thickness: 2.91 μm).

$\nu(\text{cm}^{-1})$	K_{max}	n_{min}	n_{max}	$\nu(\text{cm}^{-1})$	K_{max}	n_{min}	n_{max}
2981.4	0.013	1.568	1.577	1286.3	0.837	1.144	2.210
2969.8							
2948.6							
2913.9	0.009	1.572	1.576	1135.9	0.551 0.472	1.329	2.013
2908.1							
2900.4							
1965.1	0.010	1.533	1.535	1025.9	0.235	1.644	1.890
1959.3							
1953.5							
1737.5	0.643	1.193	1.966	977.7	0.076	1.717	1.767
1720.2							
1712.5							
1531.3	0.021	1.550	1.557	879.4	0.066	1.664	1.698
1577.5							
1573.6							
1508.1	0.054	1.495	1.537	856.2	0.076	1.673	1.720
1506.1							
1502.3							
1475.3	0.046	1.486	1.506	796.4	0.038	1.676	1.691
1471.4							
1467.6							
1415.5	0.165	1.387	1.525	736.7	0.290	1.533	1.877
1409.7							
1403.9							
1346.1	0.266	1.303	1.530				
1340.3							
1336.4							

* 该吸收峰为双峰

得到的, 计算结果 $n_{\infty} = 1.588$ 、 $L = 2.91 \mu\text{m}$ 。从图 4 可以看出光学常数色散谱没有干涉条纹的干扰, 这表明 n_{∞} 和 L 计算准确。用这种方法可以得到完全消除干涉条纹的透射率光谱图, 如图 5 所示。比起某些为消除透射光谱干涉条纹而必须增添一些特殊装置的测量方法^[8], 这种方法既经济又简单可靠。MYLAR 膜的消光系数色散曲线 $K(\nu)$ 和折射率色散曲线 $n(\nu)$ 的极值数据列于表 1。将图 4 中 $K(\nu)$ 谱与 $A(\nu)$ 谱相比, 指纹区吸收峰强度比 O—H 伸缩振动区要强一些。对于不同厚度的薄膜来说, 如果吸光度值在测量仪器的线性范围内, 得到的光学常数色散谱就相差不大^[9]。

致谢——本文承蒙南开大学光学所陈文驹教授审阅并提出宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] Hawranek J. P. et al., *Spectrochim. Acta*, **32A**(1976), 85.
- [2] Ribbgard G. K. et al., *Appl. Spectrosc.*, **34** (1980) 6: 638.
- [3] Graf R. T. et al., *Appl. Spectrosc.*, **39**(1985)3: 405.
- [4] 褚君浩, 红外研究, **2** (1983), 1:25.
- [5] Manificier J. C. et al., *J. Phys.*, **9E** (1976), 1002.
- [6] Hawranek J. P. et al., *Spectrochim. Acta*, **32A**(1976), 99.
- [7] Jezieraki K. et al., *Opt. Appl.*, **12**(1982), 93.
- [8] Teng V. T. et al., *Appl. Spectrosc.*, **40**(1986), 421.

MEASUREMENT OF INFRARED OPTICAL CONSTANT DISPERSION CURVES OF FREE-STANDING THIN POLYESTER FILM BY KRAMERS-KRONIG RELATIONSHIP

WANG YONGTAI XU JINMIN LIN CHUI

(Central Laboratory, Nankai University)

ABSTRACT

The transmittance spectrum of free-standing thin polyester film is recorded with Fourier transform infrared spectroscopy. The interference fringes present in the above spectrum have been used to measure refractive index in high wavenumber region and the film thickness. The dispersion curves of extinction coefficient $K(\nu)$ and refractive index $n(\nu)$ ($3100\sim 700\text{ cm}^{-1}$) are obtained on the basis of the continuous Kramers-Kronig analysis and the spectroscopic simulative calculation from the observed spectrum. The disturbance of interference fringes is thoroughly eliminated in these dispersion spectra. This method is suitable for all kinds of free-standing solid films.