

用 FTIR 光谱技术测定固体和 液体光声池频响特性

俞 钢 张贵忠 张存洲 张光寅

(南开大学物理系)

摘要——提出一种利用傅里叶变换红外 FTIR 光谱技术测量固体、液体光声池频响特性的简便方法,从理论上论证了该方法的可行性,并用于测量几种不同结构参数光声池的幅频特性。实验结果与我们用广义亥姆霍兹理论的计算结果符合很好。讨论了光声池声传递特性对光谱测量结果的影响及在 FTIR 光声光谱测量中利用共振增强效应进行固体样品痕量检测的可能性。

一、引 言

近年来光声光谱(PAS)技术得到越来越广泛的应用^[1,2]。为了适应各类样品和不同测量条件的要求,设计了多种光声池^[3~4],但其基本结构都相似。对固体、液体光声测量,近年大多采取用一只细声导管将池体分为样品腔和测量腔两部分的结构,图1为这种结构的一

种示意图。采用此种结构的理由:一是可减少样品腔的气体空间以提高测量灵敏度;二来可避免散射光照射到微音器上造成噪声干扰;三则还可以通过改变样品腔形状和结构参数(如利用各种垫片改变样品室的容积)适应各种样品需要,以及利用适当长的声导管扩大 PAS 方法的测量温度范围。但这种以气体作传声介质,用微音器测量声压的光声池对不同调制频率的光声信号的响应是极不平坦的^[5],这对某些光声测量结果有很大影响。这一问题至今还没有引起足够的重视。事实上现在几乎所有固体光声光谱的分析都是以 Rosenowig-Gersho 理论^[6]为依据的,但是这个理论却仅仅描述了固体表面气体热扩散长度内的温度及相应压力的变化。测量中,这一压力是经过气体传声器的耦合才作用到微音器上的,因而微音器感受的压力变化不能直接反映 R-G 理论所预期的光声信号。当气体传声器的响应函数不平坦时,所有与光调制频

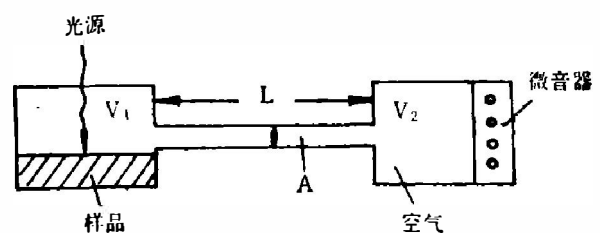


图1 双腔式光声池结构示意图

Fig. 1 Schematic representation of a PAS cell with two chambers.

率的光声信号,当气体传声器的响应函数不平坦时,所有与光调制频

本文 1987 年 4 月 17 日收到。修改稿 1987 年 8 月 10 日收到。

率 ω 相关的光声测量(包括光声信号 S 随光调制频率 ω 变化关系的测量和 FTIR 光声光谱的测量)结果都应慎重分析。我们实验中发现^[7]即使利用黑体信号对光谱进行归一化处理, FTIR 光声光谱中除了反映出样品分子振动的特征吸收外, 还有可能出现由于测量系统中传递特性不平坦而形成的某些虚假的光谱结构。我们的分析结果表明^[8], 光声探测系统的频响不平坦主要由光声池中气体传声器的声学响应不平坦引起, 对图 1 所示的光声池结构, 会出现声共振现象。

上述事实表明: 了解光声池的频响特性对固体光声池的设计和光声光谱分析是十分重要的。测量光声池频响特性的传统方法是用一束经斩波器调制的单色光照射到光声池中的样品上, 通过逐点测量不同斩波频率下光声信号响应来获得频响特性。很明显, 该方法除了费时较长及测量范围常受机械斩波器限制等缺点外, 主要问题还在于测量结果中含有样品光声信号本身随调制频率变化的因素, 因而不能完全反映光声池内气体传声器的频响特性。为了解决这一问题, Nordhaus^[5]等人用双微音器方法来获取气体传声器的频响特性。但它需要增加辅助池, 必须改变待测池状态才能获得光声池频响特性, 因而并不实用。本文提出一种利用 FTIR 光谱仪的光调制特性和 Fellgett 多路性优点, 通过直接测量黑体的光声光谱来获得光声池频响特性的新方法。实际测量结果表明: 这是一种可在很宽频域内直接获得光声池频响特性的简便有效的方法。

二、测量原理

图 2 为 FTIR 光声光谱仪的结构示意图。由 FTIR 光谱仪的工作原理^[9]可知对波数 $\tilde{\nu}$, 光谱分布函数 $A(\tilde{\nu})$ 的单色光经过迈克尔逊干涉仪入射到样品上的光强 $I(\tilde{\nu}, x)$ 应满足

$$I(\tilde{\nu}, x) = KA(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi \cdot \tilde{\nu} \cdot 2x)], \quad (1)$$

式中 x 为动镜偏离零光程差点的位移, $2x$ 即为空气中经过两个平面反射镜反射后两相干光束的光程差, K 为由仪器决定的常数比例因子。由于光谱仪是以给定的动镜扫描速度 V_m 采集数据, 因而有 $x = Vt$, 这里 t 为时间。不难看出, 经过迈氏干涉仪入射到样品的光强受到动镜的调制, 调制圆频率为 $\omega = 4\pi\tilde{\nu}V_m$ 。由此得出一个重要结论是: FTIR 复原光谱图中不同波数的光谱信号是在不同光调制频率下获得的, 且波数 $\tilde{\nu}$ 与光调制频率 ω 之间存在正比关系。

光声池中微音器探测到的压力信号是样品吸收光后, 在固体表面产生热扩散长度

气体层即 Rosenowaig-Gersho 活塞压力变化, 再经过密封池腔内气体传声器传递而获得的。设气体传声器声传递函数为 $\tilde{I}_c(\omega) = T_c(\omega)\exp[i\phi(\omega)]$, 则对波数 $\tilde{\nu}$, 单色光微音器测得的压力信号为

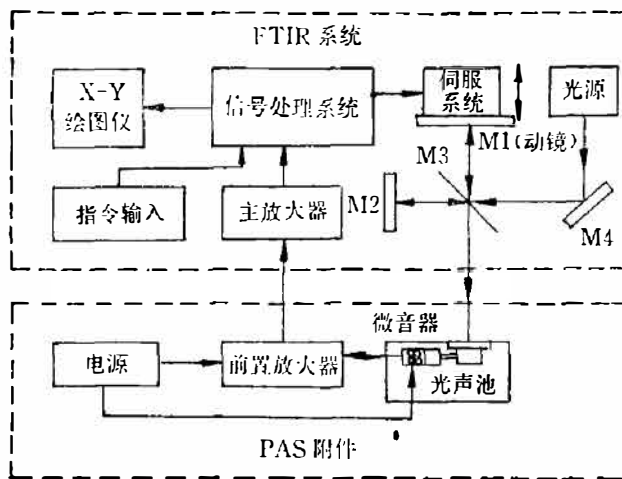


图 2 FTIR 光声光谱测量系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the FTIR-PAS system.

$$Q'(\tilde{\nu}, x) = Q(\tilde{\nu}, x) \tilde{T}_0(\omega), \quad (2)$$

其中 $Q(\tilde{\nu}, x)$ 为 R-G 活塞压力值。在光源为复色光情况下, 由微音器测得的压力信号应满足

$$S(x) = \int Q'(\tilde{\nu}, x) d\tilde{\nu} = \int Q(\tilde{\nu}, x) \tilde{T}_0[\omega(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu}. \quad (3)$$

R-G 理论^[6] 通过对简化的光声体系求解热扩散方程, 得出了固体、气体界面附近温度分布的严格表达式, 并在池内气体层厚度 l_0 大于气体热扩散长度 μ_0 情况下得出了样品表面气体层的近似压力信号,

$$Q(\tilde{\nu}, x) \propto \begin{cases} \beta(\tilde{\nu}) \cdot I(\tilde{\nu}, x) \cdot \omega^{-a}, & (\text{非光声饱和时}) \\ I(\tilde{\nu}, x) \cdot \omega^{-1}, & (\text{光声饱和时}) \end{cases} \quad (4a)$$

$$(4b)$$

其中 $\beta(\tilde{\nu})$ 为样品光吸收系数, a 为一个与样品有关的常数。将式(1)、(4)代入式(3), 并取其交流分量, 得到微音器测得的压力信号为

$$S(x) \propto \begin{cases} \int K \beta(\tilde{\nu}) A(\tilde{\nu}) \omega^{-a}(\tilde{\nu}) \tilde{T}_0[\omega(\tilde{\nu})] \exp(i4\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}, & (5a) \\ \int K A(\tilde{\nu}) \omega^{-1}(\tilde{\nu}) \tilde{T}_0[\omega(\tilde{\nu})] \exp(i4\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}. & (5b) \end{cases}$$

由式(5a)可知, 样品不饱和 PAS 干涉图 $S(x)$ 经过 FT 变换所得的单光路复原光谱正比于 $A(\tilde{\nu})\beta(\tilde{\nu})\tilde{T}_0(\omega)\omega^{-a}$ 。人们通常利用(5b), 借助测量黑体样品饱和 PAS 作参考光谱来消除 $A(\tilde{\nu})\tilde{T}_0(\omega)\omega^{-a}$ 因子, 以获得样品吸收光谱 $\beta(\tilde{\nu})$ 。但是, 由于 $\tilde{T}_0(\omega)$ 与样品池气体空间的大小有关, 即与样品量有关, 因而导致实验过程中很难完全消除 $\tilde{T}_0(\omega)$ 对光谱测量的影响, 这从理论上证明了研究光声池频响特性 $\tilde{T}_0(\omega)$ 的必要性。

由(5b)还可以看出: 如果能通过一个合适的参考光谱 $R(\tilde{\nu})$ 来反映 $A(\tilde{\nu})\omega^{-1}$ 特点, 则可以通过黑体样品 FTIR-PAS 与 $R(\tilde{\nu})$ 之比来获得光声池声传递特性 $\tilde{T}_0(\omega)$, 这就是本文提出的测量方法的理论依据。

三、测量方法和结果

本文方法的测量误差主要取决于参考黑体样品与测量黑体样品的光谱的偏差程度。实验中我们用 DTGS 探测器测量空气光路获得参考光谱 $R(\tilde{\nu})$, 探测器上的黑体吸收反映了 $A(\tilde{\nu})\omega^{-1}$ 的响应特性^[10]。经过对多种黑体样品的选择, 我们发现橡胶工业中普遍使用的高耐磨碳黑与 DTGS 上黑体物质的光谱特征最为相似, 因而取作本实验的测量样品。由于 FTIR 光谱仪动镜扫描速度是由一个装有振荡器的伺服电路控制, 由 He-Ne 激光器保证 x 位移测量的精度, 故调制频率 f 的测量精度是足够的。

图 3 给出了我们利用本文提出的方法, 在南开大学中心实验室用 NICOLET-170SX 傅里叶红外光谱仪对商售 NICOLET-GILFORD 光声附件幅频特性的测量结果。实验时取动镜速度为 0.2042cm/s。由于实验测量的是单边干涉图, 并经过相位校正, 因而实验结果直接反映了光声池的传递函数幅频特性 $T_0(\omega)$ ^[11, 12]。为了便于比较, 图中还给出了我们基于广义亥姆霍兹理论^[5], 利用光声池结构参数和室温、常压条件下空气的力学和热学参数算得的幅频特性。有关光声池传递特性的理论分析方法和计算机辅助分析步骤将另文发表。

图 3 表明理论计算值与实际测量结果相符很好, 表明了这种测量方法的可行性。图中测得的共振峰位置 ($f_0=1.46\text{kHz}$) 与 Vidrine^[10] 对同类光声池的测量结果一致。但是

Vidrine 没有利用 FTIR 的多通道优点,而是利用本文第一部分阐述的传统测量方法,即在

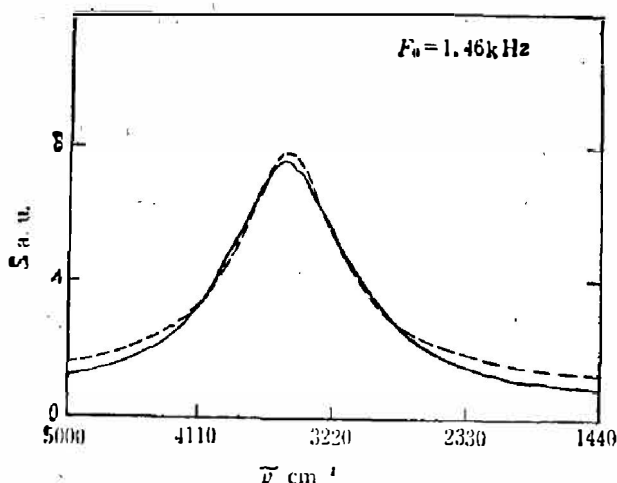


图3 NICOLET FTIR 光声池的幅频响应
(实线为测量结果,虚线为计算结果)

Fig. 3 Measured (solid line) and calculated (dotted line) results of amplitude-frequency response of the commercial NICOLET FTIR-PAS cell.

确定波数下测量黑体样品的 PAS 信号对不同光调制频率的响应,其结果由于没有消除样品 ω^{-1} 因子的影响而不能直接反映光声池的频响特性。另外, Vidrine 的测量结果需要测量 40 个光谱才能得到,这也证实了本文测量方法的优越性。图 3 的实验曲线与理论值的微小偏差来源于理论模型中对某些次要因素的近似处理,及样品吸附的水吸收带干扰。此外我们还对吉林大学制作的光声池和我们自制的变温光声池频率特性进行了测量和理论分析,结果也完全一致。

光声池传递函数的相频特性 $\phi(\omega)$ 也可以用 FTIR-PAS 方法来分析,本文已从原理上进行了讨论。测量中只须将单边采样测量对称干涉图改为双边采样,并且不作相位修正,保持干涉图的非对称特征,就可以获取

$\phi(\omega)$ 。McGovern 等人^[11]曾用此法分析样品的高温辐射光谱,有关详细讨论可参看参考文献[12]。

四、讨 论

本文提出的光声池频率特性测量方法将传统的冗繁频响测量工作简化为常规 FTIR 光谱测量,用 FTIR 光谱仪代替了多通道频谱分析仪,由于 FTIR 的 Fellgett 优点使得频响测量工作大为简化,并且只用光谱仪器就可以完成,这对光谱实验室是很有实际意义的。由于许多 FTIR 光谱仪具有很宽的镜速调节范围(NICOLET-170SX 型光谱仪镜速可在 0.07~4.00 cm/s 之间按 48 个档次选取,相应频率覆盖可达 56~48000 Hz),因而可以通过选取不同镜速来获得所关心的频域内的频响特性。在给定镜速下,一帧 4000~400 cm^{-1} 中红外区的光谱图就能包括一个数量级频宽内的响应特性,因而本文提出的频响测量方法具有简便、频率测量范围宽、测量时间短等特点。

原则上,本文所提出的方法并没有受到光声池窗口透光范围的限制,对于紫外、可见、近红外波段使用的石英窗口,光声池可以通过 FTIR 光谱仪在近红外区工作直接测量频响特性。

图 1 为固体样品 PAS 测量中常用的光声池,实际上是一种声学亥姆霍兹声腔结构,它必然存在声共振特性。虽然人们数十年前就开始在气体 PAS 测量中利用共振效应进行气体痕量检测,但就我们所知,在固体 PAS 工作中利用光声信号共振增强来进行光谱分析的工作还未见报道。我们的分析结果^[8]表明,适当选择光声池结构参数并采用空气作声媒质,即使在室温常压条件下也可利用声共振增强使测量灵敏度提高一个数量级以上,并且信噪比也有明显改善。由于此手段能有效地减少微音器和前置放大器噪声(FTIR-PAS 测量中

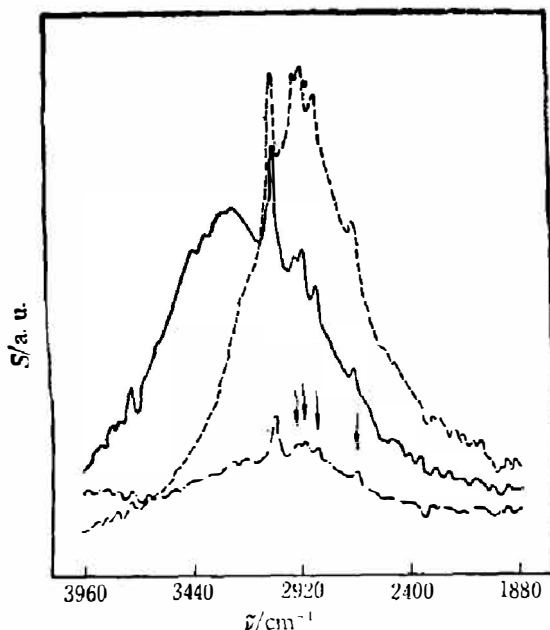


图4 FTIR 光声光谱的共振增强现象, 实验所用光声池共振频率为 1.19 kHz

----: $V_m=0.2042\text{cm/s}$; —: $V_m=0.1727\text{cm/s}$; -·-·-: $V_m=0.1021\text{cm/s}$

Fig. 4 Resonance enhancement of FTIR-PAS signals. The resonance frequency of used PAS cell is about 1.19kHz.

的主要噪声源)对测量结果的影响, 因而在利用 FTIR-PAS 进行微量组分分析和高温 PAS 测量等实验工作中都有极其重要的意义。图 4 给出我们利用光声信号的共振增强效应确定有机导电聚合物聚噻吩(PTth)薄膜中 OH_2 、 CH_3 等结构缺陷的实例^[8]。箭头所指的弱光谱结构由于散射背景的掩盖在透射光谱中是完全观察不到的, 而利用光声光谱的共振增强效应很容易予以确认。

致谢——作者感谢徐谨民副教授在实验工作中的大力帮助, 感谢李增发副教授的有益启发和热情鼓励。

参 考 文 献

- [1] Rosencwaig A, *Phys. Today*, **28**(1975), 23.
- [2] 泽田嗣朗, 光声光谱法及其应用, 赵贵文等译, 安徽教育出版社, 1985, 2.
- [3] Murphy J. C. et al., *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 3502.
- [4] McGovern S. J. et al., *Appl. Surf. Sci.*, **18**(1984), 401.
- [5] Nordhaus O. et al., *Appl. Phys.*, **25**(1981), 221.
- [6] Rosenowaig A. and Gersho A., *Science*, **190**(1975), 556; *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 64.
- [7] 俞钢等, 第三届全国固体光学会议, 天津, 1986, 9.
- [8] 俞钢, 张存洲、张光寅, *光学学报* **8**(1988), 1:93.
- [9] 虞宝珠, *物理*, **13**(9)(1984), 545.
- [10] Vidrine D., *Appl. Spectrosc.*, **34**(1980), 314.
- [11] McGovern S. J. et al., *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 1710.
- [12] Chamberlain J., *The Principles of Interferometric Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1979, P. 126~215

FREQUENCY RESPONSE MEASUREMENT OF PAS CELLS FOR CONDENSED SAMPLES WITH FTIR SPECTROSCOPIC TECHNIQUE

YU GANG, ZHANG GUIZHONG,
ZHANG JUNZHOU, ZHANG GUANGYIN
(*Physics Department, Nankai University*)

ABSTRACT

A simple method to measure the frequency response of PAS cell used for solid and liquid samples with FTIR spectroscopic technique is presented. The feasibility of this method is analyzed theoretically, and the comparison with the traditional measuring method is given. The experimental results of the amplitude-frequency response measured using this method for several commercial PAS cells with different cell structure parameters agree well with the calculated results by EHR theory. The effects of the acoustic characteristics of transmission of PAS cells on the measured results and the possibility of detecting trace components in solid samples using the resonance enhancement effect in FTIR-PAS experiments are discussed.