

固体 FTIR 光声光谱的共振增强

俞 钢 张存洲 张光寅
(南开大学物理系)

提 要

我们在 FTIR 光声光谱测量工作中首次观察到由光声池频率响应特性造成的光声信号共振增强现象。研究表明,这种效应起源于样品腔中气体传声器对声压信号的响应不平坦。文中讨论了利用此效应提高光声检测灵敏度和信噪比的可能性,并且给出了一个利用共振增强方法研究导电聚合物 PTh 样品中 SP₃ 结构缺陷的实例。

关键词: 共振; 光声光谱; 傅里叶红外。

近年来,与 FTIR 技术相结合,固体光声检测技术被推广到中红外波段的光谱测量^[1]和变温测量场合^[2,3]。虽然 RG (Rosencwaig-Gersho) 理论^[4]对于解释固体光声信号产生机理获得很大成功,但是仅以此作为固体光声光谱分析的依据是不够完善的。对于以气体作传声媒介、微音器检测这一常用的光声测量手段,由于 RG 理论只获得了固体表面气体分子层—RG 活塞的压力表式,而没有表现出气体传声器声传递特性对测量结果的影响,因而实际测得的光声信号只有在光声池气体传声器频率响应平坦的区域内,或在确定光调制频率下的测量场合,才与 RG 理论预期结果相符合。而对于光声信号与光调制频率 ω 依赖关系的测量和 FTIR 光声光谱测量场合,光声池的频率响应特性有可能对光谱测量结果产生很大影响。对后者甚至会在光谱图上出现由光声池频率响应特性导致的某些“光谱结构”。这一问题还没有被人们所重视。

从 FTIR 测量原理很容易得知,FTIR 光谱图上不同波数处的光谱信号是在不同光调制频率下获得的。对一给定的动镜扫描速度 V_m ,由 $\omega = 4\pi\nu V_m$ ^[5],可知由干涉图经过傅里叶变换所得的光谱图波数轴与光调制频率相当,这是 FTIR 光声光谱区别于分光斩波式光声光谱的一个突出特点。对于波数从 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的中红外区,相应的光调制频率 ω 变化了 10 倍。在这样宽的频率域内,光声池的传递特性通常是不平坦的。特别是对固体光声测量中常用的双腔式光声池(由于多种原因,这种池体结构通常是必须的),会在光谱测量中表现出光声池腔体的声共振现象。图 1 中实线给出了我们利用 NICOLET-170SX FTIR 光谱仪对商品 NICOLET-GILFORD 型 IR 光声池^[6]频率响应特性的测量结果。由于干涉图测量时采用了单边取样及相位修正等措施,故该曲线直接反映了光声池频率响应的幅频特性。作为对比,虚线给出了我们以该光声池腔体的结构参数和室温常压下的空气热学、力学参数(见图 2 和表 1),利用 Nordhaus 等人提出的广义亥姆霍兹理论^[7]对该池传递函数幅频特性的计算结果。理论计算结果与测量曲线的一致性说明了光声池腔体的声传递特性的不平坦是造成图 1 所示光声信号增强的原因。上述现象会对 FTIR 光声光谱测量

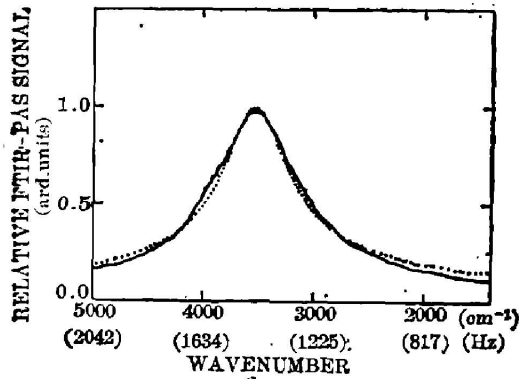


Fig. 1 Amplitude-frequency response of the commercial NICOLET FTIR-PAS cell. The measurement result (solid line) was obtained from the ratio of the FTIR-PAS signals of carbon black powders to the absorption signals of the blackbody material coating at the surface of DTGS detector ($V_m=0.2042$ cm/sec). The EHR theoretical calculation result (dotted line) was also drawn for comparison. The position of the resonance peak is at about 3575 cm^{-1} corresponding with 1.46 kHz resonance frequency of the PAS cell

Table 1. Characteristic parameters of air at room temperature and normal pressure⁽⁶⁾, used in the calculation

Parameters	Value
Mass density	1.188 kgm^{-3}
Viscosity	$1.848 \times 10^{-5}\text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$
Heat capacity	$1.005 \times 10^3\text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$
Thermal conductivity	$2.59 \times 10^3\text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$
Sound velocity	$3.456 \times 10^2\text{ ms}^{-1}$
Adiabatic coefficient	1.40

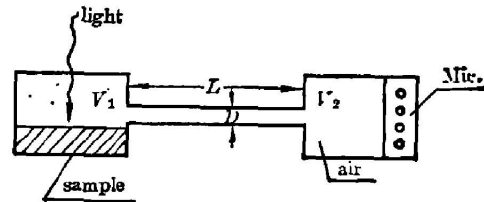


Fig. 2 Schematic of NICOLET-GILFORD FTIR-PAS cell. The structural parameters used in the theoretical calculation were: $V_1 = 660\text{ mm}^3$, $V_2 = 13\text{ mm}^3$, $L = 40\text{ mm}$, $D = 1.0\text{ mm}$

结果产生很大影响。并且由于光声池频率响应特性与样品腔内气体空间大小有关，因而在某些情况下很难借助参比方法完全扣除它。这给人们进行光谱分析工作带来了一定的困难。故测量中应该对所用光声池的频率响应特性有事先的了解，并且通过选择合适的动镜扫描速度来尽可能减小它的影响。但从另一方面，恰恰由于 FTIR 光谱的调制特性，使得我们可以通过选择不同的镜速将共振频率移到适当的波数位置，利用光声信号的声共振增强来局部提高光声光谱的测量灵敏度和信噪比。很明显，这一手段对降低由微音器和宽带前置放大器所产生的噪音影响是相当有效的(在 FTIR-PAS 测量中它们通常是噪声的主要来源)。值得指出，虽然共振方法用于气体光声检测已有多年的历史⁽⁷⁾，但就我们所知，利用此效应进行固体光声光谱分析还未见报道。图 3 给出了我们在光声光谱测量中利用共振增强方法研究有机导电聚合物聚噻吩(PTh)样品中结构缺陷及链端等组分对物性影响的实验结果。在图 3 波数范围内，由于散射等因素的影响，利用透射光谱无法观察到 3064 cm^{-1} (噻吩环上 C—H 键伸缩振动)以外的任何光谱结构，(见图 3 中点划线)，而在光声光谱中由于消除了散射背底，因而显现出 3000 cm^{-1} 附近的宽带吸收及以 2970 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 所标志的 CH_2 、 CH_3 基团的振动吸收。这些光谱结构反映了样品中 SP_3 缺陷态和链端缺陷的存在。由于这些缺陷态的数目较少，光谱信号弱，因而在非共振(光声池共振频率相应波数远离 3000 cm^{-1})光声谱中上述光谱结构不易判定(图 3 中虚线)。为此，利用光调制频率 $f = 2\tilde{\nu}V_m$ 关系，通过改变迈氏干涉仪动镜扫描速度 V_m 将光声池声共振频率 F_0 调整到 3000 cm^{-1} 附近(图 3 中长划线和实线)。上述措施使得我们可以从光谱图中明显看出该区域内光谱结构的共振增强，并且在相同的累加次数下伴随有共振区内光谱信号信噪

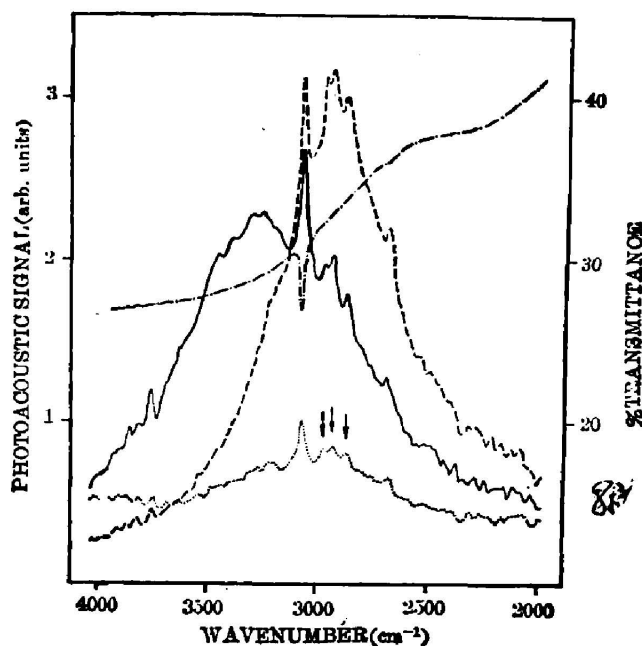


Fig. 3 The FTIR photoacoustic spectra of conducting polymer PTh sample recorded at three different mirror velocities (—: $V_m=0.2042$ cm/sec). — —: $V=0.1727$ cm/sec,: $V_m=0.1021$ cm/sec), The resonance frequency of the PAS cell used was about 1.19 kHz. The FTIR transmission spectrum of the same piece of PTh film was also given for comparison

比的明显改善,因而有利于判定弱光谱结构的存在和所处的位置。此实验结果表明,固体光声信号的共振增强现象可以被用来进行痕量检测。特别是对 FTIR 光声光谱这种弱光源,较低探测灵敏度和信噪比的测量场合,光声信号的共振增强方法在光谱分析工作中可以作为一种缩短测量时间,提高检测灵敏度和信噪比的有利手段。

作者感谢陆谨民副教授在光谱测量工作中的大力帮助。

参 考 文 献

- [1] A. Rosencwaig and A. Gersho; *J. Appl. Phys.*, (1976), **47**, No. 1 (Jan), 64~69.
- [2] D. W. Vidrine; *Appl. Spectrosc.*, (1980), **34**, No. 3 (May), 314~319.
- [3] S. J. McGovern *et al.*; *Appl. Surf. Sci.*, (1984), **18**, No. 4 (Sept), 401~413.
- [4] J. Pelzl *et al.*; *Appl. Opt.*, (1982), **21**, No. 1 (Jan), 94~99.
- [5] S. M. Riseman and E. M. Eying; *Spectrosc. Lett.*, (1981), **14**, No. 3 (Mar), 163~185.
- [6] O. Nordhaus *et al.*; *Appl. Phys.*, (1981), **25**, No. 3 (Mar), 221~229.
- [7] A. Rosencwaig; "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", (John Wiley & Son, New York, 1980), Chapt. 4.
- [8] 俞 钢等;《红外研究》,待发表。

Resonance enhancement of photoacoustic FTIR spectroscopy of solid samples

YU GANG, ZHANG CUNZHOU AND ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University)

(Received 6 April 1987; revised 19 June 1987)

Abstract

The resonance enhancement of photoacoustic signals due to the frequency response of the photoacoustic sample cell in FTIR-PAS measurements was observed for the first time. The frequency response analysis of the cell shows that this effect originates from the unflat response of the pressure transducer of gas in the chamber. The possibility of improving the sensitivity and the S/N ratio of the photoacoustic measurements with the resonance enhancement method was discussed in this paper, and an example of using this method to analyze structure defects of SP_2 in the conducting polymer PTh samples was also given.

Key words: resonance; photoacoustic spectroscopy (PAS); FTIR.