

凝聚态物质的切变波共振吸收谱仪的工作原理*

张进修, 熊小敏, 丁喜冬, 林国淙, 黄元士
(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室//物理系, 广州 510275)

摘 要: 研制成能工作于 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的切变波共振吸收谱仪, 填补了现有谱学在 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围的空白. 首次观测到水在 $100 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围的 2 个共振吸收峰. 它可在凝聚态物理、溶液研究、胶体化学、有机化学、生物化学和生命过程的研究中得到广泛的应用.

关键词: 液体; 固体; 共振吸收; 谱仪

中图分类号: O572.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0285-05

1 科学意义、必要性和可行性

1.1 现有的谱学的特点及发展切变波共振吸收谱学的必要性

现有可见光谱、Raman 谱、中子散射谱、NMR 谱、ESR 谱、红外吸收谱等, 各有特色; 其测量结果相互补充, 从实验方法到理论都已发展得很成熟. 其共同特点是工作频率都处在 $10^6 \sim 10^{14} \text{ Hz}$ 范围, 所探测到的是电子能级和键间各种振动(包括转动)能级的跃迁, 从谱线的位置及与近邻原子交互作用对谱线位置的影响来判断键的种类和特征. 但它们很难探测到或者探测不到纳米或纳米以上尺度范围的复杂分子集团的整体结构特征.

现有谱学状况可用下述图 1 表示^[1,2].

由图可见, 现有谱学在波数为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 区间出现可测量的空白区, 这就表明了研制能工作于此波数区间的、凝聚态物质切变波共振吸收谱的必要性.

1.2 研制凝聚态物质切变波共振吸收谱的可行性

用机械振动的方法在液体或固体中产生横波. 由于凝聚态物质中横波传播速度远小于光速, 故 $10^{-4} \sim 10^3 \text{ Hz}$ 频段的连续变频低频横波可在液体中产生波数 ν 为 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 的切变波

(固体中要小 5 个量级), 通过测量切变波的应变量落后于产生切变波的应力的相角就可测量出切变波传播所引起的振动能耗散 $\tan \Phi$. 从 $\tan \Phi - f$ 或 $\tan \Phi - \nu$ 曲线的分析即可知是否有共振吸收峰出现. 由共振吸收峰的相关分析, 即可计算出溶液中共振源处于 $0.3 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ (固体为 $50 \text{ nm} - \mu\text{m}$) 或更大尺度的物质特征.

其他谱学都已很成熟, 从工作量来看, 大都处于 $10^4 \sim 10^6$ 人 * 年; 而切变波共振吸收谱的工作量还只有约 15 人 * 年, 肯定很不成熟和存在不少问题而急待进一步发展.

1.3 切变波共振吸收谱仪的功能

(1) 能测得共振源的尺寸、体积和质量, 界面能、能级差、交互作用能、弛豫过程激活能和键力, cluster 和生命液体中或生物膜中的相变.

(2) 可在变温及加(电、磁、力)场条件下测量各种过程、包括生命过程的动力学特征.

(3) 连续变化的频率范围所对应的连续变化的波数范围可覆盖 Raman 谱的下半部、MNR 谱、ESR 谱一直到微波频段, 且共振峰的出现与否与共振源是否具有红外活性或 Raman 活性无关. 所以它可在凝聚态物理、溶液研究、胶体化学、有机化学、生物化学和生命过程的研究中得到广泛的应用.

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19974077, 10027001, 10004017); 教育部重点科技项目及博士点基金资助项目 (99055, 99055806); 广东省科技攻关基金资助项目 (99M011007G, 2KM01101G); 广东省自然科学基金资助项目 (001246); 广东省教育厅专项资助项目; 广州市科技新星基金资助项目 (2000-k-004-01)

收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 张进修 (1937-), 男, 教授.

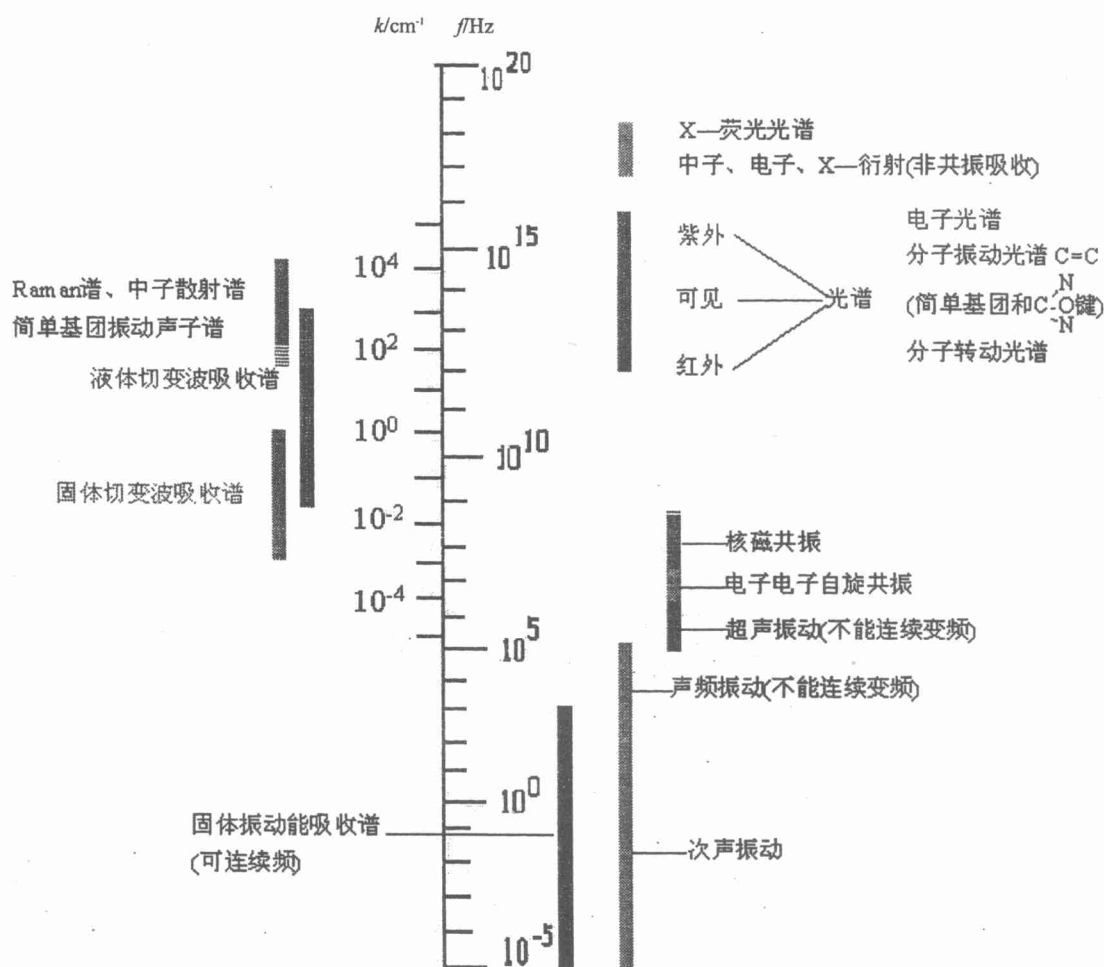


图1 现有谱学状况图

2 共振吸收谱仪工作原理

2.1 机械设计原理图

谱仪的机械部分如图2所示。

测量时, 先将可升降的固定夹头2上移, 在盛液体的夹层圆筒9上倒入已计量体积的被测液体13, 再将可升降的固定夹头2下移, 使可扭转振动的塑料筒8浸入盛液体的夹层圆筒9并使液体不溢出。起振元件1使用在被测频率范围内没有明显吸收峰金属材料。通过线圈6施加一个交变电信号时, 永久磁铁7受到交变应力, 从而使起振元件中1建立一个与交变电信号相同频率 ω 的扭转振动并在盛液筒的液体中形成与交变电信号相同频率 ω 的切变波。

2.2 测量仪器的方框图

由计算机通过软件(或硬件)产生的可连续变频的正弦波电信号, 经D/A转换和功率放大

后输入驱动线圈6。由光电池接收的应变信号放大后, 一部分反馈给应力发生器使保持应变或应力幅值的恒定。另一部分与线圈6中的应力信号同时输入计算机, 经傅里叶变换后即可得出应变落后于应力的相差 Φ 。整个过程均由计算机按测量程序自动进行并可在屏幕上实时显示 $\tan \Phi - \omega$ (或 ν), 模量 $M - \omega$ 曲线, 也可实时或测量完成后打印图形和数据。测量液体的共振吸收时, 应先将可升降的固定夹头2上移, 使可扭转振动的塑料筒8与带浸入盛液体的夹层圆筒9脱离时测出仪器背景 $\tan \Phi_0$ 值, 再将可升降的固定夹头2下移, 使可扭转振动的塑料筒8与带浸入盛液体的夹层圆筒9, 然后测量液体的 $\tan \Phi_L$ 值, 其差值

$$\tan \Phi = (\tan \Phi_L - \tan \Phi_0)$$

即为液体的吸收值。但在一般情况下(除有固体峰出现时), 由于 $\tan \Phi_0$ 远小于 $\tan \Phi_L$, 所以后

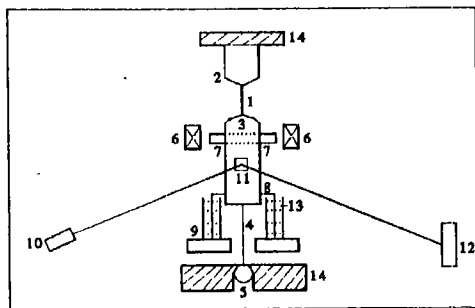


图2 液体切变波共振吸收谱仪
(正摆型) 结构原理图

- ① 起振元件: 固体丝或片; ② 可升降的固定夹头;
③ 扭转振动夹头及摆杆; ④ 尼龙(或金属)线;
⑤ 平衡砝码; ⑥ 驱动线圈; ⑦ 永久磁铁;
⑧ 可扭转振动的塑料筒; ⑨ 盛液体的夹层圆筒;
⑩ 准直光源; ⑪ 反射镜; ⑫ 接收振动信号的
差分光电池; ⑬ 被测液体; ⑭ 底座和支架

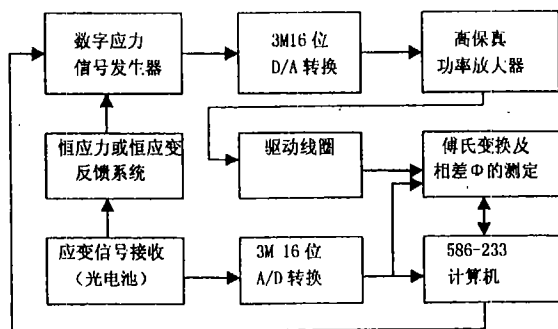


图3 测量仪器的方框图

者往往可以忽略不计。

2.3 测量的理论依据

通过线圈6施加一个交变电信号时, 永久磁铁7受到交变应力, 从而使起振元件——金属扭丝1和扭筒8共同建立一个与交变电信号相同频率 ω 的扭转振动, 其运动方程为:

$$J\ddot{\theta} = m_0 \exp(i\omega t) - \gamma\dot{\theta} - (k_1 + ik_2)\theta \quad (1)$$

其中^[3]

$$\gamma = 8\pi\eta l \frac{r_1^2 * r_r^2}{r_1^2 - r_2^2} = A\eta \quad (2)$$

其计算结果为

$$\tan \Phi_{\text{系统}} = \tan \Phi_{\text{扭丝}} + \tan \Phi_{\text{液体}} \quad (3)$$

$$\tan \Phi_{\text{系统}} = \tan \Phi_{\text{扭丝}} * \langle 1 - \omega^2 / \omega_r^2 \rangle \quad (4)$$

$$\tan \Phi_{\text{液体}} = \Delta w_{\text{液体}} / W \quad (5)$$

此处 $\Delta w_{\text{液体}}$ 是液体在振动一周中所耗散的能量, W 是起振元件储存的最大振动能。图4给出了测量结果 $\tan \Phi_{\text{system}}$ (上方)与计算结果 $\tan \Phi$

(下方)的关系。

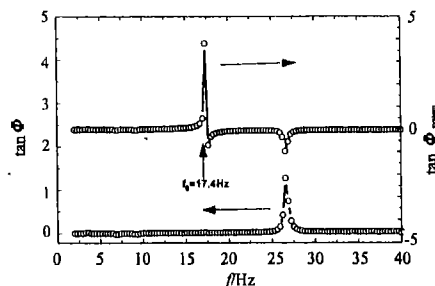


图4 测量结果 $\tan \Phi_{\text{system}}$ 与计算结果 $\tan \Phi$ 的关系

2.4 测量频率与波数关系

被测液体中的切变波波长 λ 和波数 ν 的关系可按连续介质力学理论的解析解给出为^[3]

$$\lambda = (2\eta/\rho\omega)^{1/2} = 1/\nu$$

此处, η 为液体的粘滞系数, ρ 为液体的密度(这是对于无限大平面的解)。可见, ω 越大, 波数 ν 越高; η 越大, ν 越小。

当振动频率 f 为 $10^{-3} \sim 10^3$ Hz时, 水的切变波波数 ν 为 $0.1 \sim 560 \text{ cm}^{-1}$ (相当于Raman的下半部至红外波段); 如 f 的上限达到 10^5 Hz, 则可覆盖Raman谱的频段。由于Raman谱(双光栅Raman)的低频极限为 30 cm^{-1} , 所以, 切变波共振吸收谱的优势在低频频段。当然, 退偏Raman谱可测至更低地波数, 但分辨率不高且耗时太多。此外, 切变波共振吸收峰与被测物是否具有Raman或红外活性无关。

2.5 仪器的理论设计精度和工作范围

相角差分辨率: 优于 5×10^{-6} ($10^{-4} \sim 300$ Hz时);

频率范围: $10^{-5} \sim 1000$ Hz间连续变化;

波数范围: $10^{-1} \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 间连续变化(对水而言); $10^{-4} \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (固体);

温度范围: $-20 \sim 150$ °C

仪器的工作方式

强迫振动: 可在系统的共振频率 ω_r 以下或以上进行;

自由衰减(系统的共振频率 ω_r 下);

恒应变条件下的应力弛豫;

恒应力条件下的应变流变;

可在加磁场、电场、力场条件下测量。

3 初步测量结果举例

3.1 水的测量结果

(1) 图5和图6分别给出了水的室温测量结

果.

图 7 和图 8 给出了水的变温测量结果.

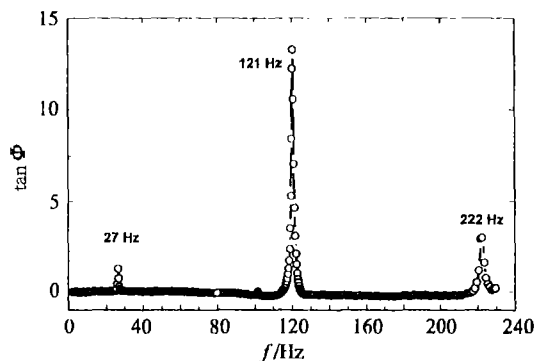


图 5 水的共振吸收频率峰

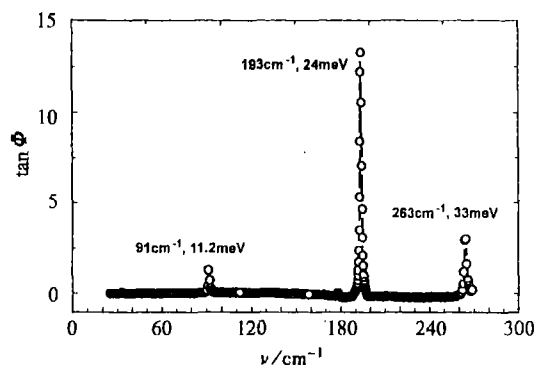


图 6 水的共振吸收波数峰

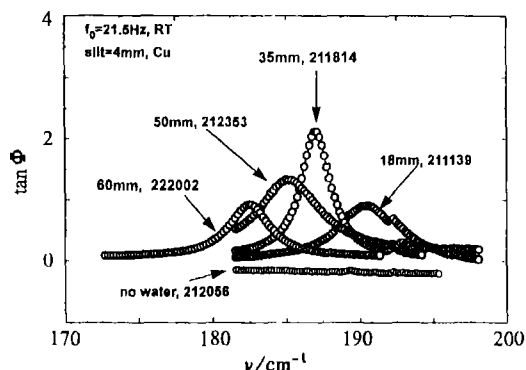


图 7 深度对水在 185 cm^{-1} 附近共振吸收峰高的影响

由图 5、6 可见, 室温时水在 120 Hz 、 195 cm^{-1} 附件有一明显的吸收峰.

(2) 深度对水共振吸收峰的影响.

转筒浸入水中深度对水共振吸收峰的影响见图 7.

(3) 水的表面形状对水吸收峰的影响.

图 8 给出了水的表面形状对水吸收峰的影响.

(4) 水面宽度和深度对 230 Hz 附近水吸收峰

的影响.

图 9 给出了水面宽度和深度对 230 Hz 附近水吸收峰的影响.

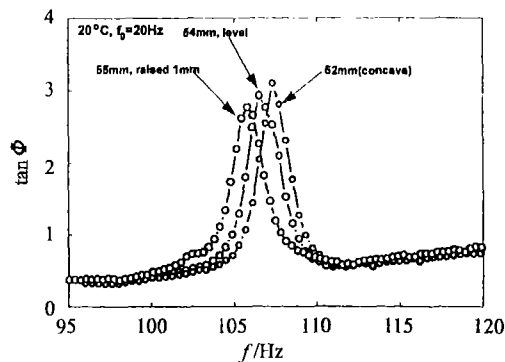


图 8 水的表面形状对水吸收峰的影响

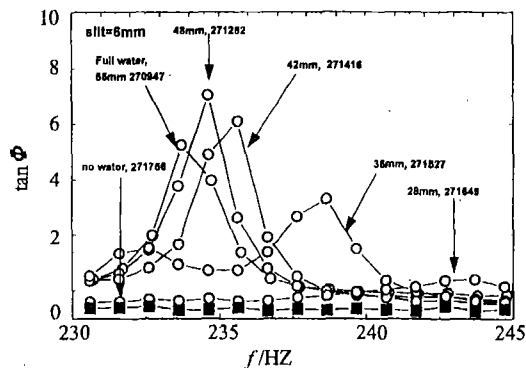


图 9 水面宽度和深度对 230 Hz 附近水吸收峰的影响

4 讨论

(1) 由式 5 可知, 所测 $\tan \Phi_{\text{液体}}$ 与起振固体元件的储存的振动能有关. 当起振的固体元件 (图 2 中的 1) 较大因而储存的振动能也较大时, 表观 $\tan \Phi$ 值较小; 反之亦然. 因此, $\tan \Phi_{\text{液体}}$ 的相对值才有意义 (还可参见 (4) 式).

(2) 由图 7~9 可知: 水深、水面 (Slit) 宽度以及水表面张力及水面形状的影响都在 $\pm 5\text{ Hz}$ (约 $\pm 3\text{ cm}^{-1}$) 以内, 且水的共振吸收峰的位置基本上不受系统共振频率的影响 (约 $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ 以内), 因此, 我们可以认为所测得的水的共振吸收峰反映了水在切变波的激发下本征特性, 是水的本征共振吸收.

(3) 与水的退偏 Raman 谱的比较. 文献中可资比较的、有关水的低波数段的共振吸收性质报道不多. Mizoguchi 等用退偏 Raman 谱方法测量了水及 NaCl 水溶液的散射峰 (图 10)^[4]. Raman

谱的测量结果在约 $160 \sim 180 \text{ cm}^{-1}$ 处 (295 K) 观测到一个很宽散的峰; 本谱仪于 293 K 测得水的吸收峰位于 193 cm^{-1} 处, 二者在 $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 的误差范围内大体相符. 他们得到的峰很宽散, 峰位很难测定; 而本谱仪则可测得十分明锐的共振吸收峰, 且耗时比退偏 Raman 谱为少.

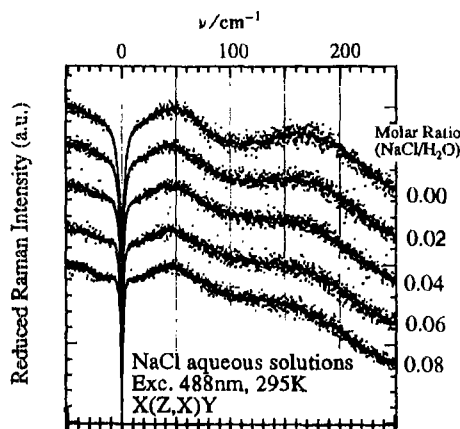


图 10 水及 NaCl 溶液在 295 K 时的退偏 Raman 谱^[4]

5 结 论

(1) 由测量结果可以看出, 用切变波共振吸收谱仪可测得液体在 300 cm^{-1} 以下波段的尖锐的共振吸收峰, 而 Raman 谱等则不能. 因此, 切变波共振吸收谱仪可广泛用于液体和固体的低波数范围的共振吸收研究.

(2) 由于用切变波共振吸收谱仪测得的共振吸收峰与用 Raman 谱测得的散射峰处于同一波数位置, 但频率却相差了十个量级; 因此, 我们有理由相信, 在用切变波共振吸收谱仪进行测量时起关键作用的是波数而不是频率.

参考文献:

- [1] 柯以侃, 董慧茹. 化学分析手册第三分册 - 光谱分析. 化学工业出版社, 1998, 第 4-5 篇.
- [2] 于德泉, 杨峻山. 化学分析手册第七分册 - 核磁共振波谱分析. 化学工业出版社, 1998, 第 1 篇.
- [3] LANDOU L D, LIFSHITZ E M. Fluid Mechanics. 2nd ed. Butterworth, 1999, § 24.
- [4] MIZOGUCHI K, et al. J Chem Phys, 1998, 109: 1867.