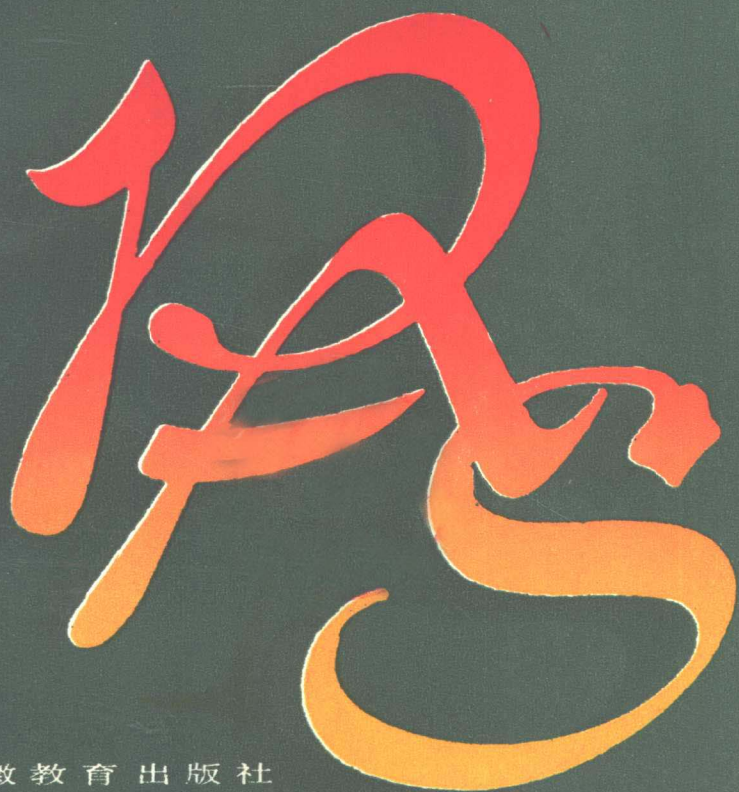


〔日〕泽田嗣郎 编

光声光谱法及其应用

赵贵文 苏庆德 齐文启 罗思泉 译

赵贵文 校



安徽教育出版社

光声光谱法及其应用

〔日〕 泽田嗣郎 编

赵贵文 苏庆德 译

齐文启 罗思泉

赵贵文 校

责任编辑：王宏金

封面设计：宋子龙

光 声 光 谱 法 及 其 应 用

安 徽 教 育 出 版 社 出 版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 六安新华印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：7.5 字数：150,000

1985年2月第1版

1985年2月第1次印刷

印数：3,000

统一书号：7276·180 定价：1.30元

内 容 提 要

本书主要介绍了国际上光声光谱领域的最新成果，对现有的各种光声光谱理论、仪器和应用作了全面的评述，收集了至1982年止的全部重要文献。全书共分五章，包括光声光谱法的发展历史、理论与应用，仪器的结构与制造等内容。

本书阐述深入浅出，书后备有索引，便于查阅。可供大专院校有关专业的学生、研究生作为教材或入门读物，也可供各有关专业工作者深入研究和应用这门技术时参考。

译者前言

以一定频率调制的光照射到放置样品的密闭样品池上，就能产生同频的声波；由敏感元件（微音器或压电元件）检测，配合锁相放大等技术，就能得到反映物质内部结构及成分含量信息的光声光谱。光声光谱法适应性广，灵敏度高，对各种试样都能在初始状态下进行直接测定，对传统光谱难于处理的高反射、高散射、不透明的物质（例如生物试样）同样适用。七十年代以来，光声光谱法得到迅速的发展，已在物理、化学、生物学、医学、农学、环境保护等各方面得到广泛应用，成为当前国际上结构和成分分析最为令人瞩目的领域之一。在我国，正在开展光声光谱仪的研制和应用的研究。光声光谱理论和技术正在深入地发展和迅速地普及，但我国至今尚无一本系统地讨论光声光谱理论及其应用的书籍，为此，我们把这本反映这个领域最新成果的专著介绍给读者。

本书简单介绍了光声光谱法的历史和发展前景，对光声光谱法的理论、仪器以及各方面的应用作了精炼而全面的阐述，书中还列出了至1982年止的有关光声光谱法的重要文献。本书既可供初学者作为教材或入门读物，也可供各有关方面专业工作者深入研究和应用光声光谱时参考。

由于我们水平有限，译文中如有不妥之处，恳请读者批评指正。

译者

一九八四年一月

AAZ95/04

目 录

第一章 光声光谱法的历史背景.....	1
第二章 光声光谱法的原理.....	4
§2.1 光与物质的相互作用.....	4
§2.2 光声光谱法的理论.....	7
(1) 气体试样的光声光谱法理论	8
(2) 固体试样的光声光谱法理论	12
(a) 热扩散方程	12
(b) 光声池内的温度分布和光声波的产生.....	15
(c) Q 的特殊解	18
(d) 小结	21
(3) 使用压电元件的光声光谱.....	26
(a) 计算模式	26
(b) 射入光声池的激光的时间空间分布.....	28
(c) 波动方程及其解	29
(d) 数值计算	31
文献.....	34
第三章 仪器及制造.....	35
§3.1 构造	35
(1) 基本构造	35
(a) 光源.....	37
(b) 斩波器	37
(c) 光声池	37

(d) 敏感元件	38
(e) 信号处理系统	38
(2) 双光束光声光谱仪	39
(3) 在仪器装配方面的注意事项	43
(a) 光声信号的饱和	44
(b) 不同物质的干扰	44
(c) 光声信号的背景	45
(d) 暗噪音	45
(e) 电学系统的噪声	45
§3.2 光源	46
(1) 连续谱光源	46
(a) 卤素灯	48
(b) 硅碳棒、白炽碳棒	49
(c) 氙灯	51
(d) 汞灯, 汞氙灯	55
(e) 闪光灯	55
(2) 激光器	56
(a) 激光器的原理和基本构造	56
(b) 激光器的种类和相互比较	58
(c) 气体激光器	61
(d) 液体(染料)激光器	64
(e) 固体激光器	67
(f) 半导体激光器	69
(g) 用非线性元件改变波长的激光器	70
§3.3 敏感元件	71
(1) 微音器	71

(2) 压电元件	75
(a) 压电现象	75
(b) 压电现象的基本公式和常数	76
(c) 机电转换系数	81
(d) 压电材料	82
(e) 锆石—钛酸铅系陶瓷	83
§3.4 光声池	90
(1) 气体用光声池	90
(a) 光声池的条件	90
(b) 光声池的构造实例	92
(2) 液体用光声池	97
(a) 光声池的构造	97
(b) 液体用池设计制造方面的注意事项	101
(3) 固体用光声池	102
(a) 使用微音器的光声池	102
(b) 池的构造	104
(c) 使用压电元件的光声池	107
§3.5 其它组成部分	109
(1) 光窗材料	109
(2) 光学系统及检测部分	113
(a) 光学系统, 单色仪	113
(b) 斩波器及其它光调制器	114
(c) 放大器, 记录仪	115
文献	117
第四章 光声光谱法的应用	123
§4.1 各种试样的光声谱	123

(1) 粉末金属氧化物	123
(2) 半导体	125
(3) 液晶	126
(4) 荧光固体	126
(5) 生物试样	127
(a) 叶子	127
(b) 细胞色素c	128
(c) 血液	128
(d) 活体组织膜	129
(e) 农产品	130
(6) 医药药品	130
§4.2 表面测定	131
(1) 纵深方向测定	131
(2) 表面及膜厚度的测定	134
(3) 催化剂表面的测定	136
(4) 薄膜的测定	138
(5) 用作光学材料的电介质喷镀膜的测定	139
(6) 半导体表面的测定	141
§4.3 化学反应的测定	143
(1) 系间交叉等的测定	143
(2) 弛豫过程的测定	145
(3) 量子效率的测定	148
(4) 不均匀体系的光化学反应的测定	151
(a) 半导体吸附的染料的光催化反应	151
(b) 光合作用	156
(5) 极低温试样	158

(6) 相变测定	159
(7) 时间分辨光声光谱的测定	160
(8) 光诱发气体解吸反应	161
(9) 电极反应的测定	162
§4.4 极微弱谱的测定	164
(1) 气体试样	164
(a) 大气气体组份的微弱吸收	165
(b) 稀薄的高层大气的测定	167
(c) 非线性吸收	168
(2) 液体、固体试样	172
(a) 禁戒跃迁谱的测定	172
(b) 高次谐波谱的测定	175
(c) 水的吸收谱	176
(d) 双光子吸收过程的测定	177
§4.5 痕量分析	178
(1) 气体试样	178
(a) 大气污染的检测	178
(b) 气体组份的鉴别	185
(c) 大气漂尘的检测	188
(2) 液体、固体试样	189
(a) 液体试样中微量物质的检测	189
(b) 微粒状物质的分析	192
(c) 与高速液相色谱联用	194
(d) 固体微量物质的检测	196
(e) 薄层色谱斑点的检测	198
(f) 点滴分析	199

(g) 大气污染物质的检测.....	201
§4.6 其它.....	201
(1) 傅里叶变换光声光谱法	202
(2) 光声显微镜.....	205
文献.....	210
第五章 光声光谱法的展望.....	222
索引.....	223

第一章 光声光谱法的历史背景

光声效应 (optoacoustic effect) 是 A. G. Bell 在 1880 年发现的^[1]。当用太阳光断续地照射密封容器中的试样时, 容器内部产生声波的现象, 称之为光声效应。Bell 指出: 如果用固体试样, 则越是多孔的、海绵状的、黑色的试样, 越能产生较强的声波。1881 年 J. Tyndall^[2] 和 W. Röntgen^[3] 等对气体试样也观测到同样的光声效应。但在此后相当长一段时间中, 这种光声效应却几乎被人忘却了。直至 1938 年, Viengerov^[4] 才利用光声效应测定了气体混和物中的气体浓度, 将所用仪器定名为光声计 (spectrophone)。这种光声计作为气体分析仪逐渐得到广泛的应用。1943 年, Luft^[5] 用两个光声池, 发明了差示式自动气体分析仪, 为现在商售的气体分析仪的雏型。

其后, 光声效应专用于测定气体试样, 理论研究日趋活跃。光声效应引起人们的广泛关注, 与电子学的进步, 发明了高灵敏度微音器有关, 也与激光的发明有很大的关系。利用光声效应可以制作红外激光的简便检测器。1970 年, 青木等^[6] 在二氧化碳气体激光的检测中, 使用了封入 SF₆ 等的光声计。1971 年, Kreuzer^[7] 用二氧化碳激光器、一氧化碳激光器作光源, 试用于各种气态烃的超微量分析, 与过去常用的气体分析法相比, 证明用光声计灵敏度要高 10⁴ 倍, 这引起了

很多研究者的注意。激光有很好的单色性，而且是高强度的光源。气态烃具有很多吸收线，这些谱线宽度很窄，如果其中之一与激光振荡波长完全重合，激光线就能在气体分子的吸收线宽之中全部被吸收，因此这可以成为一种损失较少的检测方法。

上述使用光声计的方法，命名为光声光谱法 (optoacoustic spectroscopy, 简称为OAS)。这样一种光谱法，是作为气体试样的分析手段和测定性质的新方法发展起来的，但到1973年，Robin^[8] 和Rosencwaig等^[9] 指出：它对固体试样的测定也极为有效，因此，光声光谱法很快就得到了世界上研究者的极大注意。特别是Rosencwaig用实验表明：用以前的光谱法非常难以测定的光散射强的固体、凝胶、溶胶状试样、粉末、生物试样等，有可能在初始状态下就用光声光谱法作类似吸收光谱的光谱测定。在光声光谱法发展的历史背景中必须着重指出：一是采用了稳定的高强度氙灯连续光源，代替了一百年来使用的太阳光；二是发明了高灵敏度的微音器和革新了测量技术，使光声光谱取得了显著进步。另外，Rosencwaig还建议对光声效应 (optoacoustic effect) 使用photoacoustic这个词，因为optoacoustic这个词与激光技术中的声光效应 (acousto-optic effect) 非常容易混淆，很多研究者对此建议都已表示赞同，所以光声光谱法现在常用photoacoustic spectroscopy (简称PAS) 表示。

光声光谱法近年来取得了特别显著的进展，本书概要地叙述了它的原理、测定方法以及应用方面的研究。

文 献

- (1) A.G.Bell, *Am.J.Sci*, 20, 305(1880)
- (2) J.Tyndall, *Proc.R.Soc.Lond*, 31, 307 (1881)
- (3) W.C.Röntgen, *Phil.Mag*, 11(5), 308 (1881)
- (4) M.L.Viengerov, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR*, 19, 687 (1938)
- (5) K.F.Luft, *Z.Tech.Phys.*, 24, 97 (1943)
- (6) T.Aoki, C.Yamada, M.Katayama, *J.Appl. Phys*, 9, 1249 (1970)
- (7) L.B.Kreuzer, *J.Appl.Phys.*, 42, 2934 (1971)
- (8) W.R.Harshbarger, M.B.Robin, *Acc. Chem. Res.*, 6, 329 (1973)
- (9) A.Rosencwaig, *Opt.Commun.*, 7, 305 (1973)

第二章 光声光谱法的原理

§2.1 光与物质的相互作用

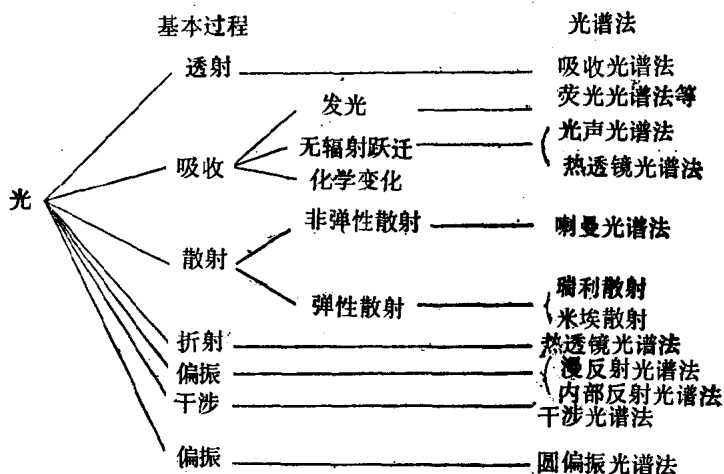
光的折射、反射、吸收、干涉、衍射、偏振等现象是光与物质相互作用的结果。为了理解物质的各种性质，人们早就使用了各种光谱法，而这些光谱法就是应用了上述光与物质相互作用的原理。表2.1中，简略地表示了光与物质的各种相互作用，以及应用这些作用原理的各种光谱法。

光声光谱法首先必须有光的吸收。物质吸收光，也就是得到了光的能量，一般来说，这就意味着构成物质的原子或分子上升到能量较高的状态。原子或分子吸收的光能以何种形式再释放出来，是理解化学本质的极为重要的问题。这个问题早就是许多人研究的对象，即使在今天也仍是人们潜心研究的领域之一。详细讨论这方面的内容不是本书目的，所以在这里只是简要地提一下。

图2.1表示了分子吸收光后变化的情况。常温下，许多分子处于最低振动能级（图中用电子基态 S_0 的粗线表示）。处于最低振动能级的分子吸收光后，跃迁至较高的电子能态，较高的电子能态尚有进一步细分的振动·转动能级，分子就落在其中某一能级上（图中用阶梯表示振动·转动能级的模式）。光被吸收后，分子以非常快的速度（ $\sim 10^{-13}$ 秒）失去能量，到达该电子能态中的最低能级（图中箭号1的过

光与物质的相互作用

表2.1



程)。这种振动·转动能量通过同其它分子碰撞，以热的形式传导出去，然后向相同自旋的其它电子能态作等能量跃迁（ S 通常表示单重态， S_0 、 S_1 、 S_2 表示相同自旋能态，而 T_1 表示三重态，与 S 具有不同自旋的能态），即箭号2的过程。此后，同样地发生同一电子能态内的振动·转动能量的散逸，这种电子能态的跃迁，大约需 10^{-9} 秒。到达最低激发电子能态（ S_1 ）的最低振动能级（图中 S_1 的粗线）的分子，通过下列过程失去能量，回到初始状态：

(i) 发出荧光（箭号3） 这是通过发光回到电子基态的过程，这种跃迁遵循夫兰克—康登原理，回到基态的较高振动能级，此过程在 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ 秒时间内发生。

(ii) 无辐射跃迁 (箭号 4) 向电子基态 S_0 作等能量跃迁, 发生振动·转动能量的散逸, 回到基态的最低振动能级即初始状态。此过程发生的时间与 (i) 大致相同。

(iii) 跃迁至自旋不同的电子能态 (箭号 5) 此过程发生的速度与 (i) 大致相同。到达该电子能态的最低振动能级 (图中 T_0 的粗线) 的分子, 和前面讲过的 S 态的 (i)、(ii) 过程一样, 也有两种回至基态的过程: 一是伴随着发光回到初始状态的过程 (箭号 6, 称为磷光, 时间在 $10^{-3} \sim$

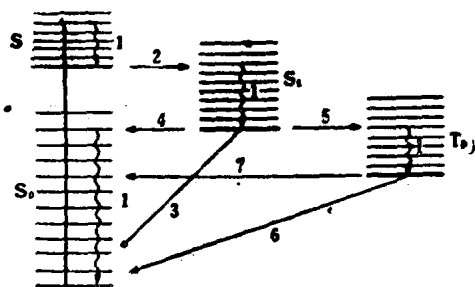
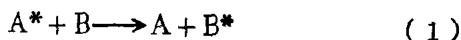


图 2·1 激发态分子的变化过程 [1]

1 秒, 速度很慢); 二是无辐射的返回过程 (箭号 7) 。

除了上述过程外, 如果考虑分子间相互作用的影响, 还发生下列变化:

(iv) 分子间的能量转移 激发态分子 A^* (通常在右上角标记 * 号表示激发态分子) 回到电子基态, 以此能量激发另一分子 B , 用式子表示, 则为



(v) 电子转移 电子自激发态分子 A^* 向另一分子 B 转移的过程, 可用下式表示

