

光声光热技术及其应用

殷庆瑞 王 通 钱梦霖 著

科学出版社

内 容 简 介

光声光热技术是80年代出现的一门新技术,这种技术是以物质的光声、光热效应为基础的。人们通过检测声波或热波信号的幅值或相位可研究物质的光学、热学、力学等物性,能解决用常规检测方法所无法或难以解决的问题。目前,这种技术已在物理、化学、材料科学、生物医药(特别是用于包括癌症在内的某些疾病的早期诊断)、环境监测、成像技术等领域获得了广泛的应用,并已形成了一门新的交叉学科,即光声学。

本书是我国第一部关于光声光热技术的专著,书中比较全面地论述了各种光声光热检测的理论、特点和应用。全书分四篇(总计20章):第一篇为绪论;第二篇论述光声光热检测的基本理论;第三篇介绍光声光热技术;第四篇介绍光声光热检测的应用。每章末尾还附有经过精选的参考文献。

本书可供从事光谱技术、材料科学、理化测试、环境监测、生物医药等领域的科技人员及大专院校有关专业的师生参考。

光声光热技术及其应用

殷庆瑞 王 通 钱梦骥 著

责任编辑 李义发

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年7月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1991年7月第一次印刷 印张:15

印数:平1—1200 插页:精2

精1—500 字数:391 000

ISBN 7-03-002266-1/O·424 (平)

ISBN 7-03-002267-X/O·425 (精)

定 价: 平 装 15.30 元

布 脊 精 装 16.90 元

序

早在 1880 年, Bell 等就发现了光声效应。然而, 将近一个世纪以后, 应用这一效应的技术才与现代激光技术、微弱信号检测技术相结合而开始迅速发展。

光声效应最初的含义是指物质吸收调制光能而激发出声波的效应。人们通过检测声波就可以对物质的光学、热学、力学等各种特性进行检测。由于光声检测具有灵敏度高、可检测的波谱范围宽 ($1\text{\AA}$ 至几毫米的波长) 等优点, 因而这种检测技术几乎能适用于所有类型的试样, 甚至还能进行试样的亚表面无损检测和成像。因此, 它已广泛地应用于物理、化学、生物、医学、化工、环境保护、材料科学等各个领域, 并成功地解决以往用传统方法所不易解决的难题, 成为科学研究中十分重要的检测和分析手段。尤其是近年来随着光声检测技术的深入发展, 光声效应的含义得到延拓, 激发源已由光波(包括激光)、电磁波、X 射线、微波扩展到电子束、离子束、同步加速器辐射等; 探测器也由传声器扩展到压电传感器、热释电探测器以及光敏传感器等, 从而适应了不同的应用场合。各种新的光声检测技术、检测理论及其应用的不断涌现, 终于形成了一门新的交叉学科, 即光声学。

在我国光声检测也同样得到迅速发展, 许多高等学校、科研单位均已开展这一方面的研究工作, 并已取得了可喜的成果, 而且还翻译出版了《光声学 and 光声谱学》和《光声光谱法及其应用》两部专著。这两本书对我国光声检测技术的发展起到了很大的推动作用, 而本书则是我国科学工作者自己编写的第一部反映近年来国内外光声光热检测技术成果的专著。三位作者是在光声检测领域中从事科学研究工作多年的中年科技工作者, 他们根据自己工作的心得、体会、成果, 以及当前国内外光声检测技术的发展, 将按理论、

技术及应用三部分,比较全面和完整地论述了各种光声检测的理论、特点及其实际应用,反映了当前国际和国内光声检测的发展动态。因此,本书对于光声谱技术人员、从事各种检测技术研究的科技工作者以及对于高校教师、研究生、大学本科高年级学生等都是一部值得一读的参考书,同时对我国的光声光热技术的进一步发展必将起到应有的推动作用。

上海同济大学教授

魏墨金

符 号 表

- A 截面积;吸光度
 A_i 气体光声信号幅值
 C 电容
 C_v 定容热容
 C_p 定压热容
 C_d 热释电材料的静电容
 D 电位移; $x = -l$ 处背衬材料中交变温度的复振幅
 E 能量;杨氏模量
 E_i 电场强度
 $G(r, r', t, t')$ 格林函数
 $G_{xx}(f), G_{yy}(f)$ 单边自功谱函数
 $G_{xy}(f)$ 单边互功谱函数
 $H(r, t)$ 热功率密度函数
 $H(\gamma)$ 辛克函数
 $H(f)$ 传递函数
 I_0 光强
 J 焦[耳](能量单位)
 $J_N(x)$ 贝塞尔函数
 K 波矢
 K^* 超声波矢
 $K(T)$ 材料的热导率
 L 距离
 M 晶体性能指数
 摩尔浓度¹⁾
 M' 象限光电检测器的响应系数
 N 阿伏伽德罗常数;频率常数

1) $1M \triangleq 1\text{mol/L} = 10^3\text{mol/m}^3$.

当量浓度¹⁾

P 光功率;大气平衡压力;自发极化强度

P_0 初始光功率

Q 声品质因子

Q_m 机械品质因子

R 曲率半径;光学半径

$R_{xx}(t), R_{yy}(t)$ 自相关函数

$R_{xy}(t)$ 互相关函数

S 熵;光热位移所产生的偏移;两能级之间跃迁的谱线强度

$S(t)$ 傅里叶变换的红外光声信号;热透镜信号

$S_{xx}(f), S_{yy}(f)$ 自功谱

$S_{xy}(f)$ 互功谱

T 温度;温度增量

T_0 气体边界层的平均直流温度

$U_d(t)$ 输出平面上的光波复相位振幅

$U_i(r, t)$ 输入平面上的光波复相位振幅

V 体积;电压

V_l 干涉仪的移动镜速度

V_r 电光晶体的半波电压

W 电功率;光功率

Z_0 热透镜的共焦长度

μ^E 弹性柔顺系数 (E 指恒电场强度时)

μ^D 弹性柔顺系数 (D 指恒电位移时)

a 光束半径

a_l 热扩散系数 [$=(\omega/2\alpha)^{1/2}$]

b 两个相邻媒质的热透过率之比 ($\kappa_1\sigma_1/\kappa_2\sigma_2$)

c 光速;比热

c_{ij}^D 弹性刚度系数(恒电位移时)

d_{ij} 压电电荷常数

e 介质体应变 $e = u_{rr} + u_{\varphi\varphi} + u_{zz}$

e_{ij}^T 压电应变常数

e_n 噪声电压

1) $1N\Delta(1\text{mol/L})\times$ 离子价数。

f 调制频率
 f^* 超声频率
 g 气体与相邻介质的热透过率之比 ($\kappa_s \sigma_s / \kappa_s \sigma_s$)
 g_{ij} 压电电压常数
 g_{ijk} 二次电光系数
 h 高度; 表面热位移
 $h(t)$ 脉冲响应函数
 h_{ij} 压电应力常数
 i 虚数 ($=\sqrt{-1}$)
 k 斜率
 k_B 玻耳兹曼常数
 k_s 样品的压力系数
 k_p 机电耦合系数 (k_p 包括 k_p, k_t, k_{s1}, k_{s2} 等系数)
 l 试样厚度
 m 斜率
 n 介质的折光率
 p 声压
 p_t 光声信号幅值; 光弹性系数
 p' 热释电系数
 q 热流强度; 热波波矢 σ' 的拉普拉斯变换 $(s/\alpha)^{1/2}$; 复光束半径
 r 位移; 半径; 介质的光吸收系数和复热扩散系数之比 ($r = \beta/\sigma_s$)
 s 光束行进路径; 拉普拉斯算子
 t 时间
 u 热弹性位移; 压电体的应变
 u_z 热弹性位移沿 z 方向的分量; 试样表面的热位移
 u_{z0} 试样表面的最大位移
 u_r 热弹性位移沿 r 方向的分量
 $u_{rr}, u_{\varphi\varphi}, u_{zz}$ 应变分量
 v 介质中的声速
 $I'(\delta)$ 由泵光束作用于点 (r, z) 处吸收的光能而产生温度上升的函数
 θ_0 $z = 0$ 处的交变温度的复振幅
 Φ_f 荧光量子效率
 $\Phi_i(r, t)$ 球面波前的相位差

• ▼ •

$\Psi(r, z, t)$ 热弹性势函数

α 热扩散率(导温系数)

α_T 介质的热膨胀系数

β 光吸收系数(吸光系数)

β^s 受夹(恒应变下)的介质隔离率(指压电体)

β^o 自由(恒应力下)的介质隔离率(指压电体)

γ 角度;介质热容比

γ_{ijk} 一次电光系数

$\gamma_{xz}^2(f)$ 相干函数 (coherence function) $= \frac{|G_{xz}(f)|^2}{G_{xx}(f)G_{zz}(f)}$

δ 热波的空间频率 $\left(\delta^2 = \sigma^2 - \frac{i\omega}{\alpha}\right)$

$\delta(t)$ 表面位移

ε 摩尔吸光系数;黑体发射率

ε_{ij}^p 压电体的介电常数

η 光热能量转换效率;表面发射率

η_p 衍射效率

θ 发散角;衍射角

κ 热导率(导热系数) $(= \alpha/\rho c)$

λ 光波波长

λ^E 热弹性应力系数

λ^* 超声波长;热波波长

μ_t 热扩散长度 $[=(2\alpha/\omega)^{1/2}]$

μ_p 光吸收长度 $(=1/\beta)$

ν 波数 (cm^{-1});泊松比;光波频率;模

ρ 密度

σ 热波波矢 $\left(\sigma^2 = \delta^2 + \sigma_j^2, \sigma_j^2 = \frac{i\omega}{\alpha_j}\right)$;斯特藩-玻耳兹曼常数;分子

吸收横截面

σ_j 压电体的应力; i 物质的复热扩散系数 $\sigma_j = (1+i)\alpha_j$

σ_{ij} 应力张量

τ 平面波阻尼时间常数

τ_c 碰撞弛豫时间

τ , 辐射弛豫时间
 τ_0 热释电电压响应峰值的延迟时间
 τ_d 热释电电流响应峰值的延迟时间
 $\Delta\tau_d$ 电流响应峰值的半宽度
 φ 极坐标角变量
 $\varphi(\omega)$ 光声信号与入射光之间的相位差
 $\varphi(r, z)$ 乐甫函数
 $\varphi_{\parallel}$ 平行检测方式的光偏转信号
 $\varphi_{\perp}$ 垂直检测方式的光偏转信号
 ψ 光束入射倾角
 ω 角频率 ($=2\pi f$)

目 录

第一篇 绪论	殷庆瑞	1
参考文献		6
第二篇 光声光热检测的基本理论	钱梦骅 殷庆瑞	7
引言		7
第一章 传声器光声检测理论		12
§1.1 气体光声效应的传声器检测理论		12
§1.2 固体光声效应的传声器检测理论		18
参考文献		35
第二章 光热光偏转和热透镜检测理论		37
§2.1 光热光偏转检测理论		37
§2.2 热透镜检测理论		56
参考文献		72
第三章 光热位移检测理论		74
§3.1 光热位移的简化理论		74
§3.2 光热弹性位移		76
§3.3 理论的实验验证		87
参考文献		90
第四章 压电光声和热释电光热检测理论		91
§4.1 四层介质中的二维温度分布		92
§4.2 压电光声和热释电光热检测的一般理论		95
§4.3 压电光声检测理论		98
§4.4 热释电光热检测理论		103
参考文献		114
第三篇 光声光热检测技术	钱梦骅 丁爱丽	115
引言		115
第五章 强度时变的光辐射源		117

§5.1 不相干光源	117
§5.2 激光光源	121
§5.3 光调制技术	128
参考文献	144
第六章 传声器光声检测技术	146
§6.1 传声器光声检测系统的噪声	146
§6.2 气体光声腔的设计	149
§6.3 固体光声腔的设计	157
§6.4 传声器的特性	162
§6.5 固体光声腔的相位响应	163
参考文献	166
第七章 光偏转和光位移检测技术	168
§7.1 光偏转检测技术中的噪声源	168
§7.2 单象限光电探测技术	170
§7.3 双象限光电探测技术	172
§7.4 光热位移的光干涉检测	176
参考文献	180
第八章 压电和热释电检测技术	182
§8.1 压电效应	182
§8.2 压电效应与晶体结构	184
§8.3 压电方程组	184
§8.4 光声检测用压电陶瓷材料	189
§8.5 光声检测中所用的压电传感器	195
§8.6 热释电效应	200
§8.7 光热热释电检测	202
参考文献	207
第九章 微弱信号检测技术	208
§9.1 锁相分析仪	208
§9.2 Boxcar 积分器	215
参考文献	218
第十章 信号处理技术在光声检测中的应用	219
§10.1 傅里叶变换光声谱技术	219

§10.2 相关光声检测	225
§10.3 Hadamard 变换技术在光声成像中的应用	246
参考文献	253
第四篇 光声光热检测的应用王 通 殷庆瑞	255
引言.....	255
第十一章 固体、液体的光声谱及其定量分析	256
§11.1 固体光声谱	257
§11.2 固相定量分析	266
§11.3 液相光声检测与光声谱	269
§11.4 液相光声和激光热透镜光度分析	272
参考文献	278
第十二章 气体分析	282
§12.1 实验装置和测量方法	283
§12.2 气体成分分析	286
§12.3 大气污染的监测	294
§12.4 气溶胶测定和液相中微粒计数测定	298
参考文献	300
第十三章 表面和界面研究	302
§13.1 表面吸附与表面化学改性	303
§13.2 催化研究	307
§13.3 光化学研究	311
§13.4 在电化学上的应用	316
参考文献	319
第十四章 生物医药上的应用	321
§14.1 对植物光合作用的研究	322
§14.2 光声免疫法及其它	324
§14.3 白血病的早期诊断探讨	327
§14.4 对生物组织的研究	330
§14.5 研究酶的变性	333
§14.6 生物大分子的真空紫外光声谱和微量测定	335
参考文献	338
第十五章 光声检测在其它波谱技术中的应用	340

§15.1	光声拉曼光谱的应用	340
§15.2	气相色谱-光声检测	345
§15.3	液相色谱-光声检测	348
§15.4	薄层层析-光声检测	352
§15.5	电子顺磁共振 (EPR) 的光声检测	357
§15.6	其它联用技术的应用	358
	参考文献	359
第十六章	相变研究	361
§16.1	传声器光声检测	362
§16.2	压电光声检测	372
	参考文献	380
第十七章	热波成像	382
§17.1	热波成像技术的历史和发展	383
§17.2	热波成像的物理过程及其特点	385
§17.3	光(电子)声显微镜	390
§17.4	电子-声显微镜的应用	394
	参考文献	409
第十八章	薄膜和薄层材料导温系数的测定	410
§18.1	用光声相位法测量试样的导温系数	411
§18.2	应用事例	415
	参考文献	425
第十九章	荧光量子效率的测量	426
§19.1	荧光量子效率的光声测量法	427
§19.2	荧光量子效率的热透镜光度法	437
	参考文献	440
第二十章	光激发超声短脉冲	442
§20.1	气体中超声的光激发	442
§20.2	液体中超声的光激发	445
§20.3	固体中超声的光激发	450
	参考文献	460
后记	殷庆瑞 王 通	463

第一篇 绪 论

殷庆瑞

早在 1880 年, Bell 首先在固体中观察到光声转换现象^[1], 并在给美国科学进展协会的报告中描述了有关实验结果, 称这种光声转换的物理现象为光声效应, 本书所说的光声技术就是在物质的光声效应基础上发展起来的。

继发现固体的光声效应之后, Bell 及其同事以及著名的科学家 Tyndall^[2], Röntgen^[3] 等在 1881 年各自独立地进行了气体和液体的光声实验, 他们都观察到了同样的效应。

虽然光声效应的发现已有一百多年的历史了, 但在相当长的一段时间里, 人们对光声效应的研究几乎处于停顿状态, 仅作为文献载入物理学史册里. 直到 20 世纪 40 年代, 苏联学者 Veingerov^[4] 才开始利用光声效应对混合气体中不同气体含量进行分析研究. 他用一个绕有电热丝的炉子所产生的热辐射作为红外波段的激发源, 对 CO_2 和 CH_4 的含量进行分析研究。

1946 年苏联学者 Gorelik^[5] 提出利用光声技术测量气体振动弛豫速率的方法, 以后各国学者陆续报道了有关气体光声效应的理论研究情况. 但总的来说, 那时候研究光声效应的工作尚处于缓慢发展的阶段。

到了 70 年代, 由于声电弱信号检测技术不断发展, 加之高灵敏度微音器和压电陶瓷检测器的出现以及强光源氙灯和各种激光器的相继问世, 人们对光声效应研究才真正地发生了兴趣, 同时把研究对象扩大到固体和液体。

1968年, Kerr 和 Atwood^[6] 首次报道了利用激光光声光谱法测量气体的弱吸收。单色性好、强度高的激光光源的利用使得光声技术的发展向前跨进了一大步。

1971年, Kreuzer^[7] 从理论上分析了利用染料激光光源和高灵敏度传声器的光声技术的检测限, 还用自旋反转拉曼激光光源证明了光声谱技术能灵敏地测定汽车排出的废气中 NO 含量. 在该实验中测到几个 ppm 浓度的 NO, 信噪比 (S/N) 达到几百倍。特别对于痕量气体分析, 其灵敏度比传统的红外光谱仪的灵敏度要高出 10^4 倍. 它可检测出大气中分压比为 10^{-3} 的污染物, 用于测定空气中大气污染物 (NO , NO_2 , NH_3 , C_2H_4 , C_6H_6 等) 的情况, 其检测限可达 1ppm 浓度。此外, 光声光谱技术还可用来研究同位素的吸收、分子激发态吸收、多光子吸收等等, 并已能测到 10^{-10}cm^{-1} 之内的吸收系数。

1973年, 美国 Bell 实验室的 Robin 等人^[8] 受到 Kreuzer 工作的启示, 将高功率氙灯作为光源, 并与单色仪联用, 测定了从紫外到可见光范围内的气体和固体的吸收光谱. 同年, Bell 实验室的 Rosencwaig^[9] 以及在 1976 年英国帝国理工学院化学系的 Adams 和 Kirkbright 等^[10] 先后使用了由大功率氙灯、高灵敏度传声器、特殊结构的光声池及检测微弱电信号的锁相放大器等所组成的一套固体光声实验装置, 对凝聚态物质的光声效应进行了全面而深入的研究, 对大量的不透明固体、粉末及生物样品进行了测量, 获得了一系列常规分析方法不易获得的实验结果, 充分显示出光声技术的优越功能。

继 Bell 在 1880 年发现了固体光声效应以后, 以 Rosencwaig, Patel, Kreuzer 和英国 Kirkbright 为代表的科学家做了许多开拓性的工作, 其中 Rosencwaig 等建立了一维固体光声理论, 简称为 RG 理论。后来, 虽然一些学者对 RG 理论进行了一些改善, 但至今 RG 理论仍是分析光声实验结果的重要依据之一。

近几年来, 各国科学家对光声技术进行了更加广泛深入的研究, 并按试样的几何形状和被研究的对象, 分别建立和完善了气体

传声器-光声系统和压电光声系统。所使用的光源有高压氙灯、连续可调激光器和脉冲激光器等。根据实验结果，对理论模型作了更符合实际的修改，进一步发展了 RG 理论，并把它从体材料上的应用扩大到多层薄膜材料，研究对象涉及到有机、无机、半导体、金属等材料的有关物理、化学问题，从而在生物、医药、新材料、新技术以及基础研究等方面引起了人们广泛的注意。以无辐射去激发机理为物理基础的其它几种光热检测技术(如光热光偏转法^[11]、光热光位移法^[12]、热透镜法^[13]、光声拉曼光谱法^[14]和光热释电光谱法^[15]等)也派生出来了。在检测方式上除了用于常温的传声器光声池和压电传感器之外，还发展了不同结构的从低温到高温的可变温度的传声器检测池和压电检测光声腔^[16]。光热检测技术不仅用于研究各种物质的光声效应、物理性能和光谱特性，而且也可用于研究亚表面无损成像，并取得了十分喜人的结果^[17]。光声实验仪器也逐步商品化。表 0.1 列出了一些典型的光声谱仪和热波显微镜的商品型号和性能指标。

表 0.1 光声谱仪和热波显微镜的型号和性能指标

年份	国别	型 号	光源功率(W)	相对孔径	波长范围 (nm)	调制频率 (Hz)
1977	美国	M-6000	450	F/2	200—800	20,55,100,200,500
1977	美国	R-150	300	F/4.25	200—2500	10—1000
1978	美国	M-6001	1000	F/4.2	200—800	10—2000
1979	英国	OAS-400	300	F/4	280—800	10,20,40,80,
1980	日本		300	F/4	400—1200	1—200
1984	中国	GS-1	500	F/2.8	300—2000	20—200
1984	美国	Model-101	30keV		电子束	60kHz—2MHz
1985	英国	OAS-400 改进型	300	F/4	1200—2800	160,240
1985	英国	PAI450	H ₂ -Ne 激光 4mW		聚焦的激光束	5kHz

在光声技术的发展过程中，国际学术交流活动也是非常活跃

的。自 1979 年以来,大型的国际光声会议已分别在美国、法国、加拿大、德国等国家召开,共计五次之多,有关光声技术的基础研究、光声实验装置、光声技术应用等方面的文章逐年呈现上升的趋势,根据“Chem. Titles”杂志的统计,1978 年以来,有关光声方面的论文数量如图 0.1 所示。

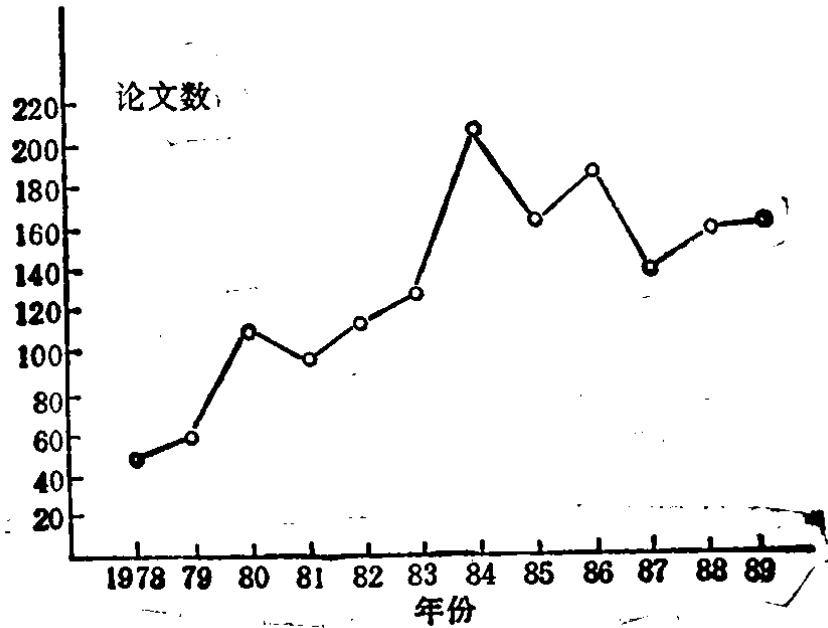


图 0.1 逐年发表的论文数量。

光声研究至今已发展成为一门独立的学科分支,即光声学,又称之为热波物理学。概括起来说,光声学和光声技术的发展大致可分为下述四个阶段:

1. 19 世纪 80 年代是光声效应的发现阶段,也是光声技术发展的初始阶段。

2. 20 世纪 40 年代,光声效应、光声技术初步应用于气体分析。

3. 20 世纪 70 年代是光声技术开始蓬勃发展阶段,建立了一维固体光声理论,出现了商品仪器,扩大了研究领域,初步确立了光声学和光声技术的地位。

4. 20 世纪 80 年代,固体光声理论更加完善,光声技术本身又派生出基于无辐射去激发机理的几种新的分析方法,应用不断扩大,特别是热波成像技术有了较大的发展,在当代高技术领域中