

## 光声光谱技术及其应用

李增发 张春平 张光寅  
(南开大学)

### 一、前言

研究物质能谱特性的最有效最方便的方法之一是光谱法。普通的光谱技术是利用分光仪器和光电接收器测量物质的吸收光谱。但是许多有机和无机材料,如粉末、无定形的化合物、污迹、不透明物、胶体物、油类及各种生物样品都具有极强的光散射的特性,因而都不便于或很难用上述光谱方法进行研究。随着激光技术和纤维光学的发展,提出了需要解决吸收系数在  $10^{-2}\text{cm}^{-1}$  以下的光学材料的测量问题。普通的光谱光度法在这种测量范围内已不适用。

近年来发展了一种称作“光声光谱方法”的新光谱技术,特别适用于上述各种样品的测量工作。它能得到用常规光谱技术不能得到的各种样品的吸收光谱。

光声光谱不但在物理和化学方面得到了广泛应用,而且在生物、医药研究上也被证明是一种很有潜在应用价值的光谱方法。

### 二、光声光谱的实验方法

1880年, A. G. Bell<sup>[1]</sup> 发现,当一束被周期遮断的太阳光照到封闭池中的固体上时,借助听管听到了池中产生的声音。这就是所谓的“光声效应”。由 Bell 的发现所启发, Tyndall<sup>[2]</sup> 和 Rontgen<sup>[3]</sup> 发现,当经斩波的光照射到封闭池中的气体时,也能产生声信号。随后 Bell 又用不同的固体、液体和气体进行了实验。他们的工作在当时曾引起一时的轰动。但是不久,由于技术上的原因,光声效应却被认为是一个毫

无价值的奇闻而被遗忘了。五十年后,由于技术的发展和需要,光声效应被再次用到气体研究中,并得到了很好的应用。这项技术才重新引起人们的极大兴趣。

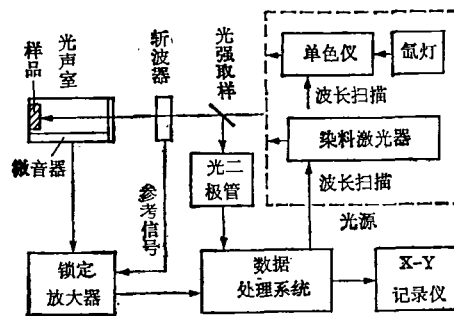


图1 光声光谱仪原理图

如图1所示,固体光声光谱仪中,样品是被置于特别设计的含有空气(或其它合适的气体)的封闭气室中,其中还附有声探测器微音器。当样品由斩波过的单色光照射时,如果样品吸收了照射到它上面的光的部分能量时,则样品的某些能级因此而被激发,这些被激发的能级随后又很快地消激发。最普通的消激发方式是无辐射或热的方式。样品被这样周期地加热的结果,使封闭气室腔内形成周期性的空气压力振荡。这个压力振荡可象声音那样用微音器等声接收器探测到。我们可把微音器的信号强度记录成入射到样品上的光的波长的函数,则可得到类似于常规吸收光谱的谱图。因为只是吸收光才产生光声信号,所以在常规光谱法中会引起严重问题的散射光现象,在光声光谱法中不会引起什么影响。因此,光声光谱法特别适合于研究具有强散射光特性的各种固体样品的吸收光谱。关于光声信号的理论分析已有很多论述<sup>[4]</sup>。

光声光谱仪象其它光谱仪器一样主要由三部分组成：光源、样品室和数据处理系统(见图1)。

光源可以是一些常用光源，紫外区可用弧光灯，可见区和近红外区可用白炽灯，近红外区和远红外区可用灼热棒。实验室中最常用的从紫外、可见直到近红外区的连续光源是高压短弧氙灯。氙弧灯有很好的连续发射光谱特性，非常适合于光声光谱仪使用。

因上述各种光源都提供一很宽的连续光辐射，所以必须配合一合适的单色仪。实验证明，光声光谱法的信噪比随照到样品上的光强而线性增加，所以使用一个强的光源和高透射率的单色仪是有利的。

激光是可用于光声光谱法中的另一种高功率单色光源。显然，用激光作光源，单色仪就可不要。如果激光是在重复率脉冲状态下工作，则斩波器也可不要。在可见区，染料激光器提供了一个在较宽的波长范围内可调谐的高功率单色光源。在红外区，可调谐 CO，CO<sub>2</sub> 激光能覆盖一定的波长范围。

光声室(样品室)是光声光谱仪中非常重要的部件。在设计光声室时必须考虑如下各点：(1) 与外界声隔离；(2) 尽量减小入射光在室壁、窗和微音器上的散射所引起的无关信号；(3) 因微音器需密封在光声室中，所以光声室要与微音器有较好的结构配合；(4) 尽量发挥声接收器的作用；(5) 光声室要与样品和进行

的实验类型相适合；(6) 光声室窗材料必须选择适当，否则对测量影响很大。有些文章<sup>[5]</sup>专门讨论了气体声共振腔设计的一些理论。除掉光声室的设计问题外，光声室的清洁处理也是非常重要的。所以在装载样品前要很好地清洗光声室。在测量易腐蚀性样品时，尤其需要注意，不得使光声室被其沾污，用后要很好地清洗擦拭。

在近来的一些报道<sup>[6,7]</sup>中，声接收器都是用压电传感器。将固体样品直接接触在压电传感器上。这主要是出于宽的频率响应和声阻匹配的需要，这样可大大改善光声技术的灵敏度，并且可以测量样品的低吸收系数。

光声探测法实际上是一种光热探测法，最近在光声探测的基础上又发展了一种光热偏转探测法<sup>[8]</sup>。其原理是，样品周围的气体被加热后，折射率随之改变。当另一 He-Ne 激光束经过这个加热区时，光束方向要发生偏转，这个方向偏转对应着样品的光吸收。我们只要用较简单的方法就能对其探测，而且灵敏率很高。

光声信号的放大器多采用高灵敏度的锁定放大器。由于这是一种相干探测，大大提高了仪器的信噪比，因而大大降低了对仪器的声隔离的要求。

### 三、光声光谱技术的应用

多年以来，光声光谱技术大都用在气体分

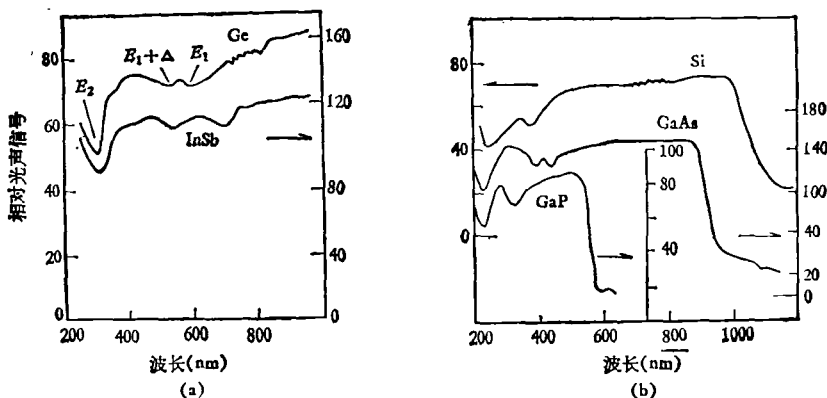


图2 Ge, InSb, Si, GaAs 及 GaP 的光声光谱

析上,在气体污染、光化学、气体动力学和液体研究上也有很多应用<sup>[9]</sup>。

近年来,随着固体和半导体材料的实用光谱技术的发展,又引起了人们对固体光声效应的兴趣<sup>[10-14]</sup>。

由于该项技术的应用相当广泛,所以我们只在这里列举几个应用方面。

### 1. 固体样品的光声吸收谱和低吸收系数的测量

当固体表面反射率不很高时,光声信号将提供体吸收的数据。所以光声技术可用来研究绝缘体、半导体、不透明物甚至金属材料的吸收光谱。尤其当样品是粉末或无定形物时,用常规光谱法测量吸收谱比较困难,但是用光声光谱法则能很容易地获得这种样品的光声吸收光谱。

Hiroshi Tokumoto 等人<sup>[10]</sup>还测量了半导体材料 Ge, InSb, Si, GaAs, GaP 的光声吸收光谱(见图 2),发现这些谱图与样品的反射光谱及吸收光谱的基本吸收边有对应关系。

又如, A. Hardvik 等人<sup>[7]</sup>用  $10.6\ \mu\text{m}$  和  $6.54\ \mu\text{m}$  的激光作光源测到的  $\text{CaF}_2$  的吸收系数是:  $\beta(10.6\ \mu\text{m}) = 3.6 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$ ;  $\beta(6.54\ \mu\text{m}) = (1.5 \pm 0.15) \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$ 。理论计算的结果是:  $\beta(6.54\ \mu\text{m}) = (1.5 \pm 0.15) \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$ , 实验值与理论值是一致的。此外, Hardvik 还测量了  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  在可见区及红外区的吸收系数。这些测量结果都有很大的实用价值。

我们用类似的方法测量了不同电阻率的薄片对  $10.6\ \mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  激光的吸收系数,也取得了与理论计算符合很好的结果<sup>[11]</sup>。

用功率为几百毫瓦的激光作光源,用光声技术可测量  $10^{-4}$ — $10^{-5}\text{cm}^{-1}$  的吸收系数,如果所测样品散射光更小的话,用功率为 1W 的激光还可测量低至  $10^{-6}\text{cm}^{-1}$  的吸收系数。

### 2. 光声光谱法在化学中的应用

化学中的催化剂、络合物、金属化合物及其它一些不溶粉末样品,是很难用常规光谱法进行研究的,光声光谱法为研究它们提供了一种很方便的方法。光声光谱法还可用来研究金

属、半导体甚至绝缘体表面的吸附及化学吸附的分子及化合物,可以得到它们的非辐射及高反射的光学特性。

化学、生物、药物研究中常用的薄层层析法与光声光谱法的结合可以克服光散射等造成的困难,能方便地得到样品的吸收光谱。

光声光谱法还可以用来对化合物的非辐射跃迁进行有效的测量,这是其它常规光谱方法不易做到的。

又如,光声光谱法也是研究固体中光化学过程的非常有用的方法。图 3 表示了一种粉末染料的光声光谱的测量结果<sup>[12]</sup>。这种材料在暗处是无色的,但在短波长光照射后,就变成深蓝色。图 3 下边第一条光谱是染料从暗处取出后所测的第一条光声光谱。它表明大体上在紫外区有强吸收,在可见区仅有弱吸收。

中间一条光谱是在前次记录扫描后一分钟作出的。谱线形状已非常不同,在可见区有强的吸收带。新的吸收带是由于颜料吸收了短波长的光能后产生光化学反应引起的。在这个过程中破坏了染料的分子链而形成了新的化合物。

第三条光谱线是在第二条光谱记录一分钟

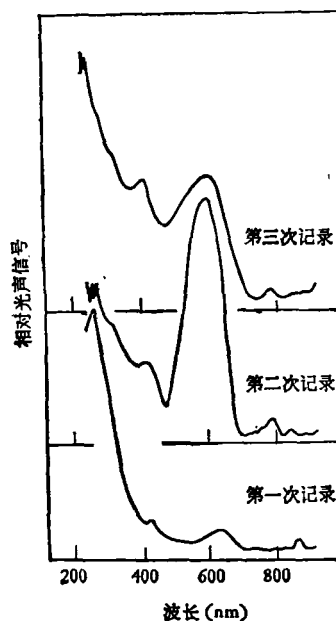


图 3 一种蓝染料的光声光谱

后做出的,已表明有了进一步的变化。

用光声光谱法不只很容易地看到光化学反应,而且用比较光声光谱与常规吸收光谱的方法能直接建立光化学过程的激发谱。这是其它方法很难作到的。

### 3. 光声技术在高分辨率光谱学中的应用

E. E. Marinero<sup>[43]</sup> 首先报道了无多普勒光声光谱法的观测。作为第一个例子,用了  $^{127}\text{I}_2$ ,  $\text{B} \leftarrow \text{X}$  跃迁 11-0 带的 P(93) 线。用光声探测法得到了无多普勒的高分辨谱。将它与类似条件下得到的  $\text{I}_2$  的荧光光谱相比较,发现很好地相符。因光声和荧光法可互为补充,因而为测量弱吸收而非荧光的分子开辟了一种新的可能性。图 4 表示 Marinero 等用无多普勒光声光谱仪得到的几个典型谱图。

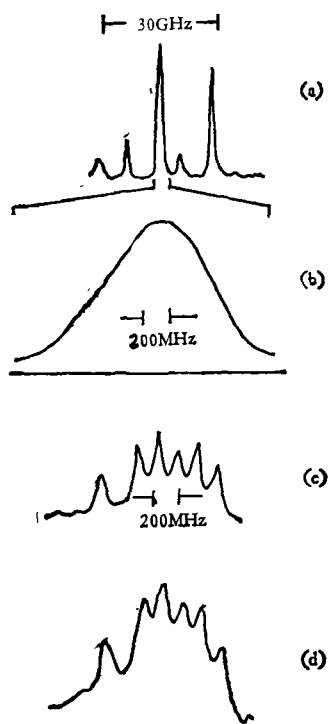


图 4  $^{127}\text{I}_2$  的光声光谱

(a) 在  $5915 \text{ \AA}$  附近在 30 GHz 多普勒宽度内扫描;  
(b) 在 (a) 图中  $\text{B} \leftarrow \text{X}$  跃迁 11-0 带 P(93) 线的多普勒极限展宽的测量;  
(c) 对 (b) 峰的多普勒测量达到了压力展宽的极限;  
(d) 为 (c) 图在高压下的多普勒测量结果

近些年,光声光谱技术已成为探测痕量气

体的重要技术之一。它可探测到 ppb 量级的痕量气体(如大气污染)。光声光谱法用于高分辨率光谱学就解决了由于样品气体压力的加大而使灵敏度降低的困难。所以在实验中,灵敏度和碰撞展宽之间的权衡是必要的。近来在这方面取得了一些进展。

A. Di Lieto 等人<sup>[44]</sup>观测了由  $\text{CO}_2$  激光激发的  $\text{CH}_3\text{OH}$  的光声光谱中的饱和拉姆凹陷。内调制技术被用来得到谱线的无多普勒分辨,由于样品尺寸小和灵敏度高,所以内调制光声光谱法有很多优点。

另外,光声探测法与喇曼光谱或傅里叶变换光谱技术结合起来又产生了“光声喇曼光谱法”和“傅里叶变换光声光谱法”<sup>[45,46]</sup>等新的实验方法,都取得了较满意的结果。

### 4. 光声技术在无损检测中的应用<sup>[47,48]</sup>

近来,根据光声效应的基本原理又发展起来一个新的应用领域——光声成像技术<sup>[49]</sup>。光声成像不但能看到样品表面的光学、热学性质和几何形状上的微小差异,而且也能探测到不透明样品表面下面,肉眼看不到的地方的热结构、裂缝和缺陷等。探测深度超过光透射深度的几个数量级。光声成像是一种完全不同于光学成像的新的成像技术。它能得到更多关于材料性质的信息,为无损检测又增添了一种新型的工具。它也可以用于检测各种金属、陶瓷、半导体、橡胶、塑料表面或内部的缺陷和热结构。例如材料内部有空洞或裂缝,这部分的热导率和密度就与材料本身的热导率和密度不同,它对应的光声信号的大小也将发生变化。由光声效应的理论,样品对光声信号的贡献主要来自第一热扩散长度  $\mu$

$$\mu = \left( \frac{2K}{f\rho c} \right)^{1/2},$$

式中  $f$  为入射光的调制频率,  $K$ ,  $\rho$  和  $c$  分别为样品的热导率,密度和比热。当激光束扫过表面性质均匀的样品表面时,第一热扩散长度以内某处如果有空洞时,则此处的光声信号就明显增大。根据样品的移动距离就可确定空洞的大小和位置。测量装置如图 5 (a) 所示。图 5

(c) 是图 5 (b) 所示样品的光声信号。由图可以清楚地看出圆孔所产生的光声信号。

利用这种方法可检查人眼无法观察的不透明材料表面下面的缺陷,也可以用于检查  $\text{SiN}_3$ ,  $\text{SiC}$  等耐高温材料中的杂质。也能用这种方法检查金属材料中的范性形变。有人曾用此方法再现了磨光了的金属币上原来的图案。使用这种方法检测缺陷的分辨率已达  $5\mu\text{m}$ 。

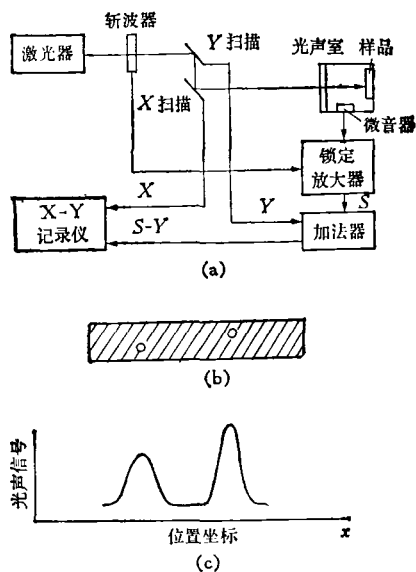


图 5

(a) 光声显微镜装置原理图; (b) 表面以内有空洞的金属样品; (c) 为 (b) 的光声测量结果

另外,利用光声方法还可以测量激光脉冲的能量。

### 5. 光声光谱法在生物和医学中的应用

光声光谱法在生物和医学研究方面也有很大的应用潜力。因为许多生物体和动物体有不溶解的骨质或组织结构。利用常规的测试技术很难得到它们的光学数据。如果利用其它方法将生物体或动物体溶解在某种溶液中,它们的状态和功能就可能发生重大的变化,因而不能得到真正所需要的数据。而光声光谱法的独特的优点是能够得到完整的生物体的光学数据,它研究的生物体可以是光学不透明的。所以光声光谱可能成为生物、医学研究和诊断的重要工具。

物理

利用光声光谱技术可以研究完整的甚至是活的植物体,例如绿叶等的光谱特性。它不需要对叶子进行任何处理,因而可以几乎完全保持叶子原来的功能。通过对绿叶的光声光谱的研究,可以了解植物的生长状态。

光声光谱法还可以作为生物系统的机体代谢和自然生成物的快速和有效的研究工具。利用几毫克的天然生物体所得到的光声光谱就能很容易地确定第二类新陈代谢的相对浓度和类型。而用传统的方法则需要很多天然的生物样品,而且要经过提取和分析处理后才能得到这些信息。

利用光声光谱可以监视培养液中细菌的生长,也可用来识别细菌的类型。利用光声光谱可以直接研究人体和动物骨骼、牙齿等硬组织和肌肉、皮肤以及内脏等软组织。利用传统的技术研究皮肤的困难在于表层过量的光散射和样品解剖时所产生的一系列的问题。利用光声光谱法可以得到完整的皮肤的光谱。

光声光谱还可以用于血液的研究。由于全血的强的光散射及血浆和红细胞中其它蛋白质和类脂化合物的存在,使得传统的技术不能得到全血的满意的光学数据,在传统的方法中,首先要用离心技术从全血中提取血红蛋白,然后做血红蛋白溶液的谱。但在光声光谱法中,用全血的涂片即可直接得出血红蛋白的特征光谱<sup>[20]</sup>。

随着其它学科的发展,光声光谱仪器和技术也在不断发展,它的应用也越来越广泛,利用光声效应进行有效探测的方面也越来越多。它究竟有多大的潜在应用价值,人们正在用新的实验事实作出回答。

### 参 考 文 献

- [1] A. G. Bell, *Am. J. Sci. Third Ser.*, **20**(1880), 305.
- [2] T. Tyndall, *Proc. Roy. Soc.*, **31**(1881), 301.
- [3] W. C. Rontgen, *Phil. Mag.*, **11**(1881), 308.
- [4] A. Rosenwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 64.
- [5] Eugene Nodov, *Appl. Opt.*, **17**(1978), 1110.
- [6] Michael M. Farraow et al., *Appl. Opt.*, **17**(1978),

- 1093.
- [7] A. Hardvik et al., *Appl. Opt.*, **16**(1977), 101.
- [8] D. Fournier et al., *Appl. Opt.*, **21**(1982), 71.
- [9] M. Robin et al., *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 423.
- [10] Hiroshi Tokumoto et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50-2**(1981), 602.
- [11] 王桂芬等, *激光*, **8-1**(1981), 33.
- [12] A. Rosencwaig, *Phys. Today*, **28-9**(1975), 23;  
A. Rosencwaig et al., *Appl. Phys.*, **47**(1976), 64.
- [13] E. E. Marinero and M. Sture, *Opt. Commun.*, **30-3**(1979), 349.
- [14] A. Di Lieto et al., *Opt. Commun.*, **31**(1979), 25.
- [15] Liadsay B. Lloyd et al., *Review of Sci. Instruments*, **51-11**(1980), 1488.
- [16] Joseph J. Barrett and Michael J. Berry, *Appl. Phys. Lett.*, **34-2**(1979), 144.
- [17] 张春平等, *激光科学与技术*, **4-5**(1981), 1.
- [18] 李增发等, *激光*, **9-3**(1982), 179.
- [19] A. Rosencwaig, *Am. Lab.*, **11**(1979), 39.
- [20] A. Rosencwaig, *Science*, **181**(1973), 657.

## 同步辐射 X 射线形貌及其应用

刘 琳

(中国科学院物理研究所)

方法新的研究领域。

### 一、前 言

晶体材料在国民经济和国防上的重要作用日益明显,因而对晶体质量提出了越来越高的要求。为了判断晶体质量的好坏,人们发展了各种各样的质量检查方法,其中 X 射线形貌方法是一种非破坏的检查方法,它得到越来越广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。然而用 X 射线形貌方法检查晶体远没有象用光学显微镜那样方便,因为它要求精确地调节晶体的取向以得到布喇格反射。人们感到更不方便的是,用普通 X 射线形貌方法检查晶体时的曝光时间太长,少则几小时,多则几天。为了得到晶体缺陷更全面的信息,有时不只要拍摄一张形貌相,而且要拍摄几个不同反射的形貌相,这就要用几天甚至一个月时间,才能完成一套形貌相的拍摄工作,这显然是不方便的。同时,如果人们想要研究一些动态现象(如位错的运动,磁畴的迁移等),在这样长的曝光时间里,也无法得到清晰的形貌相。

高强度同步辐射 X 射线出现后,给 X 射线形貌方法的发展带来了新的前景。它使拍摄形貌相的曝光时间大为缩短,因而人们就可以拍摄一些动态过程的形貌相,而且由于同步辐射 X 射线的其他一些特点,还开辟了 X 射线形貌

### 二、同步辐射 X 射线的特点

关于同步辐射的产生及性质已有许多文章介绍过<sup>[3]</sup>,这里只介绍一些与 X 射线形貌方法有关的特点。

#### 1. 连续光谱

同步辐射具有连续的光谱,可以从几分之一 Å 到红外波段,其最短波长由下式给出:

$$\lambda_{\min} = \frac{r}{3} \left( \frac{m_0 c^2}{E} \right)^3, \quad (1)$$

其中  $r$  为加速器磁铁的半径,  $m_0$  为电子的静止质量,  $E$  为电子的能量,  $c$  为光速。同步辐射产生的 X 射线与普通 X 光机产生的 X 射线是不一样的。普通 X 光机产生的 X 射线是在一个连续谱上迭加了几个特征辐射,这些特征辐射的强度比连续谱的其他部分要强得多,普通 X 射线形貌方法正是利用了这种特征辐射。对于 X 射线工作者来说,同步辐射中包括了软的和硬的 X 射线波段。人们可以利用单色器在连续谱中选择自己所需要的 X 射线波长,这对提高形貌相的分辨率和避开某些元素的吸收边是有好处的。

#### 2. 辐射强度高