

文章编号: 0258-7025(2005)04-0492-05

AsH₃ 分子的振动-平动能量弛豫

郝绿原, 胡水明, 谭 创, 林 珂, 刘安雯, 邓文平, 刘庆华, 成国胜

(中国科技大学选键化学重点研究实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要 用增强型光声池显著降低了光声信号的面损耗, 使得 AsH₃ 分子的振动-平动能量转移成为造成共振峰展宽的主要因素。光声池内充 9.06 kPa 的 AsH₃ 气体, 声共振品质因子 Q 高达 374。推导了光声信号振幅与入射光调制频率和样品分子振动-平动弛豫时间的函数关系。理论公式与实验数据的对比表明, 对振动热容贡献大的振动能级在气体分子的振动-平动能量转移过程中起主要作用; 波动过程中 AsH₃ 分子通过最低的两个振动能级进行振动-平动能量交换。

关键词 光谱学; 能量转移; 光声效应; 弛豫; 声共振

中图分类号 O644.18; TN247 **文献标识码** A

Vibrational-Translational Energy Transfer of AsH₃

HAO Lu-yuan, HU Shui-ming, TAN Chuang, LIN Ke, LIU An-wen,

DEN Wen-ping, LIU Qing-hua, CHENG Guo-shen

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract With an enhanced photoacoustic cell, the surface loss of the cell is decreased obviously, thus the resonant peak broadening is mainly due to the vibrational-translational (V-T) relaxation of AsH₃. The high quality factor Q value of 374 has been achieved for AsH₃ gas at the pressure of 9.06 kPa. An expression for acoustic wave amplitude as a function of modulation frequency and relaxation time has been derived. This theoretical formula is fitted to the experimental data, then the relaxation process of AsH₃ is studied. The results reveal that the V-T energy transfer of gas molecules is determined mainly by the molecules' vibrational states, which contribute the most to the vibrational heat capacity; and the two-energy level double relaxation process is the most possible process for the vibrational-translation energy transfer for AsH₃.

Key words spectroscopy; energy transfer; photoacoustic; relaxation; acoustic resonance

1 引 言

振动激发的分子在燃烧、分子激光、大气臭氧变化等许多与人类密切相关的化学过程中起着重要作用^[1~3], 碰撞诱导振动能量转移则是这些化学过程的基础。所以分子间和分子内能量转移机制以及影响能量转移几率的因素, 一直是许多研究者关心的问题^[4,5]。

AsH₃ 是一种引人注意的化合物。工业上它是半导体生产用气体; 在基础研究方面, 人们观察到该分子动力学对称性下降的现象。它是研究分子局域模振动、分子内传能的典型分子^[6]。早在 1964 年, T.

L. Cottrell 等^[7] 就利用超声色散法研究了 AsH₃ 分子的振动-平动能量转移, 得出该过程是单重弛豫的结论, 并测出振动弛豫时间 $\tau_2 = 310 \text{ ns} \cdot \text{atm}$ 。在 T. L. Cottrell 等的模型中, AsH₃ 分子通过相互碰撞, 使部分处于振动基态的分子获得能量而跃迁至较高的振动激发态。然后这些能量较高的分子, 在分子间碰撞的诱导作用下, 通过振动-振动能量转移过程迅速损失能量, 从而处在最低的振动能级上, 最后 AsH₃ 分子通过 $1\nu_2$ 振动能级的振动-平动弛豫过程退激发。在这种“串联”式的能量转移的模型中, 整个 AsH₃ 分子的能量转移速度由最慢的振动基频能级的振动-平

收稿日期: 2004-04-12; 收到修改稿日期: 2004-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(10274077, 20103007)资助项目。

作者简介: 郝绿原(1963—), 男, 博士研究生, 中国科技大学副教授, 主要从事分子光谱、光声光谱的教学和研究。

E-mail: hly@ustc.edu.cn

动弛豫时间决定,所以所有的振动能级有近似相同的振动-平动弛豫时间,即 $\tau_n = \tau_2$ 。

然而,在对 AsH₃ 分子高分辨光声光谱的研究中,利用上述模型计算出的光声信号的频率响应与实验值之间总是存在较大的偏差。通过分析 AsH₃ 分子的振动能级结构、能级对称性和能量转移跃迁矩阵元,发现此分子的 $1\nu_4$ 振动能级的 V-T 弛豫也是允许的。于是提出了 AsH₃ 分子 $1\nu_2, 1\nu_4$ 两能级的双重弛豫模型,用此模型很好地解释了实验记录到的光声池的频率响应曲线。

2 原理

实验装置如图 1 所示,样品气体密封于光声池内。当激光束穿过光声池时,气体分子吸收光能而跃迁至振动激发态。处于激发态的分子通过分子间的相互碰撞,将振动能转变为平动能,使池内气压增大。由于入射激光的强度被调制,所以池内的气压周期性地改变,即池内出现声波,该现象称为光声效应^[8]。

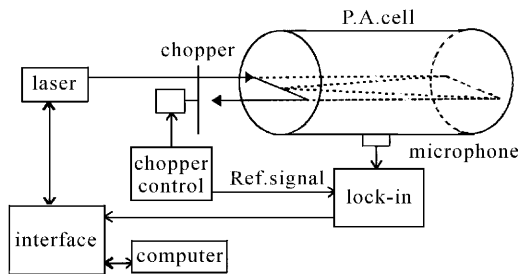


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup of the high-Q system

声波是气体分子的一种有序运动,由于不同分子的周期性振动存在相位差,所以这种整体运动使介质的密度疏密相间。介质局部密度的变化导致该区域压力的改变,这种压力改变由波动方程描述。气体分子的平动很快响应密度的变化。而振动自由度与平动自由度之间的能量调整需要通过多次的分子碰撞来完成,需要一个特征时间,这段时间称为分子的振动-平动弛豫时间。这就是说,在声波存在时,气体分子的振动自由度达到平衡所需的时间相对平动有个滞后,其结果是气体分子的振动热容量是弛豫时间和声波频率的函数,表现为实际多原子

分子气体中的声速存在色散现象^[9]。

气体内部声波的传播很好地符合绝热近似。而在光声池的内壁上,质点速度的法向和切向分量都相当小,这导致声波在边界处切线方向的速度有一个梯度,从池内部的某一值逐渐降低,最终在边界上变为零。速度梯度造成声波的粘滞损耗。同时由于边界材料的热导率远大于气体的热导率,所以声波在气体内部引起的温度起伏在边界处消失,即有热量从气体流入边界材料,声能在边界处发生热传导损耗。边界处的热传导和粘滞损耗称为面损耗。由于面损耗发生在紧靠近池内壁的一个薄层内,所以看成声能损耗就在边界上。于是需对声波的刚性边界条件作一级修正^[9]。这样,实际光声池中的声波由下述方程表述,

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2(\omega)} \cdot \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{\gamma-1}{c^2(\omega)} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

$$c^2(\omega) = c_0^2 \left[1 - \frac{(\gamma-1)^2}{R\gamma} \sum \frac{i\omega\tau_n}{1-i\omega\tau_n} C_{V(n)} \right], \quad (2)$$

$$\nabla p(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} |_{\text{sur}} = -ik\beta p(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

式中 $p(\mathbf{r}, t)$ 是光声池内的声波; c_0 是理想条件下的声速; γ 是气体等压热容与等容热容之比 c_p/c_v ; R 是气体常数; \mathbf{n} 是光声池内壁的法线方向; $k = \omega/c$, $\omega = 2\pi f$, f 是入射激光的调制频率,即声波的频率; β 是边界处的比声导纳; $H(\mathbf{r}, t)$ 是气体吸收光能而产生的热功率密度; τ_n 是气体分子第 n 个振动自由度的 V-T 弛豫时间, $C_{V(n)}$ 是气体分子第 n 个振动自由度的振动热容。(1) 式是描述池内声波的波动方程, (2) 式表示了由于气体分子 V-T 弛豫而导致的声速色散, (3) 式是声波应满足的边界条件。

在一封闭空间,声波 $p(\mathbf{r}, t)$ 可以表示为简正声模式(即驻波)的叠加。当空间的尺寸与声波波长相当时,不同声模式的共振频率相差较大。当第 j 个声模式被激发时,池内声压的空间分布主要由声模式 $p_j(\mathbf{r})$ 决定,声波可表示为^[9]

$$p_j(\mathbf{r}, t) = A_j(\omega) p_j(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t), \quad (4)$$

j 代表三个一组的数字,对应三维空间的声压分布。利用边界微扰法求解(1), (3) 式,然后将(2) 式代入,得到声振幅 $A_j(f)$ 为

$$A_j(f) = \frac{i h f}{f^2 - f_0^2 - f_0^2 \left\{ \sum_n \frac{(2\pi\tau_n f)^2}{1 + (2\pi\tau_n f)^2} b_n - \frac{\gamma}{(\gamma-1)^2} \left[\sum_n \frac{2\pi\tau_n f}{1 + (2\pi\tau_n f)^2} b_n \right]^2 \right\} + a f^{3/2} + i a f^{3/2} + i f_0^2 \sum_n \frac{2\pi\tau_n f}{1 + (2\pi\tau_n f)^2} b_n}, \quad (5)$$

这里

$$h = \frac{\gamma - 1}{2\pi V \Delta_j} \int p_j(\mathbf{r}) H(\omega, \mathbf{r}) dV, \quad (6)$$

$$a = \frac{1}{2\sqrt{2\pi V \Delta_j}} \times \int \left[(\gamma - 1) \sqrt{\frac{2\kappa}{\rho C_p}} + \sin^2 \theta \sqrt{\frac{2\mu}{\rho}} \right] p_j^2 ds, \quad (7)$$

$$b_n = g_n \frac{(\gamma - 1)^2}{\gamma R} \tilde{C}_{V(n)}, \quad (8)$$

f_0 指无损耗简正声模式的共振频率; h 正比于入射激光的功率。光强一定时, h 是一个常数,

$$V \Delta_j = \int_V p_j^*(\mathbf{r}) p_j(\mathbf{r}) dV,$$

V 是光声池的体积; 参数 a 表示光声池内壁上的热传导和粘滞损耗, 其中 κ 是气体的热导率, ρ 是气体密度, μ 是气体的粘滞系数, θ 是波矢与池壁法线方向的夹角; b_n 中的 g_n 是分子振动模式的简并度。(5) 式将光声信号的频率响应与分子的 $V-T$ 弛豫时间联系起来, 通过拟合实验记录的频率响应曲线, 便能研究分子的 $V-T$ 弛豫时间 τ_n 。

3 实验装置

如图 1 所示, 光源是 Coherent 899-29 钛宝石/染料连续激光器, 抽运源是 Cohorent Innova 400 Ar^+ 离子激光器。钛宝石激光器工作在 $11000 \sim 12800 \text{ cm}^{-1}$ 光谱范围, 正常扫描时激光器的输出功率为 1 W。连续输出的激光通过 SR540 机械斩波器后被调制成脉冲光, 并射入光声池, 斩波器的频率范围是 4 Hz ~ 4 kHz。光声信号由驻极体传音器探测, 其灵敏度为 10 mV/Pa。传音器的输出信号由 SR830 锁相放大器进行滤波放大, 然后由计算机记录并显示。

公式(5)分母中的虚部显示, 分子的 $V-T$ 弛豫和边界处声能的面损耗, 共同造成了共振峰的展宽。为了准确研究弛豫过程, 要求尽量减小面损耗, 使弛豫效应在共振峰的展宽中起主要作用, 同时减小噪声的干扰。为此, 采取了以下措施: 1) 使用增强型光声池, 显著减小了面损耗, 提高了品质因子; 2) 选择合适的样品气压, 样品气压过大, 会导致明显的压力增宽, 降低光声信号, 而且环境噪声影响大; 气压过小, 则面损耗显著增加, 光声信号的信噪比变差。选择适中的样品气压 $P = 9.06 \text{ kPa}$, 光声池内外的压力失配显著降低了环境噪声的干扰; 3) 选择合适的共振频率 f_{res} 。 f_{res} 偏高, 则机械斩波器在空气中产生的声扰动和斩波器的不稳定会引起较大的光声

信号起伏。声扰动的频率与光声信号的频率相关, 而且随着频率的增加迅速增大, 无法利用锁相放大器和光声池的压力失配来有效地减弱其干扰, 严重影响光声信号的信噪比。降低斩波频率是减小这种干扰的有效途径。然而 f_{res} 也不能过低, 因为实验上共振峰的品质因子 Q 是一定的, $Q = f_{\text{res}} / \Delta f$, Δf 是共振峰的半功率点宽度。 f_{res} 小, 则 Δf 也小。这时斩波器的频率晃动将引起较大的光声信号的起伏, 选择适中的共振频率约 2000 Hz。

增强型光声池的结构如图 2 所示, 详细介绍见文献[10]。在增强型光声池中, 池长与池半径相关, 使得高阶轴向共振频率与一阶径向共振频率相等。于是径向模和轴向模都被激发, 并相互耦合, 使声能集中在光声池的中间, 优化了池中的声场分布, 显著降低了面损耗, 光声信号增强了近 5 倍。传音器置于光声池内并与池内壁平齐, 其表面恰好是声波的波腹, 声信号最大。将激光器调谐到 AsH_3 分子的一条强吸收线上。在共振频率附近逐步增大斩波器的频率, 记下相应的光声信号幅度, 得到图 3 所示的光声池的频率响应曲线。

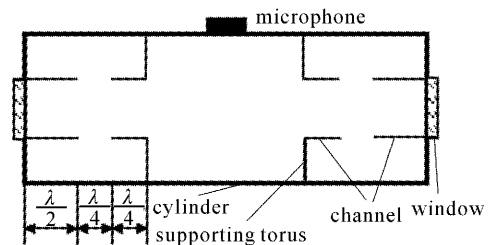


图 2 增强型光声池的结构

Fig. 2 Structure of the enhanced photoacoustic cell

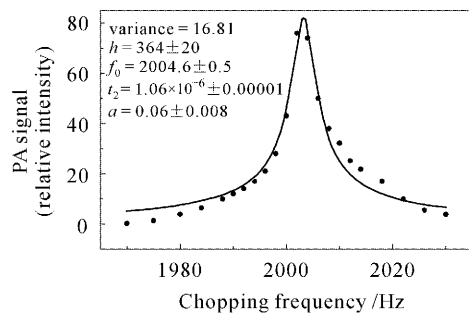


图 3 增强型光声池充 9.06 kPa AsH_3 时的声共振曲线

Fig. 3 Frequency response of the enhanced photoacoustic cell at an AsH_3 pressure of 9.06 kPa

4 结果和讨论

(5) 式的使用需考虑分子的 $V-T$ 弛豫模型。所以通过(5)式与实验测到的光声池的频率响应曲线的

比较,可研究分子的 V-T 过程。对 AsH₃ 分子,在 T. L. Cottrell 等^[7]的单重弛豫模型中,所有的振动能级有近似相同的振动-平动弛豫时间,即 AsH₃ 分子的振动热容具有相等的弛豫时间。(5)式中的求和只对 b_n 进行。结果不能很好地符合实验曲线。

T. L. Cottrell 等^[7]使用的超声频率范围为 $f^* = f/P = (0.12 \sim 1.95 \text{ MHz} \cdot \text{atm})$,相应的可测量的弛豫时间为 $(1600 \sim 102 \text{ ns} \cdot \text{atm})$ 。在此范围内虽然只测到 AsH₃ 分子的一个振动-平动弛豫时间,但不能肯定在此测量范围以外观测不到其他的 V-T 弛豫时间,因为 CH₃^[11], CH₂Cl₂^[11], C₂O₃^[12] 等分子都是在更高的超声频率 f^* 处观测到第二个弛豫时间。

AsH₃ 分子具有 C_{3v} 对称性。从能级图 4 上可以看到,AsH₃ 的四个振动基频^[13]分别为:

$$\begin{aligned} \nu_1(a_1) &= 2122 \text{ cm}^{-1}, & \nu_2(a_1) &= 906 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3(e) &= 2185 \text{ cm}^{-1}, & \nu_4(e) &= 999 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

括号内的字母表示振动能级的对称性。通过对称性分析,图 4 中所示的三个能量转移通道都有不为零的跃迁矩阵元。考虑 A, B 两分子碰撞过程中分子 A 的振动-平动能量转移,在分子 A 的主轴坐标系中,分子间的相互作用按偶极-偶极相互作用处理,哈密顿算符^[14]为

$$H' = -(3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) r^{-5} \mu_{1\alpha} \mu_{2\beta}, \quad (9)$$

式中 $\mu_{1\alpha}, \mu_{2\beta}$ 分别是分子 A, B 的偶极矩; r 是两偶极矩之间的距离; r_α, r_β 是 r 在分子 A 的主轴坐标系中的投影 (x, y, z); α, β 表示循环求和。用 $|n_2 n_4, \Gamma\rangle$ 表示振动态,这样在分子 B 的作用下,分

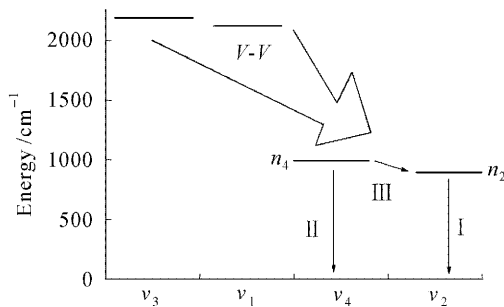


图 4 AsH₃ 分子振动能级图和能量转移图
Fig. 4 Vibrational energy levels and energy transfer for AsH₃

子 A 中通道 I 的跃迁矩阵元的一个分量为

$$\begin{aligned} \langle a_1, 00 | \mu_{1z} \mu_{2z} | 10, a_1 \rangle = \\ \mu_{2z} \langle a_1, 00 | \mu_{1z} | 10, a_1 \rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

μ_{2z} 是分子 B 的性质,而我们不考虑分子间的能量转移,所以将其提出。这样 $\langle a_1, 00 | \mu_{1z} | 10, a_1 \rangle$ 的对称性为 $a_1 \otimes a_1 \otimes a_1 = a_1$, 具有全对称性,积分不为零,说明通道 I 所示的能量转移是允许的。

对通道 II, 跃迁矩阵元的一个分量为

$$\begin{aligned} \langle a_1, 00 | \mu_{1x(y)} \mu_{2z} | 02, e \rangle = \\ \mu_{2z} \langle a_1, 00 | \mu_{1x(y)} | 02, e \rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

分子 A 的偶极矩 $\mu_{1x(y)}$ 属于 e 表示, $\langle a_1, 00 | \mu_{1x(y)} | 02, e \rangle$ 的对称性为 $a_1 \otimes e \otimes e = a_1 \oplus a_2 \oplus e$, 具有全对称的 a_1 成分,积分不为零,跃迁允许。

同样,对通道 III, 跃迁矩阵元的一个分量为

$$\begin{aligned} \langle a_1, 10 | \mu_{1x(y)} \mu_{2z} | 02, e \rangle = \\ \mu_{2z} \langle a_1, 10 | \mu_{1x(y)} | 02, e \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

也不为零。这就是说 $1\nu_2, 1\nu_4$ 两个能级都有可能在另一个分子的作用下发生 V-T 能量转移,但弛豫时间可以不同。

由图 4 看出,最低的两个振动能级 $1\nu_2, 1\nu_4$ 的能量非常接近,而较高的 $1\nu_4$ 能级是二重简并的,这两个能级上的分子布居数之比为

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{n_4} &= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_4 - E_2}{kT}\right) = \\ &= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{999.225 - 906.752}{208.4}\right) = 0.78, \end{aligned} \quad (13)$$

可见能量较高的能级 $1\nu_4$ 上有更多的振动布居。这进一步说明在光声效应中,要考虑 $1\nu_4$ 能级的 V-T 能量转移对波动的影响。

根据上述讨论,我们认为 T. L. Cottrell^[7]测到的是 $1\nu_4$ 简并能级的弛豫时间。而 $1\nu_2$ 能级以更快的速度转移能量,因为 $1\nu_2$ 的能级比 $1\nu_4$ 低。其他高能级对振动热容的贡献很小,忽略其影响。AsH₃ 分子的能量转移是 $1\nu_2, 1\nu_4$ 的双弛豫过程,即 $1\nu_2$ 和 $1\nu_4$ 振动布居的分子都可以直接通过振动-平动过程转移能量,弛豫时间分别是 τ_2, τ_4 , 如图 4 所示。 τ_4 即文献^[7]中给出的数据 $(310 \text{ ns} \cdot \text{atm})$, 而由文献^[7]的实验条件可知, $\tau_2 \leq 102 \text{ ns} \cdot \text{atm}$ 。这样,(5)式表示为

$$A_j(f) = \frac{ihf}{f^2 - f_0^2 - f_0^2 \left\{ \sum_{2,4} \frac{(2\pi\tau_n f)^2}{1 + (2\pi\tau_n f)^2} b_n - \frac{\gamma}{(\gamma-1)^2} \left[\sum_{2,4} \frac{2\pi\tau_n f}{1 + (2\pi\tau_n f)^2} b_n \right]^2 \right\} + af^{3/2} + ia f^{3/2} + if_0^2 \sum_{2,4} \frac{2\pi\tau_n f}{1 + (2\pi\tau_n f)^2} b_n} \quad (14)$$

由 $g_2 = 1, g_4 = 2$ 和光谱数据 ν_2, ν_4 , 计算出 $b_2 = 0.01414, b_4 = 2 \times 0.01075 = 0.0215$ 。对 $P = 9.06$ kPa 的 AsH_3 , 由文献 [5] 得 $\tau_4 = 310 \times (760/68)$ ns。根据图 3 的实验曲线, f_0 的取值范围限制在 2005 Hz 附近; 由 AsH_3 分子的热力学数据和 (7) 式, 计算出理想情况下的 a 值 (即 a 取值的下限) 为 $a = 0.018$; 假设共振峰的展宽完全起源于面损耗, 则由 (5) 式算出 $a = 0.12$, 这是 a 取值的上限。 τ_2 在 $0 \sim 102(760/68)$ ns 之间。将这些数据和参量 h 的初值代入 (14) 式进行优化, 得到图 3 中的拟合曲线 (实线), 拟合方差由单弛豫模型的 27 减小到 16.81。方差的减小并非因为多了一个参量 τ_2 。由图 3 的数据可以看出, τ_2 很小, 在 (14) 式中将与 τ_2 有关的项略去, 对拟合结果影响很小。方差减小的原因是双弛豫模型中考虑了 $1\nu_2, 1\nu_4$ 两个振动能级的振动-平动能量转移, 这两个能级的 $V-T$ 过程对声速色散的影响不相同, 与两能级相关的 b_2, b_4 比单弛豫模型中的 $\sum_n b_n$ 小。可见, 用双弛豫模型拟合出的结果与前面的分析一致, 更好地描述了 AsH_3 分子的 $V-T$ 能量转移过程。

5 结 论

AsH_3 分子振动-平动能量转移的双弛豫模型与实验结果吻合得很好。进一步的工作是要研制品质因子更高的光声池, 选择合适的气体样品压力和更稳定的激光强度调制方式, 以期继续减小光声信号的面损耗和噪声, 增大 $V-T$ 弛豫对共振的影响, 从而提高弛豫时间的计算精度。

致谢 感谢刘凡镇、储炜、徐勇强、丁迅雷、武晓军、李震宇等同志的热心帮助。

参 考 文 献

- 1 G. W. Flynn, C. S. Parmenter, A. M. Wodtke *et al.*. Vibrational energy transfer[J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100** (31): 12817~12838
- 2 Cao Bailing, Wu Chengjiu, Wei Heli *et al.*. Atmospheric attenuation of the iodine lasers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 496~500
曹百灵, 邬承就, 魏合理等. 碘激光的大气衰减特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 496~500
- 3 Li Benxia, Yang Xiaohua, Guo Yingchun *et al.*. Study of the (4,0) and (5,0) spectral band in the triplet system $\alpha^3\Delta - \alpha^3\Pi$ of CO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2): 255~259
李本霞, 杨晓华, 郭迎春等. CO 三重带系 $\alpha^3\Delta - \alpha^3\Pi$ (4,0) 和 (5,0) 带激光光谱研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2): 255~259
- 4 Cui Guoqiang, Li Yinmei, Wang Mingqi *et al.*. Improvement of the effective trapping force by using ring-beam laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(1): 89~92
崔国强, 李银妹, 翁明琪等. 环形光对光阱有效捕获力的提高[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(1): 89~92
- 5 Lin Yafeng, Zhong Qi, Zeng Chun *et al.*. Experimental research of the microwave discharge pumped CW atomic mercury laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(2): 122~124
林亚凤, 钟 钦, 曾 淳等. 新型微波激励汞原子激光器的实验研究[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(2): 122~124
- 6 Jia-xiang Han, Oley N. Ulenikov, S. Yurchinko *et al.*. High resolution photoacoustic spectrum of AsH_3 ($600A_1/E$) bands[J]. *Spectrochim. Acta*, 1997, **A53**(11): 1705~1712
- 7 T. L. Cottrell, R. C. Dobbie, J. McLain *et al.*. Transition probabilities in molecular encounters [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**: 241~247
- 8 L. B. Kreuzer, Y. H. Pao. Optoacoustic Spectroscopy and Detection [M]. New York: Academic Press, 1977. 1~10
- 9 P. M. Morse, K. U. Ingard. Theoretical Acoustics [M]. New York: McGraw-Hill, Inc., 1968. Chapters 6
- 10 Lu-yuan Hao, Zhi Ren, Qiang Shi *et al.*. A new cylindrical photoacoustic cell with improved performance[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(2): 404~410
- 11 D. Sette, A. Busala, J. C. Hubbard. Energy transfer by collisions in vapors of chlorinated methanes [J]. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**(5): 787~793
- 12 J. K. Hancock, J. C. Decius. Ultrasonic dispersion observed by optical diffraction. III. Allene and carbon suboxide[J]. *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**(12): 5374~5379
- 13 T. Lukka, E. Kauppi, L. Halonen. Fermi resonances and local modes in pyramidal XH_3 molecules: An application to arsine (AsH_3) overtone spectra[J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**(13): 5200~5206
- 14 A. D. Buckingham. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces[J]. *Adv. Chem. Phys.*, 1967, **12**: 107~142