

第八章 光谱学

辐射 radiation

当电磁波与物质(例如原子、分子、离子等)相互作用时,物质的微观结构发生变化,如原子从低能级跃迁到高能级,或从高能级跃迁到低能级,其间伴随有吸收能量和释放出能量的过程。辐射是物质释放出能量的一种形式。例如高温物体伴有光的辐射,常温下的物体伴随有不可见的红外辐射,即热辐射。核反应伴有X射线辐射、 γ 射线和 β 射线辐射等。

发射本领 emission power

亦称辐射频谱密度。它是表征物体辐射的一个物理量。在数值上等于物体的单位表面上在单位频率间隔内的辐射功率,通常用 $E_{\nu, r}$ 表示:

$$E_{\nu, r} = \frac{dw}{d\nu}$$

式中 dw 是从单位物体表面,在单位时间间隔内发射频率在 ν 至 $\nu + d\nu$ 范围内的辐射能量。它是频率 ν 及物体的绝对温度 T 的函数,同时与物体的材料、形状及表面条件等因素有关。

吸收本领 absorbing power

亦称单色吸收本领,它是表征物体吸收特性的一个物理量。在数值上等于单位时间内,物体的单位表面面积对于入射到它上

面的辐射能量吸收的比率。通常用 $A_{\nu, \tau}$ 表示

$$A_{\nu, \tau} = \frac{dw_{\text{吸}}}{dw_{\text{入}}}$$

式中 $dw_{\text{入}}$ 表示入射到该物体表面单位面积上的,频率在 ν 至 $\nu + d\nu$ 范围内的辐射功率, $dw_{\text{吸}}$ 表示其相应的吸收部分。 $A_{\nu, \tau}$ 是一个无量纲的量,它是频率 ν 和物体绝对温度 T 的函数,同时与物体的材料、形状及表面条件等因素有关。

黑体辐射流密度 blackbody radiation flux intensity

辐射流密度 W 和能量密度 ρ 之间的关系可表示为.

$$W = \frac{c}{4} \rho$$

由此可得到黑体辐射流密度 $W_{\nu, \tau}$ 的表示式

$$W_{\nu, \tau} = \frac{2\pi h \nu^3}{C^2} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

将频率 ν 改写为波长 λ

$$W_{\lambda, \tau} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1}$$

式中 $C_1 = 3.74 \times 10^{-12}$ 瓦特·厘米², $C_2 = 1.438$ 厘米·度。图1-8-1给出不同温度 T 时,光谱辐射功率随波长 λ 的分布。

显然,不同温度所对应的曲线都有一个极大值,而且随着温度的增高,极大值向短波方向移动。这些极大值的连线由维恩位移定律给出

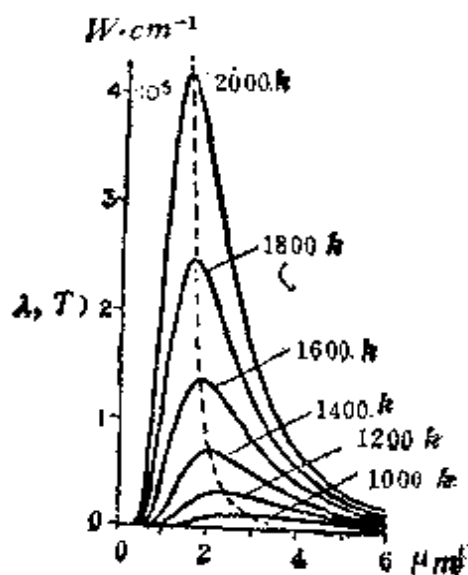


图 1-8-1

$$\lambda_{maxT} \approx 0.2897 \text{ 厘米} \cdot \text{度}$$

经典自由振子 Classical free oscillator

经典物理认为,原子、分子和晶体的结构是依靠准弹性力的。在这种准弹性力的作用下,原子、分子和晶体中的离子在其平衡位置作简谐振动。其运动方程可用牛顿运动方程描述:

$$M \ddot{X} + GX = 0$$

式中 M 为带电粒子的质量, X 为对平衡位置的偏离量, G 为每单位长度位移所受到的力,即“劲度”。其解是一个无阻尼的简谐振荡

$$X = X_0 e^{i2\pi\nu_0 t}$$

式中 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{G}{M}}$ 为谐振频率。此模型为经典自由振子模型。

经典阻尼振子 classical damped oscillator

一个带电粒子的振荡会感生以频率 ν_0 振荡的电磁场。该电磁场的辐射带来系统的能量损失,因此自由振子模型必须改变为包括阻尼项的阻尼振子模型,其运动方程为:

$$M \ddot{X} + R \dot{X} + GX = 0$$

式中 $R \dot{X}$ 为阻尼项,用它来解释振子能量的消耗。在光频即用来解释发光过程。

该方程的解为:

$$X = X_0 e^{-\frac{R}{2M}t} e^{i2\pi\nu_0 t}$$

式中 $\nu = R/M$ 为衰减常数,这是按指数衰减的振荡。其振荡频率为:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{G}{M} - \left(\frac{R}{2M}\right)^2}$$

这个简单的经典模型给出，电子的共振频率在紫外和可见区(10^{15} 秒 $^{-1}$)，而气体分子和晶格中离子的共振频率在红外区($10^{12} \sim 10^{14}$ 秒 $^{-1}$)。

经典振子模型中阻尼项的出现，一方面意味着该振子具有一定的寿命，这是因为其能量不断向外辐射的结果，另一方面，衰减振荡意味着不是一个单一频率的简谐振荡，而是包含了许多傅里叶分量，因而出现了频率响应的展宽。通过傅里叶分析，在 $\nu \ll \nu_0$ 的情况下，可得该振子频率响应的表达式

$$I(\nu) = A \frac{1}{4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4}$$

式中 A 为一常数。图1-8-2给出经典阻尼振子的频率响应曲线。

电偶极子 electric dipole

由距离为 $x(t)$ 的正负电荷对所组成的系统称为电偶极子，它可以用电偶极矩来描述

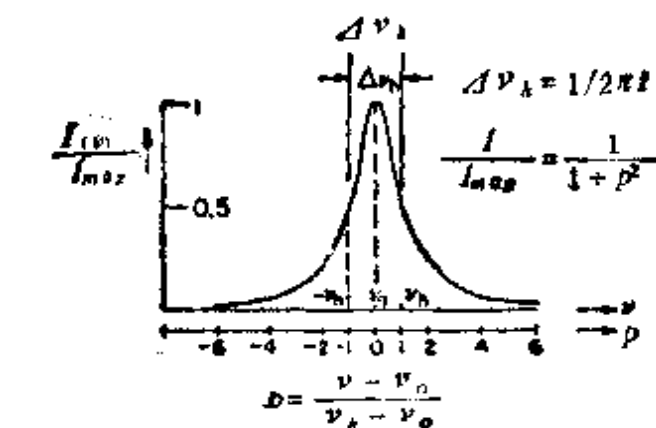


图 1-8-2

$$X = ex(t)$$

式中 e 为电荷量，其运动方程和振荡行为与前面描述的经典振子在数学上完全相同。

多极矩 moment of multipole

在多个带电粒子存在的情况下，可选择一个中心 O ，从 O 点到各个电荷 e_x 的距离由矢径 x_x 给出(如图1-8-3所示)，这样对于这种多个带电粒子的系统，可以用电多极矩 X 描述

$$\mathbf{X} = \sum_k e_k \cdot \mathbf{x}_k(t_k^r)$$

式中 t_k^r 表示每个电荷的“推迟时间”，其意义在于：在距电荷 r 处

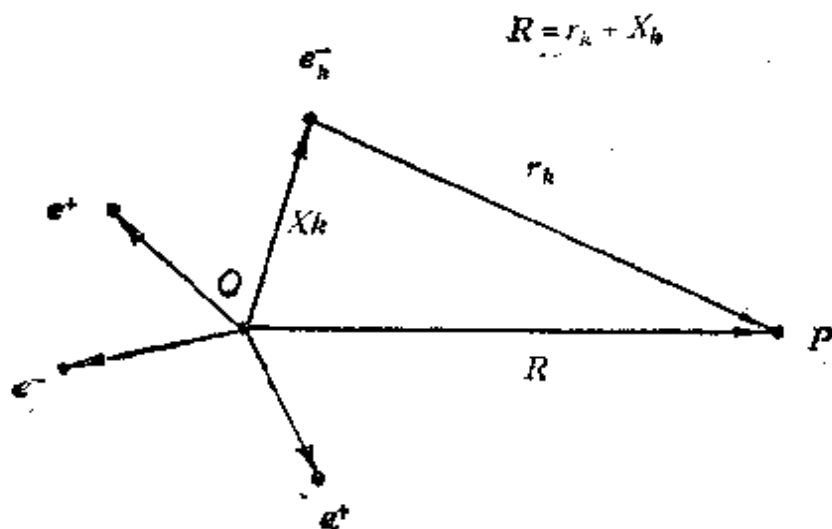


图 1-8-3

测出的辐射场，是由这个电荷在较早时间的运动所产生的。即：

$$t_k^r = t - r_k/c$$

在假设 $|\mathbf{x}_k| \ll R$ ， $|\dot{\mathbf{x}}_k| \ll c$ 的情况下，多极矩可展开为：

$$\mathbf{X} = \sum_k e_k \mathbf{x}_k(t_0^r) + \sum_k e_k \mathbf{x}_k(t_0^r) \frac{\mathbf{x}_{k,b}(t_0^r)}{c} + \dots$$

展开式的第一项为多个偶极子所组成的偶极子系统，其贡献最大。

偶极辐射 dipole radiation

由麦克斯韦方程所描述的电磁场理论出发，可得到距偶极子为 R 处的偶极子辐射的电磁场的值：

$$\begin{aligned} \mathbf{E} = & \frac{1}{R^3 C^2} \mathbf{R} \times \{ \mathbf{R} \times \ddot{\mathbf{X}} \} - \frac{\dot{\mathbf{X}}}{R^2 C} + \frac{3(\mathbf{X} \cdot \mathbf{R}) \cdot \mathbf{R}}{R^4 C} \\ & - \frac{\mathbf{X}}{R^3} + \frac{3(\mathbf{X} \cdot \mathbf{R}) \cdot \mathbf{R}}{R^6} \end{aligned}$$

$$H = \frac{1}{R^2 C} \{ \ddot{\mathbf{X}} \times \mathbf{R} \} + \frac{1}{R^3 C} \dot{\mathbf{X}} \times \mathbf{R}$$

显然，偶极子辐射的电磁场包括了 R^{-1} 、 R^{-2} 和 R^{-3} 各项。对于 $R \ll \lambda$ ，包括 R^{-3} 的项最重要，而当 $R \gg \lambda$ 时，只有 R^{-1} 那一项最重要了。

如果偶极振动可以写成谐振子形式：

$$\mathbf{X}(t') = \mathbf{X}_0 e^{i\omega t'} = \mathbf{X}_0 e^{i\omega(t-R/c)}$$

将其二阶导数代入上述公式的第一项，可得在 $R \gg \lambda$ 时的偶极子的辐射电磁场：

$$\mathbf{E} = \frac{\omega^2}{R^3 C^2} e^{i\omega(t-R/c)} \{ \mathbf{R} \times [\mathbf{Z} \times \mathbf{R}] \}$$

$$\mathbf{H} = \frac{\omega^2}{R^2 C^3} e^{i\omega(t-R/c)} \{ \mathbf{R} \times \mathbf{Z} \}$$

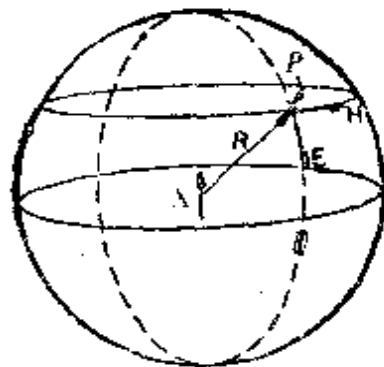


图 1-8-4

可见， $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$ 和 $\mathbf{R}$ 三个矢量间是相互垂直的，如图1-8-4所示。在与偶极子轴成 θ 角的方向上的辐射功率密度为：

$$S = \frac{\omega^4}{8\pi R^2 C^3} X_0^2 \sin^2 \theta$$

式中 x_0 为偶极子谐振最大位移。其总辐射功率为：

$$P = \int S R^2 d\Omega = \frac{\omega^4 x_0^2}{4 C^3} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{\omega^4 x_0^2}{3 C^3}$$

可见，偶极子辐射的总功率与其位移最大值的平方和频率的四次方成正比。

偶极辐射频谱 dipole radiation spectrum

当偶极子振荡具有阻尼时，换句话说，当偶极子振荡具有一定寿命呈衰减振荡时，则其振荡不再是简谐振动，而是包含了许多傅里叶分量。其辐射能量也不只是集中在单一频率内，而是呈现

出按频谱分布的状态。其在单位频率间隔内辐射的能量为：

$$\varepsilon_{\nu} = \frac{16\pi^4}{3C^3} e^2 x_0^2 \nu_0^4 \frac{1}{4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2 + \gamma^2/4}$$

式中 ν_0 为其辐射的中心频率， γ 为阻尼常数，它与振子的寿命 τ 呈倒数关系

$$\frac{1}{\tau} = \gamma$$

偶极辐射吸收 dipole radiation absorbing

在外场存在的情况下，场与物质的相互作用可用一个简单的物理模型来描述：偶极子在外场的作用下做受迫振动，其振动方程必须用包括策动力的方程来描述：

$$m\ddot{X} + R\dot{X} + G X = e E_0 e^{i\omega t}$$

式中 E_0 是频率为 ω 的外电场。其解可写为两部分振动的叠加：

$$X = X_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos(\omega_0 t - \alpha) + \frac{e E_0}{m} \cdot \frac{\cos(\omega t - \beta)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}$$

第一项属于偶极子的自由衰减振动项，它按 $e^{-\gamma t/2}$ 衰减，只是暂时起作用。第二项为在外场作用下的受迫振动项，它对稳态振动起作用。偶极子在外场策动力的作用下振动，但有一位相延迟

$$\beta = \tan^{-1} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

由此可见，当偶极子的自由振动频率 ω_0 偏离外场频率 ω 很大时，其位相差为0或 π ，而振荡幅值为零。只有当 $\omega_0 = \omega$ 时，其位相差为 $\pi/2$ ，而振荡幅值最大。因此，偶极辐射吸收功率有一频率响应：

$$P_{\omega} = \frac{e^2 E_0^2 \gamma}{8m} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2/4}$$

其频谱轮廓与偶极辐射是完全相同的。

自发发射 spontaneous emission

它所描述的是各个原子完全独立的一种辐射过程。处于高能级 ε_2 的原子，它会自发地跃迁至低能级 ε_1 。这种既不受外场影响，亦不受原子间相互作用影响的辐射过程称为自发辐射。描述自发辐射的速率是由每单位时间的跃迁几率 A_{21} 所决定的。它的含义是，如果一个原子处于高能级 ε_2 ，它在单位时间内跃迁至低能级 ε_1 的几率。在没有竞争过程时，它就等于阻尼偶极子的衰减系数 γ ，或者等于其寿命 τ_2 的倒数。

当原子由高能级 ε_2 自发发射至低能级 ε_1 时，原子系统辐射出一个光子，其光子具有能量

$$h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

自发发射光子可具有任意传播方向，任意初始位相和任意偏振状态，并在能级宽度所规定的范围内具有任意频率 ν 。

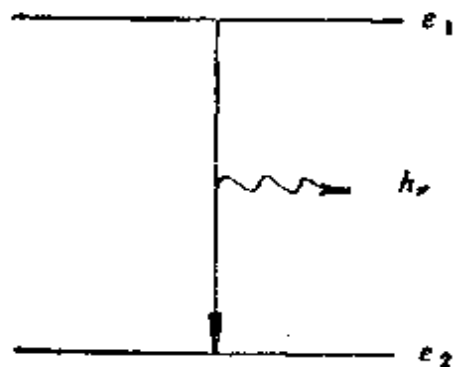


图 1-8-5

受激发射 stimulated emission

在辐射场的作用下，处于高能级 ε_2 的原子会由于与辐射场的频率响应而跃迁至低能级 ε_1 ，从而将原子的激发能变为电磁场能，该过程称为受激辐射过程。从经典物理的观点来看，这相当于电偶极矩在外场作用下做受迫振动时的偶极发射过程。该过程与辐射场的能量密度 $\rho(\nu)$ 成正比，通常用受激辐射几率 B_{21} 来描述。其定义为：处于高能级 ε_2 的原子在单位时间内，单位辐射能

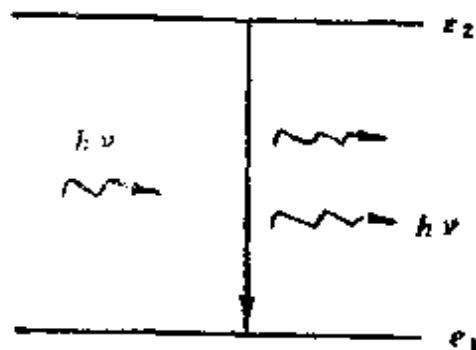


图 1-8-6

量密度的辐射场的作用下跃迁至低能级 ε_1 的几率。受激发射的光子在传播方向、初始位相、偏振性质和能量(亦即频率)方面都具有与感应辐射场的光子完全相同的性质。

受激吸收 stimulated absorbing

在辐射场的作用下，处于低能级 ε_1 的原子吸收辐射场的能量(吸收 $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ 的光子)跃迁至高能级(激发态) ε_2 ，该过程称为受激吸收过程，如图1-8-7。该过程通常用受激吸收几率 B_{12} 来描述，其定义为处于低能级 ε_1 的原子在单位时间内单位辐射能量密度的辐射场的作用下跃迁至高能级 ε_2 的几率。

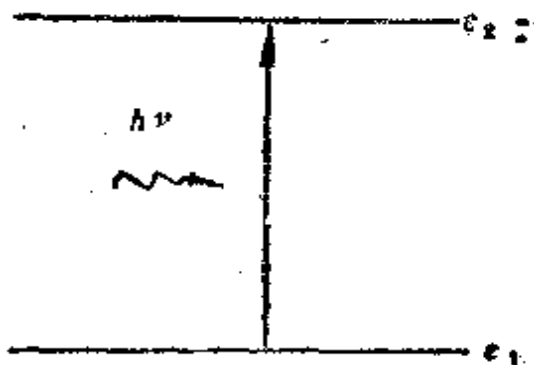


图 1-8-7

爱因斯坦关系 Einstein's relation

对于一个平衡系统而言，在任意一个时间间隔内，由于受激吸收从低能级 ε_1 跃迁至高能级 ε_2 的原子数，应该等于由于自发发射和受激发射从高能级 ε_2 跃迁至低能级 ε_1 的原子数。从这一平衡条件出发，并考虑到不同能级粒子数的玻尔兹曼分布和普朗克辐射公式，爱因斯坦推得 A_{21} 、 B_{21} 和 B_{12} 之间必须满足下述关系(即爱因斯坦关系)：

$$g_2 B_{21} = g_1 B_{12}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$

式中 g_1 、 g_2 分别为高能级 ε_2 和低能级 ε_1 的简并度，即高能级和低能级分别对应的原子态的数目。该关系式的第一个式子给出了非常明确的物理关系：在相同的条件下，原子的受激发射几率 B_{21} 和受

激吸收几率 B_{12} 是相同的。换句话说,一个光子碰到高能级而引起的受激辐射的可能性和碰到低能级而引起受激吸收的可能性是完全相等的。爱因斯坦关系的第二个式子如用单位体积的模式数目 nv 代替 $8\pi\nu^2/C^3$, 则有

$$A_{21} = n_{\nu} \cdot h\nu \cdot B_{21}$$

其物理意义便显得非常清晰: 每个模式的自发发射几率 A_{21} 等于在这个模式中只存在一个量子时的受激发射几率。

偶极矩矩阵元 matrix element of dipole moment

按照量子力学的概念, 偶极矩 $X = ex$ 的矩阵元 $X_{..}$ 定义为:

$$X_{..} = \int \psi_n^* X(t) \psi_m dv$$

式中 ψ_n 和 ψ_m 分别是高能态 n 和低能态 m 的波函数。只考虑波函数的空间部分 ψ_n 和 ψ_m , 则有:

$$X_{..} = \int \psi_n^* X \psi_m dv$$

跃迁几率 transition probability

根据经典偶极子和量子态的对应关系, 原子辐射功率 P 可写为偶极矩矩阵元的表示式

$$P = \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^3} \omega^4_{..} |X_{..}|^2$$

由此可得用原子常数和偶极矩矩阵元表示的爱因斯坦辐射几率

$$A_{..} = \frac{64\pi^4}{3} \frac{e^2}{nc^3} \nu^3_{..} |X_{..}|^2$$

$$B_{..} = \frac{8\pi^3}{3} \frac{e^2}{h^2} |X_{..}|^2$$

$$B_{..} = \frac{8\pi^3}{3} \frac{g_n}{g_m} \frac{e^2}{h^2} |X_{..}|^2$$

式中 g_n 和 g_m 分别为高能态 n 和低能态 m 的简并度。由上式可看出，自发辐射几率 $A_{n \rightarrow m}$ 随频率 ν_{nm} 的三次方增加。

振子强度 oscillator intensity

由经典振子模型的观点出发，一个处于能级 m 的原子对应一个振子。从量子理论的模型出发，一个处于能级 m 的原子可以向任何能级跃迁。为了描述从能级 m 向其它能级的跃迁强度，引入振子强度 f_{mn} ，它是和单个原子在 $m \rightarrow n$ 的跃迁中同样有效的经典振子数。因此，如果处于能级 m 的原子数为 N_m ，从该能级向能级 n 跃迁的有效经典振子数为 $\mathcal{N}$ ，则

$$\mathcal{N} = N_m f_{mn}$$

由此定义可推得用偶极矩矩阵元所表示的振子强度

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{g_n}{g_m} \frac{m_e \nu}{\hbar} |\mathbf{X}_{nm}|^2$$

表1-8-1 赖曼系的跃迁几率和振子强度

波长 λ (nm)	跃 迁	跃迁几率 $A_{n \rightarrow m}$ [s^{-1}]	振子强度 $f_{n \rightarrow m}$
1216×10^{-1}	$m=1 \quad n=2$	6.25×10^8	0.4162
1026×10^{-1}	3	1.64	0.0791
973×10^{-1}	4	0.68	0.0290
950×10^{-1}	5	0.34	0.0139
938×10^{-1}	6	0.195	0.0078
931×10^{-1}	7	0.122	0.0048
926×10^{-1}	8	0.082	0.0032
$\leq 923 \times 10^{-1}$	n		$1.6n^{-3}$
$\leq 912 \times 10^{-1}$	连 续 区		0.4359
			$\sum_n f_{n \rightarrow 1} = 1$

$$f_{n,m} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{m_e \nu}{h} |X_{n,m}|^2$$

式中 m_e 为电子质量。

振子强度应满足下述总和准则

$$\sum_n f_{n,m} - \sum_k f_{m,k} = z$$

式中 z 为原子的价电子数，第二项是由于从能级 m 受激跃迁到低能级的受激吸收的贡献。

辐射和吸收功率 radiation and absorbing power

如果研究的介质是一种低浓度的气体，而且所观察的距离又充分的短，那么各个振子的辐射和吸收可以看作是完全独立的。因此，其对辐射和吸收的贡献是简单地相加。这时，单位体积中处于第 n 个能级的 N_n 个原子辐射到 4π 立体角内的总功率为：

$$I_{n..} = N_n h \nu_{n..} A_{n..} = \frac{64\pi^2}{3} \frac{e^2}{C^3} \nu_{n..}^4 |X_{n..}|^2 N_n$$

同样，处于第 m 个能级的 N_m 个原子在能量密度 ρ_ν 的辐射场中所吸收的功率为：

$$I_{..m} = N_m h \nu_{..m} \rho_\nu B_{..m} = \frac{8\pi^3}{3} \frac{g_m}{g_n} \frac{e^2}{h} |X_{..m}|^2 \nu_{..m} \rho_\nu N_m$$

由于在第 m 个能级和第 n 个能级间同时还发生了受激辐射过程，因此，总效应表现为净吸收功率：

$$I_{..}^* = I_{..n} - I_{..m} = N_m h \nu_{..m} \rho_\nu B_{..m} \left(1 - \frac{g_m}{g_n} \frac{N_n}{N_m} \right)$$

自吸收 self-absorbing

当辐射场中的原子数大到一定程度时，下述过程必须予以考虑：一个原子从高能级 n 跃迁到低能级 m ，同时辐射出频率为 $\nu_{n..}$ 的光子。该光子还未来得及传出原子系统时，又被另一原子吸收，

发生与上述相反的过程。该现象称为自吸收。自吸收过程的存在使得所探测到的辐射功率(即谱线强度)减小,因此,强度公式应作下述修改

$$I = N_{\lambda} h\nu_{\lambda m} A_{\lambda m} \cdot SL$$

式中 L 为所考虑的原子辐射层的厚度, S 为考虑到自吸收过程后的修改因子。

自吸收效应对谱线强度的影响是很显著的,特别对于到基态的跃迁,尤为重要。例如对于 $\lambda = 5000$ 埃,路程为0.1毫米, $N_{\lambda} = 3 \times 10^{16}$ /厘米³, $f_{\lambda m} = 0.1$ 则 $S \approx 0.0006$,即由于自吸收效应所探测到的谱线强度减小到原来的0.06%

共振陷禁 resonant trap

如果自吸收过程和受激辐射过程能在多个原子基态和激发态中循环往复的发生,这种现象称为共振陷禁。其物理过程是:一个处于激发能级 n 的原子跃迁至基态 m 辐射一个频率为 $\nu_{\lambda m}$ 的光子,该光子被第二个原子吸收从基态 m 跃迁至激发态 n 。然后,第二个原子从激发态 n 跃迁至基态 m ,其辐射的光子又被第三个原子吸收……这样,循环往复,使这个共振能级的能量在光子最后逸出以前,通过大量的发射和吸收过程而陷入到一群原子之中。因而激发能级不象单个原子那样以 $e^{-t/\tau}$ 的规律衰减,而是以 $e^{-t/g\tau}$ 的规律衰减, g 称为逸出因子。一般情况下, g 取0到1的数值。它与参与共振陷禁过程的发射和吸收的原子数目成反比。 $1/g$ 表示由于共振陷禁效应所观察到的辐射持续时间与单个激发态寿命的比值。在某些情况下,这种表观寿命比单个原子的寿命增长了几十乃至几百倍。

光谱线的自然宽度 Lorentz width of spectral line

如果将光辐射考虑成是由单个原子辐射造成的,那么,其辐射的谱线宽度将完全由原子激发态的能级宽度(亦即自发发射几

率)所决定,称此谱线宽度为自然宽度。光谱线自然加宽线形可由阻尼振子的模型推得:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}$$

该谱线形状为洛伦兹分布,亦称洛伦兹线形。式中阻尼项 γ 与原子的高能级寿命 τ 、自然加宽线形的半宽度 $\Delta\omega_k$ 有下述关系:

$$\Delta\omega_k = \gamma = 1/\tau$$

对于跃迁至基态最简单情况, $\tau = \frac{1}{A_{21}}$, 所以

$$\Delta\omega_{21} = A_{21}$$

对于从一个具有寿命 τ_3 的高能态跃迁至一个不是基态而是具有寿命 τ_2 的低能态, 则其半宽度为:

$$\Delta\omega_{32} = \frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_2} = A_{32} + A_{31} + A_{21}$$

式中 A_{32} 和 A_{31} 是从能级3分别向能级2和能级1的自发辐射速率。

对于大量原子的辐射, 其谱线宽度将大大超过自然宽度。

光谱线的多普勒宽度 Doppler width of spectrum line

根据多普勒效应, 接收来自运动光源的辐射时会出现频率移动, 其移动量 $\Delta\nu$ 可由下式决定:

$$\Delta\nu = \frac{v_z}{c} \nu_0$$

式中 v_z 为光源相对于观察者的运动速度, ν_0 为光源静止时所接收的频率。由于所有辐射原子都在不停地运动, 具有不同的速度和方向, 因此, 也就具有不同的多普勒位移量 $\Delta\nu$, 其

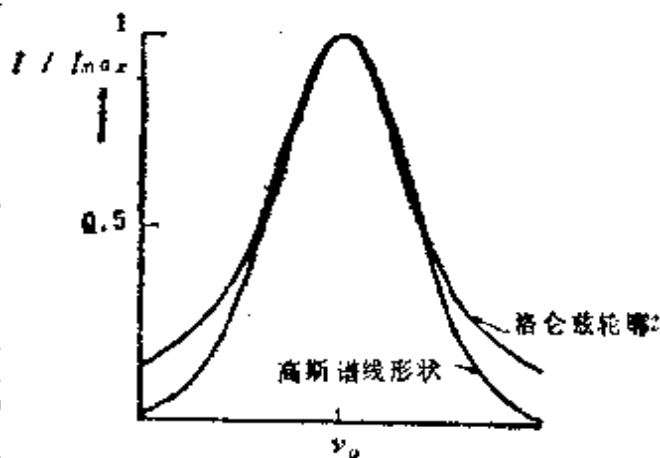


图 1-8-8

总体效应必然是使辐射的谱线大大加宽。考虑到在热平衡时,原子的速度分布满足麦克斯韦-玻尔兹曼关系时,可推得多普勒谱线形状(如图1-8-8)

$$I_{\nu} = I_0 \exp \left[- \frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right]$$

该谱线形状为高斯分布。式中 M 为原子的质量, k 为玻尔兹曼常数。多普勒谱线形状的宽度为:

$$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \sqrt{2 \ln 2 \frac{2kT}{Mc^2}}$$

碰撞展宽 colliding broadening

原子高能级的实际寿命,除了由于自发发射因素以外,在考虑多个原子的作用时,由于原子间的碰撞,也会造成原子高能级实际寿命的缩短

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{coll}}$$

式中 $\tau_{12} = 1/A_{21}$, τ_{coll} 为由于碰撞而造成的附加能级寿命。由此,可推得碰撞展宽的谱线形状为:

$$I(\omega) = I_0 \frac{P}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

式中 $\Gamma = \gamma_{12} + \gamma_{coll}$

$$\gamma_{12} = \frac{1}{\tau_{12}}$$

$$\gamma_{coll} = \frac{1}{\tau_{coll}}$$

碰撞展宽的物理机制可归纳为下述三种类型:一是在非弹性碰撞过程中,使得发射过程中断,而剩余的能量变为动能形式,从而使得谱线位移;二是在弹性碰撞过程中,虽没有动能的交换,但是当两个粒子通过最接近的一点时,由于相互作用而使得振子频

率瞬时移动或瞬时失谐,结果其相位改变了;三是由于辐射中心发出的光在发射过程中被碰撞原子遮蔽或散射,使得波列中断。

斯塔克展宽 Stark broadening

辐射原子除了受到周围原子的碰撞以外,在某些情况下,特别是原子密度较大的情况下,辐射原子实际上是处于周围原子的

表1-8-2 不同机制引起的谱线宽度表

辐射源	$Q' = \gamma / \Delta\gamma$	半宽度 $\Delta\gamma, (\text{s}^{-1})$	决定 $\Delta\gamma_h$ 的机构和 $\Delta\gamma_h$ 的理论预期极限 (s^{-1})
激光器 Ne:He在0.1:1.0 毫米汞柱,11530Å	$>3 \times 10^{+3}$	<10	<10 , 对于相干辐射, 在单膜中的功率 $P=10^{-2}\text{W}$; $\Delta\gamma_p = 2.5 \times 10^8 \text{s}^{-1}$
辉光放电 Hg中的579.1nm (在140℃) H中的656.3nm在 50℃	1.7×10^8 1.4×10^5	3.0×10^8 3.3×10^6	2.7×10^8 , 对于纯多普勒展宽 3.3×10^6 , 对于纯多普勒展宽
H 的冲击加热等离子体 656.3nm (H α) 486.1nm (H β) 434.0nm (H γ)	850 120 89	5.4×10^{11} 5.2×10^{12} 7.8×10^{13}	5.6×10^{11} , 当 $T=2.5 \times 10^3\text{K}$ 时 5.2×10^{12} , 当 $T=40.7 \times 10^3\text{K}$ 时 8.0×10^{13} , 当 $T=49.2 \times 10^3\text{K}$ 时 由 Griem 压力展宽理论得出
H 弧 486.1nm, 15安 486.1nm, 250安	300 76	2.0×10^{12} 7.9×10^{12}	压力展宽 近似霍尔次马克轮廓

离子电场、偶极电场或四极电场中。在这些电场的影响下，辐射光谱发生分裂，其分裂宽度为：

$$\Delta\nu_{\pm 1} = aE_D$$

式中 E_D 为大量原子所处的偶极子的平场电场。由此引起的谱线形状为洛伦兹形：

$$I(\nu) = \frac{2I_0}{\pi} \frac{aE_D}{4(\nu - \nu_0)^2 + (aE_D)^2}$$

如果考虑二次斯塔克效应，辐射光谱还要发生位移

$$\delta = \nu - \nu_0 = b \cdot E_D^2$$

这将进一步导致斯塔克展宽。

玻尔原子模型及原子谱线系 Bohr atom model and atom spectral series

玻尔的原子模型为：绕核旋转的电子处于一些完全分立的轨道，这些轨道用量子数 n 表示。当一个电子从量子数为 n_1 的轨道跃迁至另一个量子数为 n_2 的轨道时，伴随着发射或吸收一个具有能量为 $h\nu_{n_1, n_2}$ 的光量子。

$$\nu_{n_1, n_2} = R_0 z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

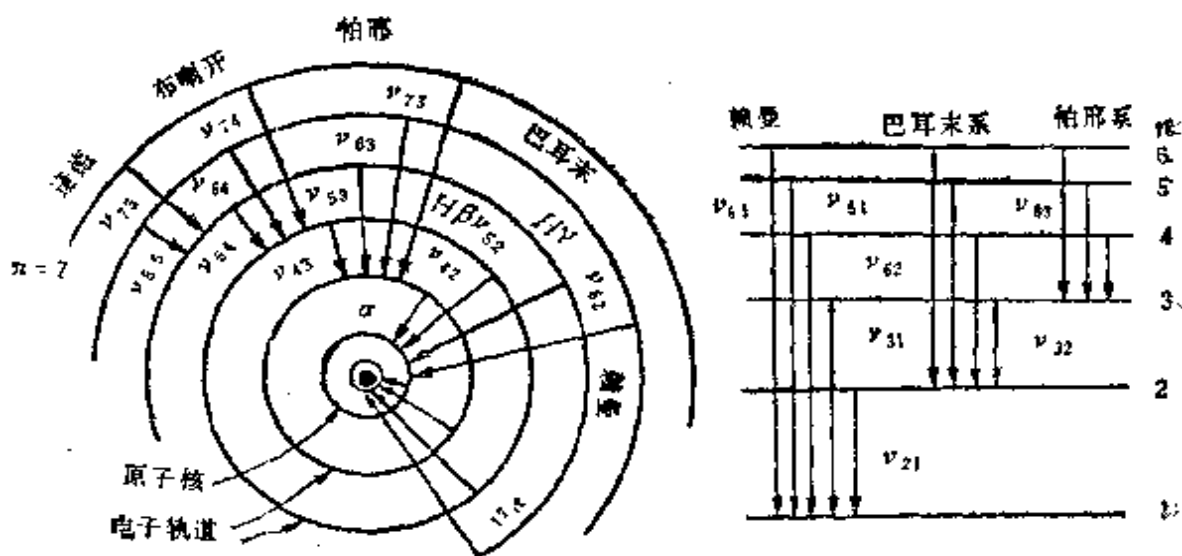


图 1-8-9

式中 R_c 为里德伯常数， z 为原子序数。对固定的 n_1, n_2 可取 $n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$ ，从而得一组谱线，称为谱线系，不同的 n_1 值给出不同的原子谱线系。

对于氢原子， $n_1 = 1$ 得到赖曼线系， $n_1 = 2$ 得到巴尔末线系， $n_1 = 3$ 得到帕邢线系， $n_1 = 4$ 得到布喇开和蓬德线系。

具体关系见图1-8-9。

光谱项及其符号(不包括自旋) spectral term and symbol

由原子的主量子数 n 和角量子数 l 所确定的电子组态，又称为光谱项。其符号规定如下：它由一个数字和一个符号的组合代表。数字即为主量子数。字母 $s, p, d, f, \dots$ 分别代表角量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ，如 $1s, 2s, 2p, \dots$ 图1-8-10给出了具有不同主量子数 n 和角量子数 l 的光谱项及其相对应的跃迁图。

$l=0$	1	2	3	4	5	
$n=1$	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	5g	
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h

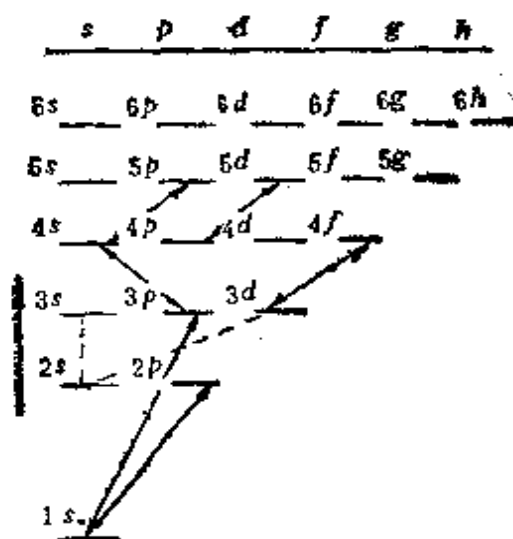


图 1-8-10

选择定则 selection rule

在所有电子组态之间，并非任意两个组态都能发生跃迁，只有那些满足下列条件的才会发生跃迁，称此为选择定则：

$$\Delta n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 1, 0, -1$$

即只有角动量量子数 l 改变 $+1$ 或 -1 和磁量子数 m 改变 $1, 0, -1$ 的跃迁才是允许的, 称此为允许跃迁。不满足此跃迁规则的称为禁戒跃迁。禁戒跃迁并非绝对不可能发生的跃迁, 在某些特殊情况下也是可能发生的, 只是其贡献甚小, 谱线很弱。禁戒跃迁所对应的谱线称为禁戒谱线。

包括自旋的原子能级的光谱项符号 symbol of spectral term of atomic energy level including spin

用一系列带有上角标和下角标的大写字母来标志由于自旋和轨道的作用而得到的原子态。如 $S, P, D, F, G, \dots$ 分别表示合成的轨道量子数为 $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 字母的上角标表示 $(2S + 1)$ 的数值, 即由于自旋 S 取向而引起的光谱项的多重性。右下角标表示自旋角动量与轨道角动量合成的角动量。例如 $^2P_{3/2}$ 表示轨道角动量 $L = 1$ 自旋 $S = 1$ 和合成角动量 $J = 3/2$; 3F_2 表示 $L = 3, S = 1$ 和 $J = 2$ 。光谱项的完整描述还需包括主量子数 n , 可将之放在上述表示式的前面, 如 $n = 4$ 则有 $4^2P_{3/2}, 4^3F_2$ 等。

正常塞曼效应 normal Zeeman effect

在磁场作用下, 原子谱线发生分裂的现象称为正常赛曼效应。谱线分裂值 ν_L 为

$$\nu_L = \frac{e}{4\pi mc} H$$

式中 m_e 为电子质量, H 为磁场强度。从经典原子模型的角度出发, 这相当于电子在绕原子核旋转时, 其轨道运动产生一个等效的磁矩, 该磁矩在外磁场作用下绕外场进动, ν_L 为其进动频率。因此, 沿外磁场的方向去观测辐射原子时, 发现其谱线分裂为两条 $\nu_0 + \nu_L$ 和 $\nu_0 - \nu_L$, 而在横向观测时为三条, 即: $\nu_0 + \nu_L, \nu_0$ 和 $\nu_0 - \nu_L$ 。

光谱线精细结构 fine structure of spectral line

考虑到电子的自旋和轨道的相互作用，合成磁矩与外磁场相互作用时，其相互作用能可写为：

$$E_{j,H,m} = (N, H) = g \frac{eh}{4\pi m_e c} mH$$

式中 μ_j 为自旋与轨道合成磁矩， H 为外磁场， g 为朗德因子。根据自旋-轨道合成角动量 j 和 H 之间的可能取向， m 可取 $(2j+1)$ 个整数值。因此，当 $\Delta m = \pm 1$ 时，在 $2j_2+1$ 个高能级和 $2j_1+1$ 个低能级之间发生跃迁，产生比塞曼效应更为精细的光谱分裂，称为光谱线的精细结构。其允许跃迁的频率相对于没有外场时频率的位移为：

$$\Delta\nu = \pm g \frac{eH}{4\pi m_e c}$$

式中朗德因子 g 由轨道量子数 l ，自旋量子数 s 及合成量子数 j 决定：

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

光谱线的超精细结构 superfine structure of spectral line

由于电子和核的自旋及质量之间存在着相互作用，使其光谱产生比精细结构更为精密的分裂，称该光谱线为超精细结构。造成超精细结构的原因有二：一是核的质量对电子轨道有微小的影响，因此对应不同的核质量的一定电子组态具有稍微不同的能量；二是原子核具有由中子和质子合成的自旋和磁矩，它与电子的轨道和自旋产生的磁场相互作用，从而使一定电子组态的能级发生分裂。

同位素超精细结构 isotope superfine structure

由于同位素效应所引起的光谱分裂称同位素位移，亦称同位素超精细结构。在具有核质量 M_1 和 M_2 的两种同位素中，其相应能级的能量 E_1 和 E_2 的比值为：

$$\frac{E_2}{E_1} = 1 + \left(\frac{m_e}{M_1} - \frac{m_e}{M_2} \right)$$

因此,产生同位素的光谱位移:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = m_e \frac{M_2 - M_1}{M_2 M_1}$$

核矩超精细结构 superfine structure of nuclear moment

由于原子核的自旋磁矩与电子轨道和自旋磁矩相互作用而造成

的光谱分裂称为核矩超精细结构。其物理图象可以理解为:

核自旋 I 和电子总角动量 J 都绕着两者的合成角动量 F 作进动。而 I 和 J 之间的角度量是量子化的,存在 $2I+1$ 个或 $2J+1$ 个取向。每个取向意味着一个新的能级,即一条超精细结构光谱线。其相互作用可写

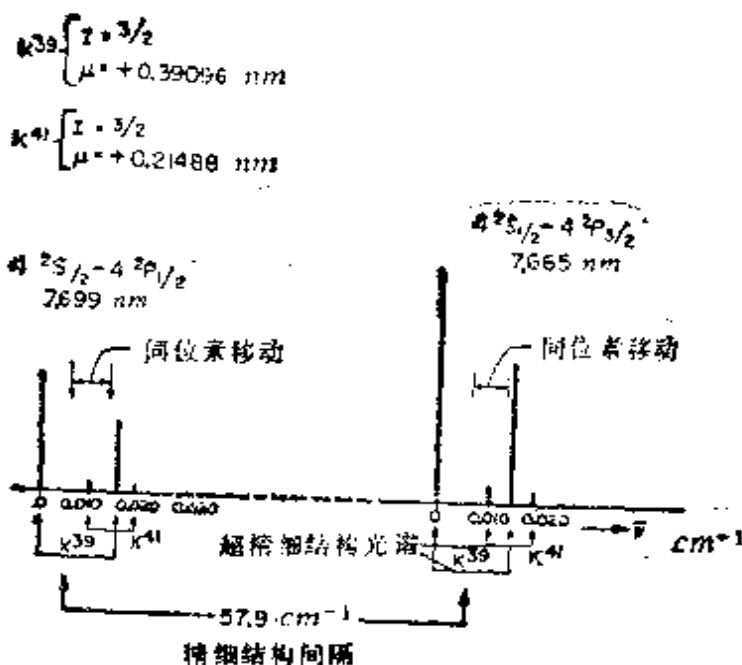


图 1-8-11

成下式:

$$E = -|\mu_I| \cdot |H| \frac{F^2 - I^2 - J^2}{2|I| \cdot |J|}$$

式中 μ_I 为核的总磁矩。通常核矩超精细结构为精细结构的 10^{-8} 。

亚稳态 sub-stationary state

不能通过自发发射过程跃迁到基态的能级称为亚稳态。这是由电偶极辐射的选择定则所决定的。亚稳态的原子返回基态的主

要途径是通过与气体中其它原子或管壁碰撞，或者被激发到一个更高的能级。

禁戒谱线 forbidden line

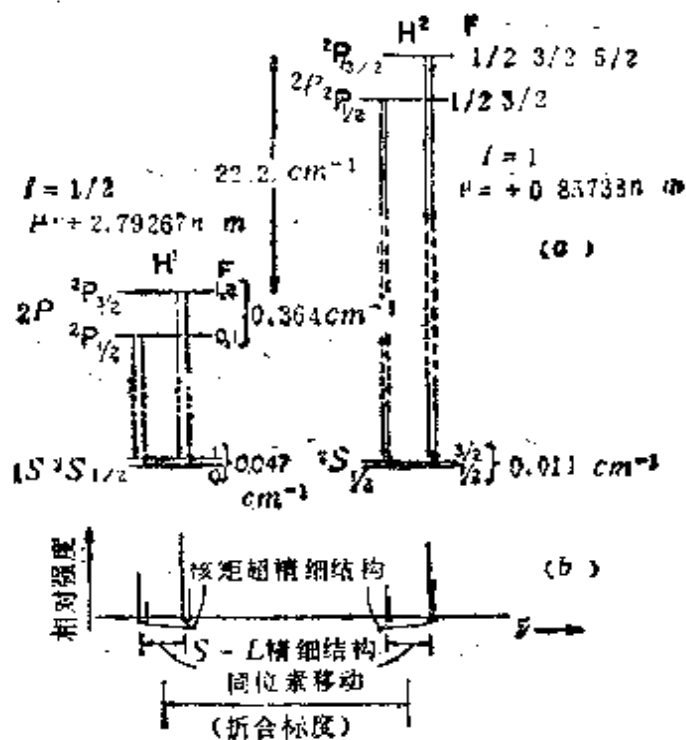


图 1-8-12

违反电偶极辐射选择定则而发生的跃迁谱线定义为禁戒谱线。禁戒谱线的产生主要有两个原因，一是双光子或多光子过程，即辐射跃迁发生在同时的两步或多步跃迁，这相当于原子经过中间的虚能级时，发射两个或多个光子；二是多极辐射过程，如磁偶极和电偶极跃迁。这些谱线的强度比电偶极跃迁低几个数量级，但在没有电偶极跃迁的情况下便显得格外重要。

分子光谱 molecular spectrum

由于组成分子的原子之间的距离，比自由原子小得多，因此，其电子能级和这些能级之间的跃迁将发生两个方面的变化，一是能级本身发生变化，象通常存在的引力势，对于一定的核间距，

能级取极小值，二是在分子状态时，电子能级的数目和可能跃迁数目增加，从而出现额外的光谱项和光谱线，这样就构成了比原子光谱复杂得多的分子光谱。由于两原子间有很强的电场，结果就发生自旋和轨道的退耦，并为原子提供了一个取向轴。各个轨道角动量加起来，其合成矢量在这个取向轴上的分量 Λ 为：

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$$

分别用新的光谱项符号 Σ, π, Δ 代表 $\Lambda = 0, 1, 2$ 等等。因为不管角动量分量矢量 Λ 对原子间的场是平行的还是反平行的， Λ 和电场之间的相互作用能量相同。所以，当 $\Lambda \neq 0$ 时，电子能级是双重简并的。在分子光谱中，自旋分量 Σ 有 $2s + 1$ 个不同取向。由于 Λ 和 Σ 两者都平行于原子间的场。因此，这两个值可以代数相加而形成合成的 Ω 。

分子转动光谱 molecular rotating spectrum

组成分子的原子可以绕一个或多个公共轴旋转，从而形成量

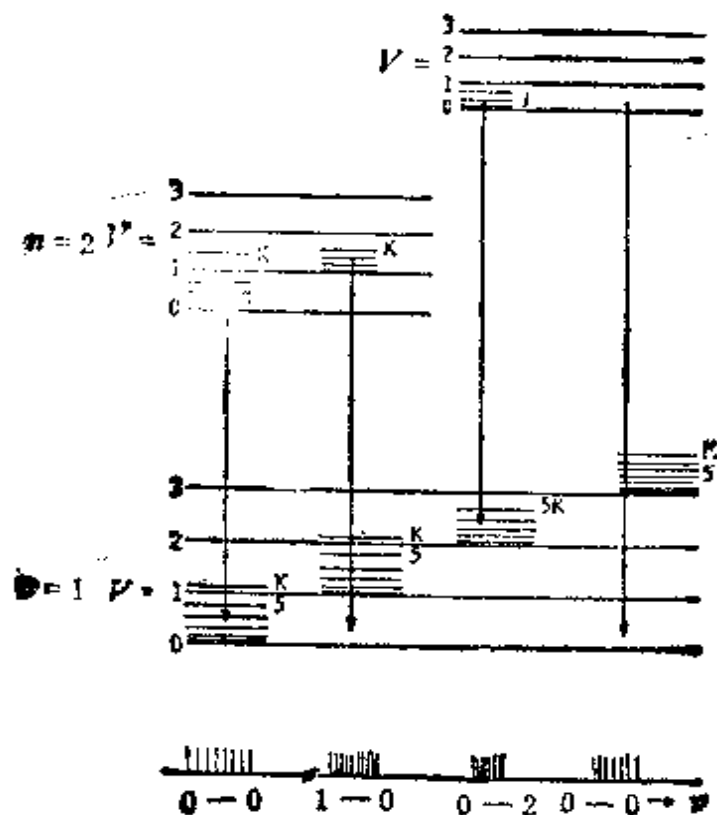


图 1-8-13

子化的分子转动态。各转动态之间的跃迁及其相伴随的光谱，构成了分子转动光谱。该光谱位于远红外区。

分子转动能量，对于双原子分子可由薛定格方程解得：

$$E_{J,J} = \frac{h^2}{8\pi^2\theta} J(J+1)$$

式中 J 为转动量子数

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

转动惯量 θ 可由它的折合质量 Mr 及两原子间距 R 决定：

$$\theta = MrR^2$$

分子转动能级间的跃迁可由下述选择定则确定：

$$\Delta J = \pm 1$$

由此可得分子转动光谱的频率为：

$$\nu_r = \frac{h}{4\pi^2 c \theta} (J+1)$$

因此，分子转动光谱由一系列等距谱线组成，这些谱线相距一个恒定的间隔：

$$\Delta \nu_r = \frac{h}{4\pi^2 c \theta}$$

分子振动光谱 molecular vibration spectrum

组成分子的原子之间可以相互之间振动，从而形成量子化的分子振动态。各振动态之间的跃迁及其相伴随的光谱，构成分子振动光谱。振动光谱在近红外区。分子的转动光谱和振动光谱的叠加构成分子的振-转光谱。

$$\nu = \nu_v + \nu_r$$

式中 ν_v 和 ν_r 分别为分子的振动和转动光谱频率，这相当于在间隔较大的分子振动光谱线上又叠加以许多紧密的甚至是连成带的转动光谱的精细结构。

双原子分子振动能量可由图1-8-14给出。当原子从它的平衡

位置 $x=0$ 处离开，其所受到的力与位移之间的关系是非线性的。因此描述其振动的方程也为一非线性方程。由量子力学可求得量子化的振动能量：

$$W_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + x_v \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 + y_v \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu_0 + \dots$$

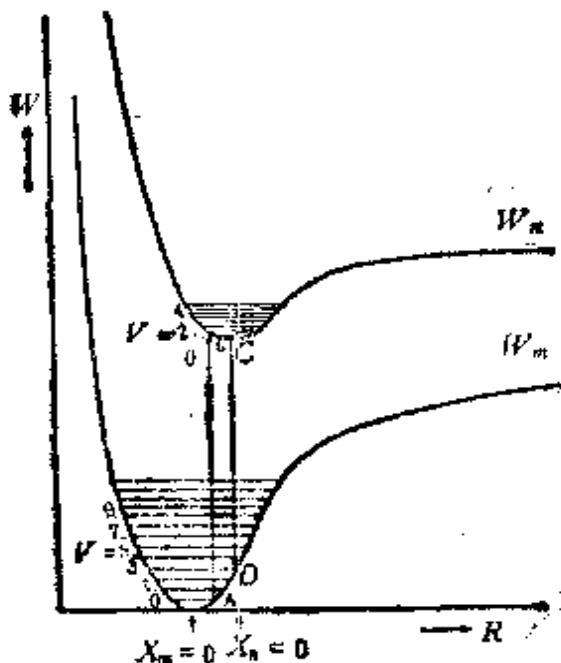


图 1-8-14

式中 v 为振动量子数

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

其选择定则为：

$$\Delta v = \pm 1$$

由此双原子分子的振动光谱可写为：

$$\nu_{v+v'} = \nu_0 v' + a\nu_0 v' + b\nu_0 v v' + C\nu_0 v'^2 + \dots$$

式中 v' 代表一个整数。常数 $a, b, c, \dots \ll 1$ 。因此，实际上唯一的强跃迁为 $v' = 1$ ，即：

$$\nu_{v+1, v} = \nu_0$$

纯振动跃迁的辐射寿命比电子跃迁的辐射寿命长得多，这是因为振动光谱具有较低的跃迁频率和较大的分子质量造成的。

电子光谱 electron spectrum

电子在分子键结构内产生跃迁，从而形成电子光谱。电子光谱如同原子能级间电子的跃迁一样，其波长位于近红外光、可见光和紫外光区。因此，分子光谱图中对于每一电子跃迁，都包含着转动跃迁的精细结构。所以，分子光谱图中每一条转动谱线的频率都由电子跃迁频率 ν_e ，振动跃迁频率 ν_v 和转动跃迁频率 ν_r 组成：

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r$$

分子光谱的谱带支 band branches of molecular spectrum

在电子跃迁中,转动量子数 K 值的不同组合所引起的谱线系称为分子光谱的谱带支。当分子的高态和低态的电子量子数和振动量子数都固定的情况下,改变初态和终态的转动量子数 K ,其对应的跃迁频率为:

$$\nu = (\nu_e + \nu_v) + F_u(K_u) - F_l(K_l)$$

式中 ν_e 和 ν_v 分别为固定的电子跃迁和振动跃迁对应的跃迁频率。 $F_{(K)}$ 为转动能量, F_u 和 F_l 分别属于高电子态和低电子态。根据高低电子态的转动能级 K 之间的跃迁选择定则

$$\Delta K = 0, \pm 1$$

可知,对应于 $K_u - K_l = 1$ 的跃迁,有一组谱线,称为 P 支。对应于 $K_u - K_l = 0$ 有一组谱线,称为 Q 支。对应于 $K_u - K_l = -1$,有一组谱线,称为 R 支。三支谱线的频率在一级近似下可由下式给出:

$$P\text{支: } \nu = (\nu_e + \nu_v) - (B_u + B_l)K + (B_u - B_l)K^2$$

$$Q\text{支: } \nu = (\nu_e + \nu_v) - (B_u - B_l)K + (B_u + B_l)K^2$$

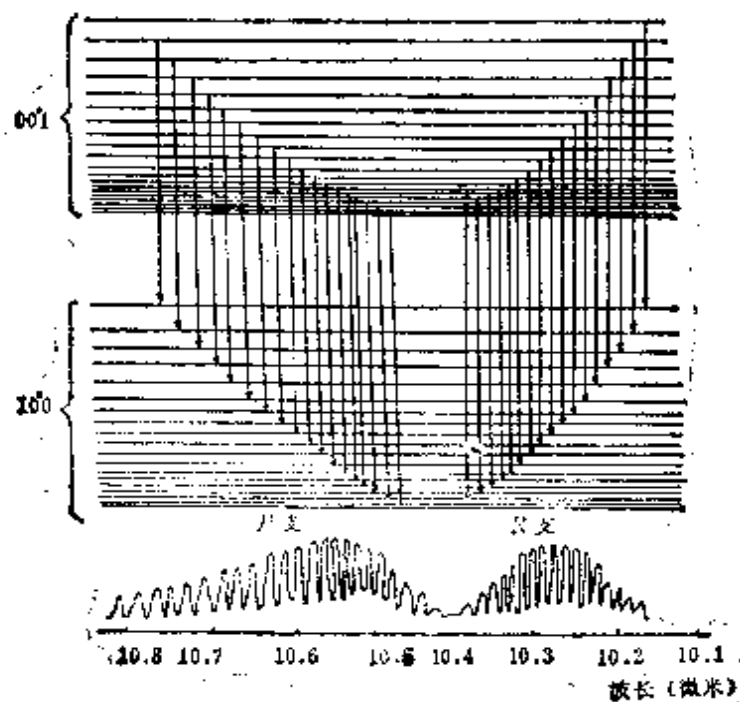


图 1-8-15

$$R\text{支: } \nu = (\nu_0 + \nu_r) + 2B_0 + (3B_0 - B_\infty)K + (B_0 - B_\infty)K^2$$

式中: $B_0 = \frac{h^2}{8\pi^2\theta_0}$, θ_0 为分子的转动惯量。

分子喇曼光谱 molecular Raman spectrum

当激光被分子散射时,可能把分子激发到遵从选择定则 $\Delta\nu = \pm 1$ 的振动能级上去,或者激发到遵从选择定则 $\Delta K = 0, \pm 2$ 的转动能级上去。当这些分子跃迁到低能态时,便产生了在入射激光谱线的一侧或两侧的光谱伴线,此光谱称为分子喇曼光谱。喇曼光谱线与被散射的入射光谱线的间隔是固定的,不随入射光的频率的改变而改变,该间隔反映出分子振动能级和转动能级的结构。因此,分子喇曼光谱是研究分子结构的重要手段。

激子光谱 exciton spectrum

在半导体和绝缘体中存在着一一种晶体激发。其中,一个电子被激发到高能态,但未达到导带,因此被一个离子所束缚,这相当于这个电子被一个空穴所束缚,这种组态称为激子,伴随这些组态所发生的一些光学跃迁现象称为激子光谱。激子的能级结构类似于氢的能级系统,如图1-8-16所示。并可用下式描述:

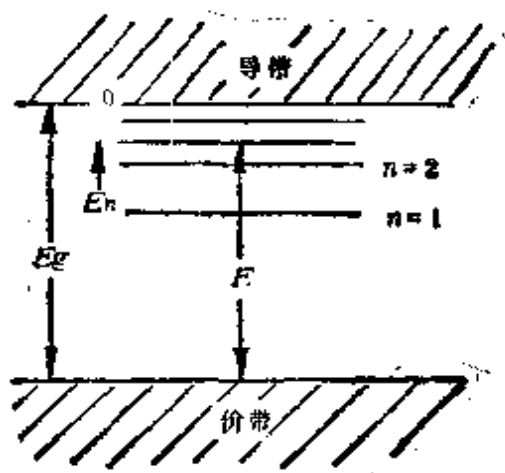


图 1-8-16

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m_r e^4}{e^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

其中 m_r 为空穴-电子折合质量。
 ϵ 为晶格介质介电常数, $n = 1, 2, 3, \dots$, 当 $n = \infty$ 时,开始电离,并进入导带。

激子的存在已在许多半导体和绝缘体中发现,特别是碱卤化

合物(亚铜化合物、硅、锗和碳化硅)。在碱卤化合物中,激子光谱宽度与从价带到导带的跃迁差不多同数量级,二者形成的复合光谱称为基本吸收带,其中较短波长的光谱代表跨越导带和价带能隙间隔的电子-空穴对跃迁行为,而较长波长的光谱则对应着激子光谱。

激光饱和吸收光谱 saturable absorption spectroscopy of laser

多普勒加宽的谱线,实际上是各种不同速度的粒子的吸收或发射的大量很窄谱线的集合。因此,当光场与原子系统或分子系统相互作用时,光波只与和它谐振的那部分粒子相互作用,如图1-8-17所示。

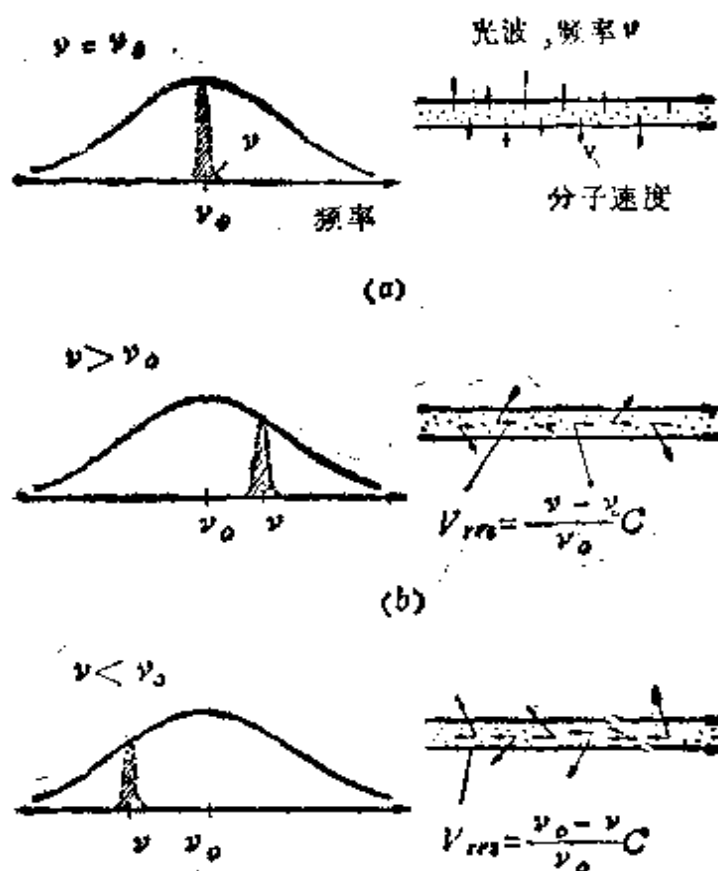


图 1-8-17

如果此时光场是由相反方向传播的两个光束组成,则在原子和分子速度分布中分别烧出与谱线中心对称的两个孔来。当激光场的频率调谐至原子或分子系统的中心频率时,原子或分子系统粒子数中烧出的两个孔将会重叠。此时,激光束在相反两个方向上传输的分量将同时和轴向速度为零的原子或分子相互作用,从而产生饱和吸收。由于这种饱和吸收光谱学新技术消除了多普勒效应,很易达到 $10^7 \sim 10^8$ 的光谱分辨率,因此可用来研究原子光谱学的精细结构和分子光谱学的超精细结构。

双光子吸收光谱 two-photon absorption spectrum

如果激光的频率使原子可以同时从每个波中吸收一个光子而到达能量为 E_2 的激发态,则其必须满足共振条件:

$$E_2 - E_1 = h\omega(1 - v/c) + h\omega(1 + v/c) = 2h\omega$$

因为从相向传播光束的每个光束中吸收一个光子,并不改变原子的动量,所以与原子速度有关的项抵消。因而双光子吸收的谱线的多普勒增宽完全消除。其谱线宽度同能级的自然宽度同数量级。在双光子吸收时,不只是那些轴速度为零的原子,而且样品中的所有原子都对信号有贡献,因此使吸收信号大大增强。图1-8-18示出了这种双光子吸收的线形。它是宽的多普勒轮廓和窄的谱振之和,宽的多普勒轮廓代表来自同方向波的双光子吸收,

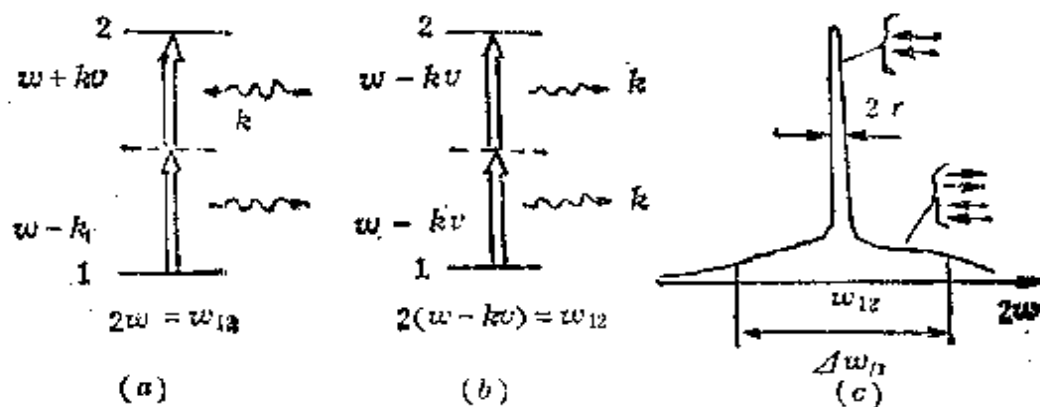


图 1-8-18

而窄的谐振对应于全部粒子都参与双光子吸收。对后者 $2\omega = \omega_{12}$

光声光谱 optics-sound spectroscopy

光声光谱是对物质吸收光能后产生热，再测定由热生成的声波的光谱技术。

如图1-8-19所示，处于最低振动能级的分子吸收光后，跃迁至较高电子态的某一振动-转动能级，然后以 10^{-13} 秒的速度弛豫到该电子态的最低振-转能级(见图中1)，并通过分子碰撞，以热的

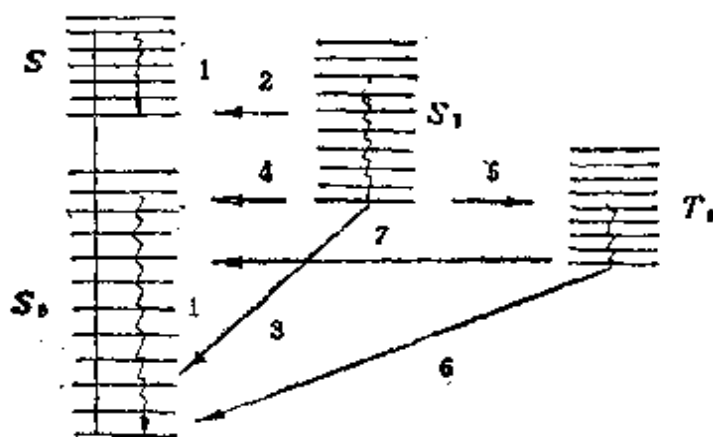


图 1-8-19

形式释放其能量。然后向相同自旋的其它电子态作等能量跃迁(见图中2)。此后以大约 10^{-8} 秒的速度弛豫到电子态的最低振-转能级(见图中3)。此时，分子有可能通过下列过程失去能量回到初始状态：(1) 无辐射跃迁(见图中4)向电子基态 S_0 作等能量跃迁，然后弛豫到基态的最低振动能级，即初始状态，并伴随着热形式能量的释放(见图中1)；(2) 跃迁到自旋不同的电子态(见图中5)，然后弛豫到该电子态的最低振动能级(见图中1)。处于该能级的分子有可能无辐射地返回基态 S_0 (见图中7)，并弛豫到初始状态(见图中1)，伴有热形式能量的释放。用光声光谱法进行测量的原理是，以一定频率调制的光照射到放置样品的密闭样品池上，由于光声效应样品便产生与调制频率相同的声波，由敏感元

件及微信号放大系统将其探测，就能够得到反映物质内部结构的成分含量的信息。光声光谱法适用性大，灵敏度高，对各种试样都能在初始状态下进行直接测定，对传统光谱难以处理的高反射、高散射，不透明物质同样适用。

光声光谱法的测量原理如图1-8-20所示。

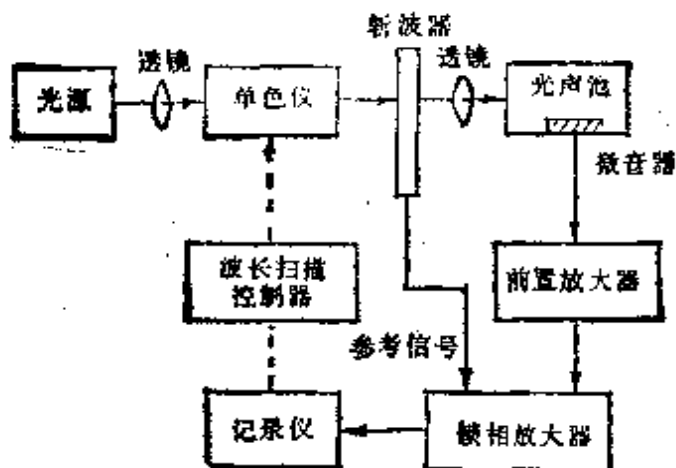


图 1-8-20

从具有与样品能级激发过程相对应频率的光源发出的光，用斩波器变成调制光，照到光声池上。其池内样品吸收光能后，产生同样频率的光声信号，该信号由微音器等敏感元件检测。检测到的信号经放大后，再由锁相放大器提高其信噪比，最后由记录仪将其光声信号记录下来。