



激光光谱

技术原理及应用

JIGUANG GUANGPU
JISHU YUANLI JI YINGYONG

路同兴 路轶群

中国科学技术大学出版社

0433.5

3

2006

激光光谱技术原理及应用

陆同兴 路轶群

中国科学技术大学出版社

2006·合肥

内 容 简 介

本书全面系统地阐述了激光光谱技术原理及其各种应用技术,内容全面新颖,结构紧凑、合理、概念清楚,是激光光谱技术的一本引论性专业图书。

全书共分8章:第1章、第2章分别论述激光光谱学基础知识和光谱仪与弱信号检测仪技术;第3章阐述了光谱技术中的激光光源;第4~8章分别论述激光吸收光谱、发射光谱、无多普勒展宽光谱、激光拉曼光谱、光电离光谱等技术应用和方法。

本书不仅可作为高等院校光学及相关专业本科生、研究生教科书,也可作为从事环保、化工、医药、冶金、轻工、汽车、微电子等技术领域的科研技术工作人员、实验人员及科技管理人员的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

激光光谱技术原理及应用/陆同兴,路轶群. —合肥:中国科学技术大学出版社,2006.9
ISBN7-312-01149-7

I. 激… II. ①陆… ②路… III. 激光光谱学-高等学校-教材 IV. O433.5

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第64185号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026)

安徽新华印刷股份有限公司图书印装分公司

全国新华书店经销

开本:787×960/16 印张:22 字数:550千

2006年9月第2版 2006年9月第2次印刷

印数:2001—5000册

ISBN7-312-01149-7/O·230

定价32.00元

前 言

光谱学是通过物质（原子、分子、团簇等）对光的吸收与发射，研究光与物质相互作用的一门学科。它起源于17世纪牛顿（I. Newton）进行的色散实验，但是此后100年，其发展一直是很缓慢的。1814年夫琅和费（J. Fraunhofer）用棱镜在太阳光谱中观察到576条吸收线，1860年，基耳霍夫（G. R. Kirchhoff）用自己创制的分光仪发现了铯和铷元素，奠定了光谱化学的基础，从此光谱学逐步地进入了实质性的发展阶段。一方面，光谱学本身的原理与定律建立起来了，另一方面对近代物理学的建立与发展起了极为重要的推动作用。可以说没有光谱学的成就，也就没有物理学、化学的今天。光谱学的深入发展与实际应用，从20世纪开始，光谱分析逐渐成为在冶金、电子、化工、医药、轻工、食品等工业部门的重要分析手段。

激光的出现给光谱学赋予了新的生命力，特别是可调谐激光器的出现和发展，使光谱学发生了革命性的变化，使它发展成为一门新的学科——激光光谱学。激光光谱学既是传统的基础学科（物理、化学、生物、天文学等）的重要研究手段，又是许多在应用学科中不可缺少的探测与分析方法。因此，激光光谱学不仅是光谱专业工作者应该掌握的，而且也是许多应用专业的科技工作者所必需熟悉的。根据多年教学与科研工作的实践，在1999年第1版的基础上，重新编写了这本以广大的理工科大学生、研究生以及科技工作者为读者对象的引论性读物。

读者对象决定了本书的结构与内容。本书还针对具有大学工科的高等数学与普通物理学水平以及没有修学过激光原理及光学专业课程的生化、环保测试专业的大学本科毕业生、在读研究生和实验技术人员。

全书共8章，第1~3章为基础部分，其中第1章为光谱学基础知识；第2章为光谱仪与弱信号检测仪；第3章为激光的基本原理及光谱学中常用的激光器与激光技术。第4~8章为介绍各种激光光谱学的新方法部分，遵循物质吸收与发射思路，其中第4章介绍以物质的吸收为基础的各种光谱技术；第5章介绍原子分子的激光诱导荧光与激光等离子体光谱技术；第6章介绍各种无多普勒展宽光谱技术，包括非线性无多普勒技术与激光引入后的线性技术；第7章为激光拉曼光谱技术，这是激光使传统面貌变化最大的一种光谱技术；第8章介

绍与原子分子电离相关的几种光谱技术,包括里德伯光谱、光电流光谱与激光质谱检测,其中后者是将光谱与质谱联用的新型二维光谱技术。最后,还集中介绍了零动能光谱技术这一前沿研究领域的发展动向。

在写作过程中,中国科学院院士、华南师范大学教授刘颂豪先生对本书提出不少好的意见,中国科学院激光光谱学开放实验研究室张冰研究员为本书提供了部分最新资料,安徽师范大学物理系赵献章教授、崔执风副教授、山东海洋大学郑荣儿教授对本书编写过程中的种种帮助,在此一并表示感谢!

特别在此要感谢的是中国科学院安徽光机所对本书的出版所表示的关心和资助!限于作者水平,错误和不当之处难免,敬请广大读者批评指正。

作者

2006年2月

目 录

前言.....	(i)
第一章 光谱学基础知识.....	(1)
第一节 光.....	(1)
第二节 光在介质中的传播.....	(8)
第三节 能级跃迁.....	(16)
第四节 光谱.....	(20)
第五节 宽度与线型.....	(24)
第二章 光谱仪与弱信号检测仪.....	(40)
第一节 光栅光谱仪.....	(40)
第二节 干涉仪.....	(48)
第三节 信号与噪声.....	(57)
第四节 光电探测器.....	(63)
第五节 锁相放大器.....	(74)
第六节 取样平均器 (BOXCAR)	(79)
第七节 单光子计数器.....	(83)
第八节 光学多道分析仪.....	(88)
第三章 光谱技术中的激光光源.....	(92)
第一节 光学谐振腔.....	(92)
第二节 激光振荡.....	(100)
第三节 光谱学中常用激光光源.....	(106)
第四节 超短脉冲激光.....	(122)
第五节 光源的非线性光学扩展.....	(125)
第四章 激光吸收光谱技术.....	(133)
第一节 基本吸收光谱技术.....	(133)
第二节 高灵敏度吸收光谱技术.....	(138)

第三节	耦合双共振与快速吸收光谱技术.....	(152)
第四节	外场扫描吸收光谱技术.....	(161)
第五节	光声与光热光谱技术.....	(169)
第五章	发射光谱技术.....	(183)
第一节	激光诱导荧光光谱技术.....	(183)
第二节	时间分辨荧光.....	(198)
第三节	多光子荧光与超声射流技术.....	(208)
第四节	激光等离子体发射光谱技术.....	(216)
第六章	无多普勒展宽光谱技术.....	(232)
第一节	饱和吸收光谱技术.....	(232)
第二节	偏振调制光谱技术.....	(238)
第三节	双光子无多普勒光谱学.....	(243)
第四节	线性无多普勒光谱技术.....	(249)
第七章	激光拉曼光谱技术.....	(263)
第一节	自发拉曼散射.....	(263)
第二节	相干反斯托克斯拉曼散射光谱.....	(280)
第三节	受激拉曼散射.....	(288)
第八章	光电离光谱技术.....	(299)
第一节	原子、分子的高激发态研究.....	(299)
第二节	光电流光谱技术.....	(307)
第三节	原子与分子的光电离光谱.....	(316)
第四节	光电离质谱检测.....	(325)

第一章 光谱学基础知识

第一节 光

一、电磁波

1865年,麦克斯韦建立了著名的电磁场方程组-麦克斯韦方程组,预言了电磁波的存在,并把光波也包括进电磁场方程。1888年,赫兹通过实验不仅证明了电磁波的存在,而且证实电磁波具有光波的各种的物理性质,从而论证了光波与电磁波的同-性。

光波与无线电波、微波、 x 射线、 γ 射线等-样,都是以光速在空间传播的电磁振动。如图1-1所示,电磁振动中的电场矢量 E 和磁场矢量 B 相互垂直,并与传播方向 z 构成右手坐标系。

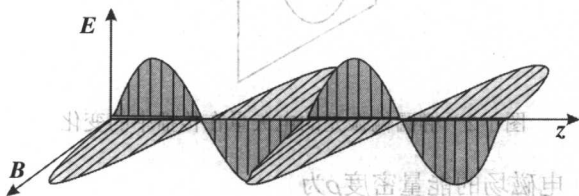


图1-1 在空间传播的电磁振动

一束沿 z 方向传播的单色平面波,对应着作正弦振动的电场 E 和磁场 B ,它们可以写为

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z / \lambda) = E_0 \cos(\omega \cdot t - k \cdot z) \quad (1-1)$$

$$B = B_0 \cos(\omega \cdot t - k \cdot z)$$

其中 E_0 , B_0 分别为电场与磁场的振幅, ν 为振动频率, $\omega = 2\pi\nu$ 为角频率, λ 是介质中的波长,它与真空中的波长 λ_0 的关系为 $\lambda = \lambda_0 / n_r$, n_r 为介质的相对折射率, k 称波矢量。有时电磁振动用波数 $\tilde{\nu}$ 表示, $\tilde{\nu} = |k| / 2\pi = 1 / \lambda$ 为单位长度上波长的数目。在真空中电磁波的传

播速度 $c = 299,729.458\text{m/s}$ 。

光与物质的相互作用主要是电场 E 的作用，所以常把电场 E 的振动方向定义为光的偏振方向。式(1-1)所描述的光为线偏振光，此时电场在场强 E 和传播方向 z 所构成的平面内振动。在一般情况下， E 可以分解为直角坐标系中的两个分量

$$E = E_x x + E_y y \quad (1-2)$$

当 E_x 和 E_y 同相时为线偏振光，当 E_x 和 E_y 之间有相位差时，如

$$E_x = E_{0x} \cos(\omega t - k \cdot z)$$

$$E_y = E_{0y} \cos(\omega t - k \cdot z + \varphi)$$

且 $E_x \neq E_y$ 时为椭圆偏振光。如图 1-2 所示，在 x - y 平面上矢量 E 端点的轨迹是一椭圆。当 $E_x = E_y$ 和 $\varphi = \pi/2$ 时为右旋圆偏振，在 x - y 平面上 E 端点是沿顺时针方向旋转。当 $E_x = E_y$ 和 $\varphi = -\pi/2$ 时为左旋圆偏振，此时 E 端点沿反时针方向旋转。

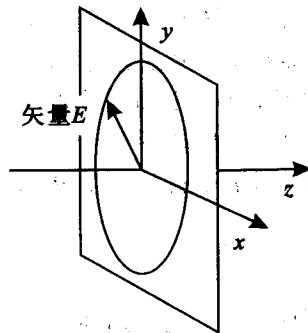


图 1-2 椭圆偏振光的电矢量在传播中的变化

电磁场具有能量。电磁场的能量密度 ρ 为

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\epsilon_r \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_r \mu_0} B^2 \right) \quad (1-3)$$

式中 ϵ_0 与 ϵ_r 分别为真空介电常数和介质的相对介电常数， μ_0 与 μ_r 分别为真空导磁率与介质的相对导磁率。对平面单色波，磁场的能量密度与电场的能量密度相等，因此有

$$\rho = \epsilon_r \epsilon_0 E^2 = \frac{1}{\mu_r \mu_0} B^2$$

平面电磁波的能量流密度，即坡印廷矢量 S

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0}} \rho \cdot \mathbf{n} = \frac{c}{\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \rho \cdot \mathbf{n} \quad (1-4)$$

式中 $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ 为真空中光速, \mathbf{n} 代表波传播的法线方向。上式也可用通过单位面积的光通量密度 I , 也称为光强, 它与能量流密度的关系为

$$I = \rho c / n_r$$

式中 $n_r = \sqrt{\mu_r \epsilon_r}$ 为相对折射率, c/n_r 为介质中的光速。

电磁波具有动量。实验表明, 当电磁波照射到金属表面时, 导体会受到辐射压力, 这是因为在电磁波的电场作用下, 导体中的带电载流子因位移而产生传导电流 \mathbf{j}

$$\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E}$$

电磁波的磁场分量对该电流施加洛仑兹力 \mathbf{f}

$$\mathbf{f} = \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (1-5)$$

其方向与波的传播方向一致。与此相应的电磁波的动量流密度 \mathbf{g} 为

$$\mathbf{g} = \frac{1}{c^2} \mathbf{S} = \frac{\rho}{c} \mathbf{n} \quad (1-6)$$

二、光子

利用光的波动理论可以成功的解释光的干涉、衍射、折射、反射、散射等许多光学现象, 然而用光的波动性却无法解释光电效应。光照射到金属表面会发射电子, 但实验发现只有当光的频率超过一定值以后才有这种效应, 用光的波动性难以理解这种现象。为了解释光电效应, 1905 年爱因斯坦大胆地提出了光量子的概念。根据光量子假设, 光具有某些粒子的性质, 它是一个与频率相关的光的最小能量单位, 简称为光子。从光量子的观点看, 光束是一束光子流。

一个光子的能量 ϵ_{ph} 为

$$\epsilon_{ph} = h\nu \quad (1-7)$$

式中 h 为普朗克常数, $h = 6.62620 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。当把光场看做由光子组成时, 电磁场的能量密度 ρ 和光子数 n 的关系为

$$\rho = nh\nu \quad (1-8)$$

而光强 I 为

$$I = \rho c / n_r = nh\nu c / n_r \quad (1-9)$$

光子没有静止质量。但是按照相对论原理, 一个粒子的质量 m 与它的能量 ϵ 有如下关系:

$$\varepsilon = mc^2$$

式中 c 为光速。因此以光速运动的光子应有与其能量相对应的质量 m_{ph}

$$m_{ph} = \varepsilon_{ph} / c^2 = h\nu / c^2 \quad (1-10)$$

由光子的质量 m_{ph} 可以求出它的动量 p

$$p = m_{ph}cn = \frac{h\nu}{c}n = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \quad (1-11)$$

式中波矢 $k = (2\pi/\lambda)n$ 。光子的固有角动量为 \hbar ，可见，光子的自旋量子数为整数， $\sigma = 1$ 。它在特殊方向上的投影用量子数 μ 表示， $\mu = 0, \pm 1$ 它们对应于线偏振光、左旋和右旋偏振光。

由于光子具有角动量，在光与物质相互作用时要遵守角动量守恒定律。当用特殊的偏振光与原子或分子相互作用时，要用相应的选择定则去分析。

在量子统计中，将整数自旋量子数的粒子称为玻色子，玻色子不受泡利不相容原理的约束。光子的自旋量子数为整数 1，是玻色子，因此允许许多光子数处于同一状态，或称处于同一模式。因此，用玻色子的观点可以很好地解释激光的高亮度问题。

三、光的相干性

所谓光的相干性，是指在不同空间点上和不同时刻的光波波场之间的相关性。光波相干性可以用图 1-3 来演示。考察图中光屏上一点 C 的光场，由光源 O 发出的光照射 S_1 和 S_2 两个小

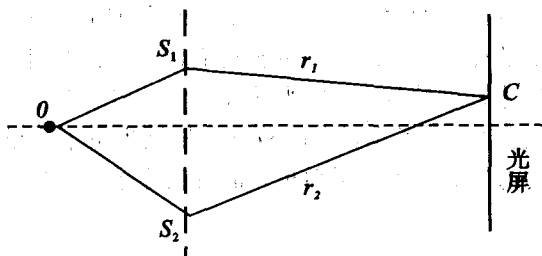


图 1-3 光的相干性实验

孔光阑，从 S_1 、 S_2 发出的光波通过不同路程 r_1 和 r_2 分别以不同的时刻 t_1 与 t_2 到达光屏的 C 点。设 S_1 处的光场为 $E_1(t)$ ， S_2 的光场为 $E_2(t)$ ，在 C 点的叠加光场为 $E(t)$ 。则 $E(t)$ 可以写为

$$E(t) = A_1 E_1(t - t_1) + A_2 E_2(t - t_2) \quad (1-12)$$

式中 A_1 、 A_2 为由传播引起的光场振幅变化的几何因子。在观察时间 T 内， C 点光强平均值为

$$I(t) = \frac{1}{T} \int_0^T E(t) E^*(t) dt = \{E(t) E^*(t)\} \quad (1-13)$$

为简单起见, 设光源 O 是单色光源, 并且 S_1 、 S_2 发出的光波 $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 振幅 E_0 相等, 并有 $A_1 \approx A_2$, 它们的相位分别为 ϕ_1 与 ϕ_2 , 即

$$E_1(t) = E_0 \exp(i2\pi\nu t + i\phi_1 t)$$

$$E_2(t) = E_0 \exp(i2\pi\nu t + i\phi_2 t)$$

于是 C 点的光强可以写为

$$I = \{E(t)E^*(t)\} = 2E_0^2 [1 + \{\cos(\Delta\phi_i + \Delta\phi_s)\}] \quad (1-14)$$

式中 $\Delta\phi_i = \phi_1 - \phi_2$ 为 $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 间的相位差, $\Delta\phi_s = \frac{2\pi}{\lambda}(r_2 - r_1)$ 为两光波在空间传播引起的相位差。如果相位差在足够长的观察时间内维持不变, 则光强可以写成

$$I = 2E_0^2 [1 + \cos(\Delta\phi_i + \Delta\phi_s)] \quad (1-15)$$

于是 C 点形成干涉条纹, 其光强将随 $\Delta\phi_s$ 的变化而在一极大值 I_{\max} 与极小值 I_{\min} 之间变化

$$I_{\min} = 0; \quad I_{\max} = 4E_0^2$$

在这种情况下, 称从 S_1 、 S_2 发出的光波 $E_1(t)$ 和 $E_2(t)$ 是完全相干光。如果情况相反, 在观察时间内 $\Delta\phi_s$ 将随机变化, 则因子 $\{\cos(\Delta\phi_i + \Delta\phi_s)\} = 0$, $I = 2E_0^2 = \text{常数}$, 屏幕上不出现干涉条纹, $E_1(t)$ 与 $E_2(t)$ 间是非相干的。

光的相干性还经常分为空间相干性和时间相干性。时间相干性指在同一空间点上, 两个不同时刻 t_1 与 t_2 的光场之间的相干性。时间相干性常用相干时间 τ_c 来描述, 因为处在时间间隔 $|t_1 - t_2| < \tau_c$ 内的光场肯定是相干的。在相干时间 τ_c 内光波传播的距离称为相干长度 l_c 。空间相干性指在同一时刻, 两个不同空间点上光场之间的相干性。空间相干性说明在一个空间区域内光场的相干性, 因此可以用一个相干面积 A_c 来描述。相干长度 l_c 与相干面积 A_c 的乘积称为相干体积 V_c 。

$$V_c = A_c \times l_c \quad (1-16)$$

在相干体积 V_c 内的光场具有明显的相干性。

四、空腔中电磁场

1. 电磁场的模密度

前面我们讨论了自由空间中电磁场, 其电场的方程为

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1-17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

现在考察封闭在一个空腔中的电磁场。为简单起见，我们研究一个由理想导体构成的矩形空腔，其坐标为 $x=0, x=L_1, y=0, y=L_2, z=0, z=L_3$ 。根据电动力学原理，在理想导体的腔壁上不会出现电场的切向分量，即应满足边界条件

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad (1-18)$$

根据边界条件，角频率为 ω 的电磁场在腔内存在如下的电场分量

$$E_x = E_{0x} \cos \frac{n_x \pi x}{L_1} \sin \frac{n_y \pi y}{L_2} \sin \frac{n_z \pi z}{L_3} \cos(\omega \cdot t - \alpha) \quad (1-19)$$

$$E_y = E_{0y} \sin \frac{n_x \pi x}{L_1} \cos \frac{n_y \pi y}{L_2} \sin \frac{n_z \pi z}{L_3} \cos(\omega \cdot t - \alpha) \quad (1-20)$$

$$E_z = E_{0z} \sin \frac{n_x \pi x}{L_1} \sin \frac{n_y \pi y}{L_2} \cos \frac{n_z \pi z}{L_3} \cos(\omega \cdot t - \alpha) \quad (1-21)$$

这里 n_x, n_y, n_z 取整数。其矢量形式为

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega \cdot t - \alpha - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1-22)$$

式中矢径 $\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z$ ，波矢

$$\mathbf{k} = \frac{n_x \pi}{L_1} \mathbf{e}_x + \frac{n_y \pi}{L_2} \mathbf{e}_y + \frac{n_z \pi}{L_3} \mathbf{e}_z \quad (1-23)$$

由于波在腔壁上的反射，波矢为 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ 的波有六种可能的组合

$$\mathbf{k} = (\pm k_x, \pm k_y, \pm k_z)$$

所以(1-19)~(1-21)式驻波解是六个行波的组合。由边界条件得

$$E_{0x} k_x + E_{0y} k_y + E_{0z} k_z = 0 \quad (1-24)$$

即 \mathbf{E} 与 \mathbf{k} 相垂直，表示波是横波。一组确定的 n_x, n_y, n_z 代表了腔内可能存在的一种波型，每种振荡波型是腔的一个本征振荡，也称为**模**。

关于模的概念，可以用力学中弦的振动来类比。一根长 L 两端固定的弦可以有各种波动的振动，如各波长满足如下条件

$$L = n \cdot \lambda_n / 2 \quad n = 1, 2, \dots$$

则弦上可以形成一种驻波。当 $n=1$ ，形成驻波的波长为 $\lambda_1 = 2L$ ，称为基波，也称基模。

$n \geq 2 \dots$ ，称为高次谐波的驻波，或称高阶模。

一个空腔模的本征频率由 $|\mathbf{k}| = \omega/c$ 给出

$$\nu = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{n_x}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_3}\right)^2} \quad (1-25)$$

由于 n_x, n_y, n_z 可以取任意的整数，所以腔内可以存在无限多个模。对一组给定的 n_x, n_y, n_z ，有两独立的偏振状态，即对应于两个模。如果以 n_x, n_y, n_z 为变数，则(1-25)是一个椭球方程。椭球面的三个半径分别为

$$2L_1\nu/c, 2L_2\nu/c, 2L_3\nu/c$$

每个模相应于一组 n_x, n_y, n_z ，即椭球内的一个点，如图 1-4 所示。通过求椭球的体积就可以计算出在给定频率下腔内的模数。由于一组 n_x, n_y, n_z 的正值或负值都对应于同一个模，所以腔内的模数只是椭球面包围的体积的八分之一。

$$N(\nu) = \frac{1}{4} \frac{4\pi}{3} \frac{8L_1L_2L_3}{c^3} \nu^3 = \frac{8\pi\nu^3}{3c^3} V \quad (1-26)$$

式中 $V = L_1 \cdot L_2 \cdot L_3$ 为空腔的体积。频率小于 ν 的单位体积内的模数为

$$n(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{3c^3} \quad (1-27)$$

频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 之间的模数为

$$dn = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (1-28)$$

需要注意，上式虽是从矩形腔的特殊情况推出来的，但是只要腔的尺寸比辐射场的波长大得多，即 $L \gg \lambda$ ， $i=1,2,3$ ，则对于其它任意形状的腔该式也是成立的。

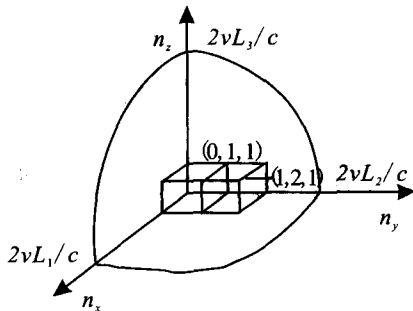


图 1-4 空腔中电磁场模的 1/8 椭球

2. 热辐射的能量密度

假定空腔内的电磁场是由腔壁的原子所发射的，而腔内的总辐射能则分配到各个不同的模上。一个含有 q 个光子的模所具有的能量为 $q h \nu$ 。假定原子与腔内的辐射场间达到一种热平衡状态，这时腔内的总辐射能对各个模的分布满足麦克斯韦-玻耳兹曼分布，即一个含有能量为 $q h \nu$ 的几率 $p(q)$ 为

$$p(q) = \frac{1}{z} \exp(-qh\nu/k_B T) \quad (1-29)$$

式中, T 为热平衡时的绝对温度; k_B 为玻耳兹曼常数。 z 为对全部模求和的配分函数

$$z = \sum_q \exp(-qh\nu/k_B T)$$

并且 z 起着归一化因子作用

$$\sum_q p(q) = 1$$

因此, 每个模的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \sum_{q=0}^{\infty} p(q) q h\nu = \frac{1}{z} \sum_{q=0}^{\infty} q h\nu \exp(-qh\nu/k_B T) \quad (1-30)$$

对上式进行求和计算得

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (1-31)$$

在 ν 到 $\nu + d\nu$ 的频率间隔内辐射场的能量密度 $\rho(\nu)d\nu$ 应等于 $d\nu$ 模数 $n(\nu)d\nu$ 乘以每个模的平均能量。由式(1-27)和(1-31)得著名的普朗克辐射定律

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu \quad (1-31)$$

热辐射的能量密度

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (1-33)$$

第二节 光在介质中的传播

一、经典原子的振荡

光在介质中的传播是电磁波与原子、分子间的相互作用问题。在经典理论中, 将原子看成为一个外层价电子绕原子实转动的系统, 原子实由内层电子与原子核组成。原子实的质量很大, 所以将电子的转动看做为绕固定中心的振动。在不考虑阻尼的情况下, 电子的运动方程可以写为

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -k_e \mathbf{r} \quad (1-34)$$

式中, k_e 为弹性恢复系数, 由正负电荷间的库仑力决定, m_e 为电子的质量, \mathbf{r} 为电子与原子实重心间的距离。上式的解为

$$\mathbf{r} = r_0 e^{-i(\omega_0 t + \phi)} \quad (1-35)$$

r_0 为振幅, $\omega_0 = \sqrt{k_e/m_e}$ 为振动频率, ϕ 为初相角。该式说明, 电子以固有频率 ω_0 作简谐运动。然而, 阻尼总是存在的, 虽然它不是通常力学中的摩擦阻尼, 而是电磁辐射阻尼。因为电子带负电, 原子实带正电, 电子-原子实系统构成一个电偶极子, μ 为电偶极矩,

$$\mu = e\mathbf{r} \quad (1-36)$$

式中 e 为电子电量。由于正负电荷之间的距离 \mathbf{r} 在随时间变化, 因而这是一个振动电偶极子。按电动力学原理, 振动电偶极子要向其周围发射电磁波。电偶极子发射电磁波就要损失其能量, 于是振动幅度会越来越小。在形式上可以认为振子受到了阻尼力的作用, 称辐射阻尼。

按照电动力学原理, 一个振动偶极子辐射的功率 P 为

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} (\ddot{\mu})^2 \quad (1-37)$$

式中 $\ddot{\mu} = e\ddot{\mathbf{r}} = e\ddot{\mathbf{u}}$, 这里 $\ddot{\mathbf{u}}$ 为电子运动的加速度。于是(1-37)式变为

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{u}})^2 \quad (1-38)$$

式(1-38)说明, 由于电子运动有加速度 $\ddot{\mathbf{u}}$, 所以向空间发射电磁波。从力学的观点来看, 辐射场对电子运动有辐射阻尼力 F_s 。在 dt 的时间内, 辐射场对电偶极子所作的功为

$$\mathbf{F}_s \cdot \mathbf{u} dt = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{u}})^2 dt \quad (1-39)$$

在 t_1 到 t_2 期间内, F_s 对原子体系所作的功为

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F}_s \cdot \mathbf{u} dt = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} \int_{t_1}^{t_2} (\ddot{\mathbf{u}})^2 dt$$

利用分部积分得

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F}_s \cdot \mathbf{u} dt = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} \int_{t_1}^{t_2} (\ddot{\mathbf{u}})(\dot{\mathbf{u}}) dt$$

比较上式的两边可得辐射阻尼力 F_s 为

$$F_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^2} \ddot{\mathbf{u}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^2} \ddot{\mathbf{r}} \quad (1-40)$$

式中 $\ddot{\mathbf{r}}$ 为矢径 \mathbf{r} 的三次导数。

现在需要把阻尼力加进方程(1-34)。不失一般性, 我们把偶极子看做沿坐标轴 x 作一维振动, 用标量 x 替代矢径 \mathbf{r} , 于是电子的运动方程变为

$$m_e \ddot{x} = -k_e x + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\ddot{x}}$$

或者

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3m_e c^3} \ddot{\ddot{x}} = 0 \quad (1-41)$$

假定阻尼力很小，电子仍将维持近似的简谐运动。利用无阻尼近似 $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$ ，得 $\ddot{\ddot{x}} = -\omega_0^2 \dot{x}$ ，电子的运动方程(1-41)可以写为

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (1-42)$$

式中 γ 为阻尼系数

$$\gamma = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{e a \omega_0^2}{m_e c^3}$$

式(1-41)的解为

$$x = x_0 \cdot \exp[-\gamma \cdot t/2] \cdot \exp \left\{ i \omega_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma}{2\omega_0} \right)^2 \right] t \right\} \quad (1-43)$$

式中 x_0 为初始振幅。注意到场强 E 与 x 成正比，即有

$$E = E_0 \cdot \exp[-\gamma t/2] \cdot \exp \left\{ i \omega_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma}{2\omega_0} \right)^2 \right] t \right\} \quad (1-44)$$

由式(1-44)可见，辐射场的振幅随时间 t 逐渐衰减，衰减常数为 $2/\gamma$ ，如图 1-5 所示。由于阻尼，振动频率

$$\omega = \omega_0 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma}{2\omega_0} \right)^2 \right] \quad (1-45)$$

也将偏离本征频率 ω_0 ，此频移称为辐射频移，其相对值近似为

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = -\frac{\gamma^2}{8\omega_0^2}$$

实际上，原子因辐射产生的相对频移是很小的，例如，对于 $\lambda = 500\text{nm}$ 的辐射，如果 $\gamma = 10^8/\text{s}$ ， $(\omega - \omega_0)/\omega_0 \approx 10^{-16}$ ，一般可以忽略。辐射场强衰减，势必辐射功率也是衰减的，它可表示为