

激光光谱学的 基础和技术

〔西德〕W.戴姆特瑞德 著

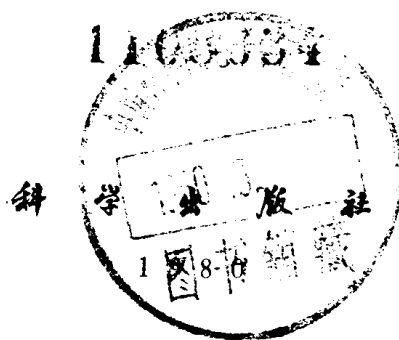
科学出版社

55.76
913

激光光谱学的基础和技术

〔西德〕 W. 戴姆特瑞德 著

黄 潮 译



内 容 简 介

本书介绍激光光谱学的基础知识和激光光谱技术的各种方法, 主要包括光谱学的基本概念, 光谱学中所应用到的激光的一些重要性能, 各种高分辨激光光谱技术以及光谱实验技术等。本书可供从事激光光谱工作的科技人员和大专院校有关专业师生参考。

W. Demtröder
GRUNDLAGEN UND TECHNIKEN DER
LASERSPEKTROSKOPIE
Springer-Verlag, 1977

激光光谱学的基础和技术

[西德] W. 戴姆特瑞德 著

黄 潮 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

石家庄地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1980 年 1 月第一次印刷 印张: 9 3/4

印数: 0001—10,830 字数: 220,000

统一书号: 13031·1151

本社书号: 1610·13—3

定 价: 1.00 元

译 者 的 话

光谱学是研究物质和电磁波相互作用的科学。自 1860 年出现以来,在一百多年中,它得到了极为广泛的应用,特别在人类认识物质微观世界方面,光谱学作出了重大贡献。

近年来,由于各种类型的激光器相继问世,使光谱学的面貌发生了深刻变化,并取得了飞跃进展。以 CH_4 在 $3.39\ \mu\text{m}$ 处的 ν_3 振动转动带的红外光谱为例,可以很好地证明这一点。四十多年前拍摄这个红外光谱时的分辨率为 10^3 , 1960 年用光栅分光计拍摄得到的分辨率为 10^5 , 1972 年用兰姆凹陷的饱和吸收法达到的分辨率为 5×10^7 , 到 1974 年利用频率漂移锁定方法获得的分辨率为 10kHz 。而 1976 年在考虑了压力展宽、跃迁时间展宽、射束波阵面的质量和激光的线宽后,拍摄同样的 CH_4 光谱时达到的分辨率已优于 1kHz , 即 5×10^{10} , 分辨率提高了将近 10^7 倍,而其中由于使用激光提高了 10^5 倍!

正是由于激光技术的引入,使人们能够用现代光谱方法对物质的结构、能谱、瞬态变化和微观动力学过程(包括弛豫规律)等进行深入研究,从而获得了用经典方法无法取得的极为丰富的信息。

激光已引起光谱学的一次革命,形成了一门新的学科——激光光谱学。在这门学科里,不仅包括了使用激光后获得新生的一些经典光谱学分支,而且还包括一些新兴的分支,如近年来出现的应用反向射束中的饱和吸收或二光子吸收的无多普勒光谱技术,红外-微波双共振,激光-磁共振,负离子

光谱技术,量子拍频光谱技术,时间分辨的弛豫测量,相干喇曼散射,强共振场中的原子,同位素分离,以及在强激光辐射下分子的无碰撞离解过程等。

本书从经典光学、光谱学和激光的一些基本概念出发,系统地介绍了激光光谱学的基础知识。它没有用多少数学推导,也不要求读者具备许多专业知识。在介绍各种激光光谱技术时,着重于说明方法的原理,物理概念比较清楚,使读者容易理解。原书有些小错误,凡是发现的都已作了纠正,一般未作说明。为了方便读者,我们另添了两个附表,介绍部分物理常数和列出本书中常用的一些缩写符号。由于译者水平有限,肯定会有错误和不足之处,欢迎读者批评指正。

黄 潮

1978年10月

序 言

近年来由于发展了各种类型的激光器,它们能够提供从紫外到红外几千条谱线的窄带强光源,使光谱学取得了很大进展。许多早先用普通光谱灯时由于强度不足或分辨率不够高而没有取得结果的研究工作,现在借助激光获得了成功。

光谱工作者最感兴趣的是连续可调谐激光器。在许多应用中,它们能在很大程度上取代通用的波长选择元件(如单色仪或干涉仪),并能取得高出几个数量级的分辨率。当前,这种连续可调谐单色光源与光学混频技术相结合,已能用于从真空紫外到远红外的宽阔光谱范围。由于激光为光谱工作者研究原子、分子、固体和等离子体的结构提供了许多新的可能性,因此在激光光谱学这个领域里科研工作十分活跃。围绕着这个领域各个课题发表的文章,象雪崩一样越来越多。例如,关于激光光谱学会议的论文集,和不久前在“应用物理进展”丛书中发行的 H. Walther (第二集)与 K. Shimoda (第十三集)的两本书,就为激光光谱研究工作目前的水平提供了一个概貌。但是,对于想进一步了解这个领域或刚开始从事激光光谱学工作的许多非专业人员来说,要想从这么多很分散的文章中获得系统的激光光谱学的基础知识,常常是很困难的。

本书就是想帮助克服这个困难,它适合于打算从事激光光谱学研究的物理工作者和化学工作者阅读。这本书的写法是使大学高年级的学生也能看懂。它只要求读者具备关于电动力学、光学、原子物理学和分子物理学的基础知识。关于激

光的基础知识,本书只是简短地综述一下,因为这方面的教科书已经相当多了。

但是,对光谱技术的应用非常重要的激光的一些性能,如频谱、线宽、振幅与频率稳定、可调谐性等,本书都作了详细的论述。对一些光学元件,如稜镜、光栅、反射镜和光谱工作者使用的仪器,如单色仪、干涉仪、光电探测器以及它们的分辨率和灵敏度极限,也作了比较详细的叙述。因为要想成功地进行试验,就必须熟练地掌握和使用这些仪器。

本书在每一章中都给出一些定量的例子,以加深读者对所讲内容的理解。本书末尾给出了每一章的文献索引,列出这些文献并没有力求齐全,而是为了启发读者进一步深入钻研,并为读者提供应用的实例。

书中所介绍的激光在光谱学中的应用,局限于原子物理和分子物理方面的问题,也就是说局限于自由原子和分子。在固体物理和等离子体物理中还有许多应用激光的可能性,因为超出了本书的范围就不讨论了。

作者衷心感谢所有帮助完成这本书的人们。如果这本书能帮助有关人员了解激光光谱学的基础知识和应用可能性,作者将感到十分高兴。作者觉得,在物理学中这个既有意义而又美妙的领域中工作,不仅有实际的价值,而且还会得到许多乐趣!

W. 戴姆特瑞德

1977年7月

目 录

译者的话	v
序言	vii
第一章 绪论	1
第二章 光的发射和吸收	4
2.1 空腔中电磁场的模	4
2.2 热辐射。普朗克定律	7
2.3 吸收, 受激发射和自发发射。爱因斯坦系数	10
2.4 辐射测量的基本概念	13
2.5 线光谱和连续光谱	17
2.6 受激态寿命	20
2.7 吸收和色散	21
2.7.1 折射率的经典模型	22
2.7.2 振子强度	25
2.7.3 爱因斯坦系数和振子强度	27
2.7.4 线性和非线性吸收	30
2.8 跃迁几率的测量和计算	32
2.9 相干性	35
2.9.1 时间相干性	35
2.9.2 空间相干性	36
2.9.3 相干体积	38
第三章 光谱线的线宽和线型	41
3.1 自然线宽	42
3.2 多普勒展宽	46
3.3 光谱线的碰撞展宽	49
3.4 均匀和非均匀谱线展宽	56

3.5	饱和展宽	58
3.6	液体和固体中的谱线宽度	59
3.7	飞行时间-谱线宽度	61
第四章	干涉仪	63
4.1	基本概念	63
4.2	迈克耳逊干涉仪	65
4.3	多光束干涉	70
4.3.1	标准具	76
4.3.2	平面法布里-珀罗干涉仪	77
4.3.3	多层介质膜	83
4.3.4	干涉滤波器	85
4.3.5	共焦法布里-珀罗干涉仪	87
4.4	立奥滤波器	92
4.5	可调谐干涉仪	94
第五章	激光基础知识	96
5.1	光学谐振腔	97
5.1.1	开放式谐振腔	98
5.1.2	开放式谐振腔内的空间模结构	100
5.1.3	光学谐振腔的频谱	105
5.2	阈值条件	107
5.3	激光模	109
5.4	增益系数和输出功率	110
第六章	激光作为光谱光源	114
6.1	激光用于光谱学的优点	114
6.2	多模激光的频谱	115
6.3	固定频率激光器和可调谐激光器	121
6.4	单模激光器的实验装置	124
6.5	激光波长稳定	128
6.6	强度稳定	135
6.7	受控波长调谐	137
6.8	波长校正	140
6.9	单模激光的线宽	142

第七章 可调谐相干光源	146
7.1 基础和概述	146
7.2 可调谐红外光源	147
7.2.1 半导体激光器	147
7.2.2 自旋反转喇曼激光器	151
7.2.3 差频分光计	153
7.2.4 光参量振荡器	155
7.2.5 高压气体激光器	156
7.3 染料激光器	157
7.4 可见和紫外光谱范围中的调谐方法	163
第八章 激光吸收光谱技术	168
8.1 基础和概述	168
8.2 激光谐振腔内的吸收光谱技术	172
8.3 激发光谱技术	177
8.4 光声光谱技术	179
8.5 激光-磁共振光谱技术与斯塔克光谱技术	182
8.6 二光子吸收	186
8.7 各种方法的比较	190
8.8 多普勒受限吸收光谱技术的例子	192
第九章 激光荧光光谱技术	196
9.1 激光光学抽运	197
9.2 激光感生的荧光	200
9.3 受激能态的光谱技术	204
9.3.1 分级激发	204
9.3.2 双共振方法	206
9.3.3 激光能级交叉光谱技术	211
9.4 碰撞过程的光谱技术	214
第十章 高分辨无多普勒激光光谱技术	219
10.1 准直分子束中的光谱技术	219
10.2 饱和光谱技术	226
10.2.1 非均匀谱线展宽时的饱和	226
10.2.2 无多普勒的饱和光谱技术	229

10.2.3 耦合跃迁的饱和光谱技术	233
10.2.4 兰姆凹陷稳定	236
10.2.5 分子束中的饱和光谱技术	237
10.3 无多普勒激光偏振光谱技术	240
10.4 无多普勒多光子光谱技术	242
10.5 差频光谱技术	246
第十一章 时间分辨激光光谱技术	249
11.1 瞬时光脉冲的产生	249
11.2 寿命测量	253
11.3 碰撞过程的时间分辨光谱技术	257
11.4 量子拍频	260
第十二章 光谱实验手段	263
12.1 摄谱仪和单色仪	263
12.1.1 基本概念	265
12.1.2 稜镜摄谱仪	270
12.1.3 光栅摄谱仪	273
12.2 光探测器	278
12.2.1 光电管	278
12.2.2 半导体光电元件	280
12.2.3 光电倍增管	281
12.2.4 光子计数方法	282
12.2.5 像增强管	283
附录一 部分物理常数	285
附录二 本书所用单位缩写	287
参考文献	288

第一章 绪 论

我们今天所掌握的有关原子和分子结构方面的知识绝大部分都来自光谱研究。在电磁辐射和物质相互作用时能观察到吸收光谱或发射光谱，它们从多方面提供了有关分子结构和分子与其周围环境相互作用的信息。

由谱线波长的测量可以确定原子或分子系统可能具有的能态。谱线强度可以指明不同能级之间的耦合（即跃迁几率）。因为跃迁几率依赖于参与跃迁的原子能态的波函数，所以，从强度测量中可以反过来得出有关外层电子处于空间某点的几率，即得出有关原子壳层结构的结论。用恰当方法可以分辨自然线宽，由此测量出受激态的寿命。由多普勒展宽可测定光源中的气体温度。谱线的压力展宽和移动是很重要的光谱手段，可以用来求得原子或分子之间的碰撞过程和相互作用势。谱线在电场或磁场中的分裂（斯塔克效应和塞曼效应）可用于确定电矩和磁矩，并由此检测出电子壳层的结构。由超精细结构分裂的测量，可以获得有关原子核和壳层之间相互作用的信息，以及有关原子核磁偶极矩或电四极矩的信息。

从这些谱线中能取出多大的信息量，主要取决于在测量时能达到什么样的光谱分辨率，以及达到什么样的检测灵敏度。光学中采用的各种新工艺，例如单色仪中更好和更大的衍射光栅，干涉仪中高反射的介质反射镜，傅里叶摄谱仪，更灵敏的检测仪器如光电倍增管和象增强管，都为不断压低分辨率的极限作出了贡献。物理新技术的发展，大大地扩展了

经典光谱技术,如光抽运、能级交叉方法、双共振方法以及分子束光谱技术。

但光谱技术的决定性飞跃,还是在近年来使用了激光以后。在许多光谱应用中,这种新型光源使分辨率和灵敏度提高了许多个数量级。它非常适用于上面提及的光谱技术,在某些情况下能够打破经典光谱技术在原理上的界限。这些方法及其基础知识就是本书要讨论的内容。

开始必须解释经典光谱学的一些基本概念,如热辐射、受激发射和自发发射、跃迁几率和振子强度、吸收和色散、线性和非线性吸收、相干和非相干辐射。为了能讨论经典光谱学中光谱分辨率在原理上的极限,在第三章中介绍了光谱谱线频率宽度的基础以及谱线展宽的不同原因。

这种谱线宽度在经典光谱技术中是用干涉仪测量的。在激光光谱技术中,不论是检测光谱谱线,还是在激光谐振腔中进行波长选择,也是用各种类型的干涉仪。因此,第四章讨论干涉仪最重要的基础知识及其技术装置。

第五章是关于激光谐振腔、阈值条件和激光模的一个简短综述,因为这些基本概念以后将要不断用到。然后,比较详细地讨论多模和单模激光器的频谱,以及波长调谐时的一些重要问题。接着讨论频率稳定和强度稳定技术,以及稳定激光器的连续波长调谐技术,因为这些技术是激光应用于高分辨光谱技术所必需的。第七章列举不同光谱范围内各种可调谐相干光源。以上是本书的第一部分。

下面部分探讨激光在光谱技术中的应用。第八章中先介绍吸收光谱技术方法,在这些方法中,吸收谱线的多普勒宽度是限制光谱分辨率的因素。

第九章讨论几种很有意思的光谱方法,它们是以激光进行光抽运为基础的,例如二级激发、双共振和激光感生的荧

光。

“无多普勒”激光光谱新技术的发展为高分辨光谱学带来了真正的革命性进展，第十章对此作了详细论述。在时间分辨方面，激光的应用也创造了新记录，目前已达到的分辨率为 10^{-12}s ，并使一系列迄今为止实验上不能测到的快速弛豫现象已成为可测的了。

以上这些章节介绍了致力于获得光谱分辨极限的方法，最后一章又使我们回到光谱工作者的日常实验室里，因为光谱工作者必须熟悉和掌握一系列测试仪器，才能成功地使用它们进行各种实验。为此介绍了摄谱仪及其分辨率，还介绍了光探测器和检测技术，如光子计数方法以及象增强管的应用。

本书是激光光谱学基础知识和激光光谱技术的人门著作。书中给出的例子是为了形象地说明应用的可能性，所以既不齐全，也没有专门挑选首次发表的最新内容。读者要了解激光光谱学领域中研究工作最新情况的概貌，可参看近两年来发表的会议文集^[1.1,1.2,1.3,1.4,1.9]以及关于激光光谱学的专著^[1.5,1.6]。这里没有讨论激光喇曼光谱学这个广阔的领域，因为关于这个领域已经有许多很好的教科书了^[1.7,1.8]。

第二章 光的发射和吸收

这一章综合地讨论对激光光谱学有意义的光的发射、吸收和色散方面的基础知识。“光”这一名词用在这里是所有光谱范围内电磁波的简称。同样，“分子”这一名称也包括原子。为了使自发发射和受激发射之间的联系和区别更为清楚，先讨论热辐射场和空腔模。在引入这些概念的基础上，再定义爱因斯坦系数，振子强度和跃迁几率，并说明它们之间的相互关系。

在光学里，可以借助经典模型来说明一系列现象，这些模型以经典电动力学的思想和概念为基础。因为它们很直观，我们在这里有时就用这些模型。在大多数情况下可以很容易变换到量子力学的表述，我们将在相应地方扼要地指出这一点。有关这一章所讨论内容的详细介绍以及有些部分的进一步阐述，可查阅参考文献[2.1—2.4]。

2.1 空腔中电磁场的模

我们观察一个边长为 L 的立方形空腔，其温度为 T 。设空腔壁为理想导体，吸收和发射电磁辐射。在热平衡时，对所有的频率 ω 来说，吸收功率 $P_a(\omega)$ 和发射功率 $P_e(\omega)$ 必须相等，于是在空腔内存在一个稳定辐射场。我们用具有任意传播方向 $\mathbf{K}_i$ 和频率 ω_i 的平面波的振幅 $\mathbf{A}_i$ 的叠加来描写这个辐射场：

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{A}_i \cdot e^{i(\omega_i t + \mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r})} + \text{复共轭项。} \quad (2.1)$$

由于在壁上的反射,每个波矢量为 $\mathbf{K} = (K_x, K_y, K_z)$ 的波形成八种可能的组合:

$$\mathbf{K} = (\pm K_x, \pm K_y, \pm K_z),$$

当满足一定边界条件时,它们的叠加导致驻波形式的稳定场分布。

边界条件要求壁上(这些壁已假设为理想导体)电场强度 $\mathbf{E}$ 的切向分量必须等于零。将这些条件代入(2.1)式,对可能的 $\mathbf{K}$ 矢量,得到以下选择:

$$\mathbf{K} = \frac{\pi}{L} \cdot (n_1, n_2, n_3), \quad (2.2)$$

式中 $n_1, n_2, n_3 =$ 正整数。所以,许可的波数值为

$$|\mathbf{K}| = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}, \quad (2.3)$$

即

$$L = \frac{\pi}{2} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}.$$

由于 $K = \omega/c$, 从(2.3)式得出驻波频率 ω 为

$$\omega = \frac{\pi \cdot c}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}. \quad (2.4)$$

这些驻波也称为空腔的本征振荡或模(图 2.1a)。

因为在横波 $\mathbf{E}_i$ 中振幅矢量 $\mathbf{A}_i$ 垂直于 $\mathbf{K}_i$, 所以,它总是可以由两个分量 a_1 和 a_2 来构成,即

$$\mathbf{A}_i = a_1 \cdot \mathbf{e}_1 + a_2 \cdot \mathbf{e}_2, \quad (2.5)$$

其中 a_1, a_2 是复数。 $\mathbf{e}_1$ 和 $\mathbf{e}_2$ 是两个单位矢量,它们互相垂直,又都垂直于 $\mathbf{K}_i$ 。所以,对于每个由波矢量 $\mathbf{K}_i$ 定义的本征振荡,都有两个可能的偏振方向,也就是对于每个三数组 (n_1, n_2, n_3) ,正好有二个可能的模。由于(2.1)式,空腔中每个任意的

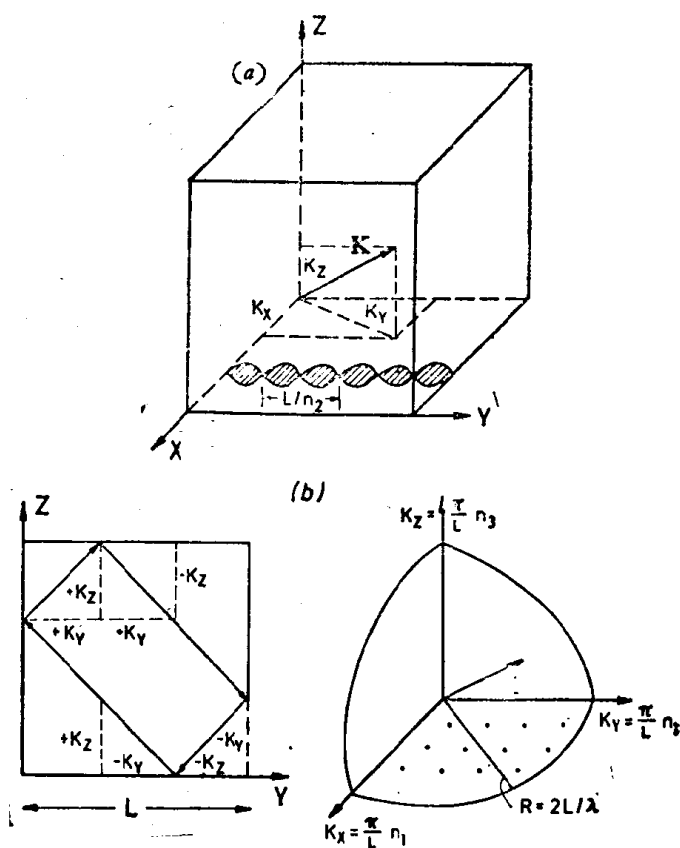


图 2.1 空腔中电磁场的模
a. 定域空间表示 b. 动量空间表示

稳定场分布均可表述成线性组合, 即模的叠加。

因此, 为了知道频率为 $\omega \leq \omega_{\max}$ 的模可能有多少个, 只需数出有多少个可能的三数组 (n_1, n_2, n_3) 满足附加条件

$$c^2 K^2 = \omega^2 \leq \omega_{\max}^2$$

就行了(图 2.1b)。

在一个坐标为 (n_1, n_2, n_3) 的坐标系中, (n_1, n_2, n_3) 的每个组合相当于晶格常数为 1 的空间晶格的一个晶格点, 而 (2.4) 式表示一个半径为 $L \cdot \omega / (\pi \cdot c)$ 的球体的方程。若