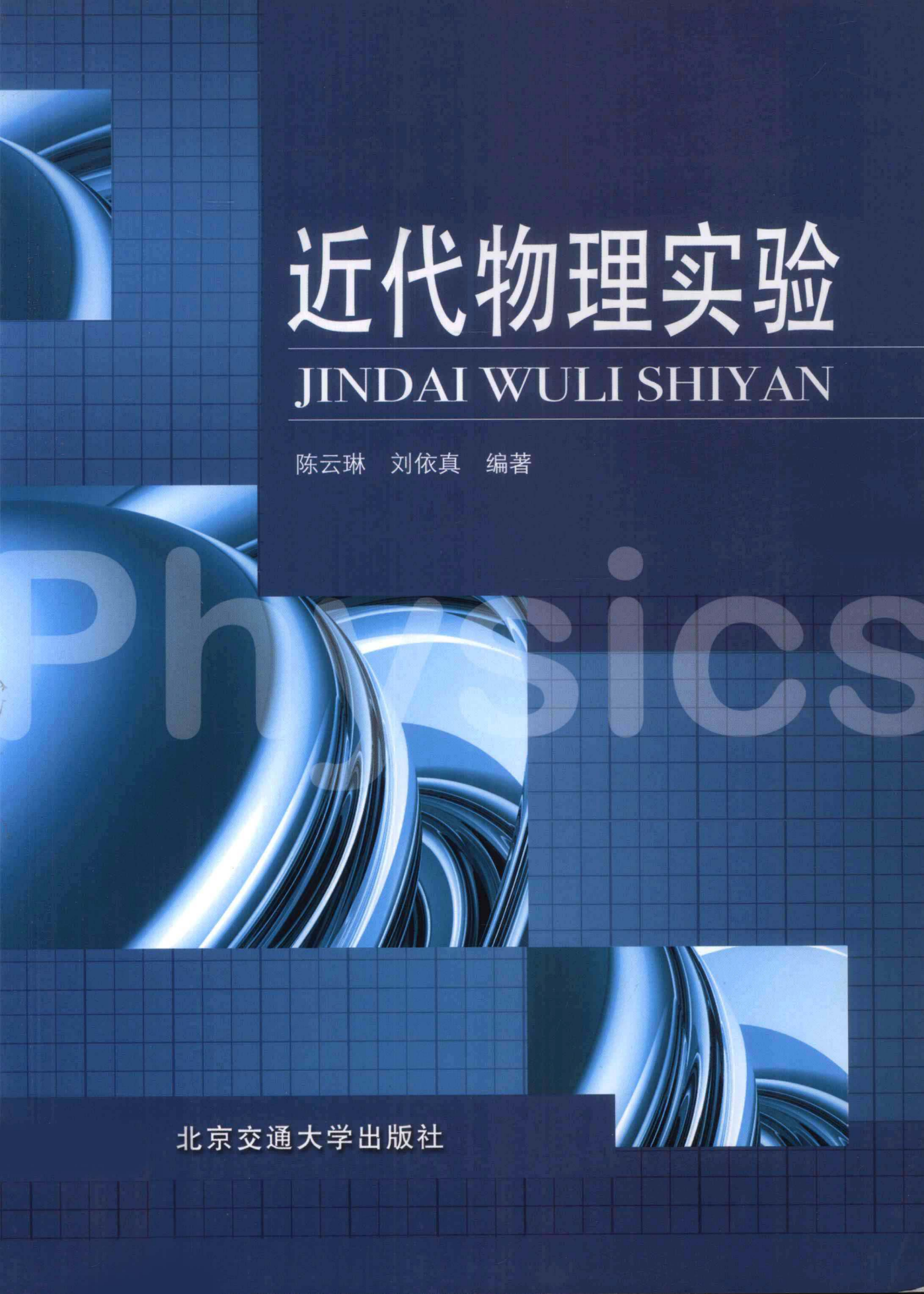


The background of the cover is a dark blue grid. Overlaid on this are several abstract, flowing, blue and white curved lines that resemble liquid or light waves. These lines are most prominent on the left side and bottom right, creating a sense of motion and depth. The title text is positioned in the upper right quadrant, partially overlapping the grid and the abstract lines.

近代物理实验

JINDAI WULI SHIYAN

陈云琳 刘依真 编著

北京交通大学出版社

近代物理实验

陈云琳 刘依真 编著

北京交通大学出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书是在北京交通大学“近代物理实验”课程建设与教学实践多年的基础上编写的。全书包括分子与原子物理、原子核物理、近代光学、磁共振、X光衍射真空实验、真空与薄膜、高温超导和低温测量、微波、微弱信号测量技术等领域共24个实验,其中有些涉及当代应用物理学的前沿,可满足不同层次的应用物理类实验教学的要求。

本书着重阐述了每个实验的基本原理和实验方法,简明扼要地介绍了实验装置和实验要求,实验内容注重培养学生分析能力和创新能力,以及实验技能的提高。

本书可作为高等学校应用物理专业近代物理实验的教材或相关专业的教学参考书。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

近代物理实验/陈云琳,刘依真编著. —北京:北京交通大学出版社,2010.1

ISBN 978-7-81123-991-1

I. ① 近… II. ① 陈… ② 刘 III. ① 物理学-实验 IV. ① O41-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第217924号

责任编辑:谭文芳

出版发行:北京交通大学出版社 邮编:100044 电话:010-51686414 <http://press.bjtu.edu.cn>

印刷者:北京交大印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印张:10.75 字数:275千字

版 次:2010年1月第1版 2010年1月第1次印刷

书 号:ISBN 978-7-81123-991-1/O·72

印 数:1~3 000册 定价:18.00元

本书如有质量问题,请向北京交通大学出版社质监组反映。对您的意见和批评,我们表示欢迎和感谢。

投诉电话:010-51686043, 51686008; 传真:010-62225406; E-mail: press@bjtu.edu.cn。

前 言

为了适应面向 21 世纪教学改革的需要，我们近年来积极进行实验教学的改革，推进近代物理实验教学的现代化建设。为了适应实验技术本身的飞速发展及仪器设备的更新换代，我们在原有近代物理实验讲义的基础上，引进了一些先进的实验仪器和设备，同时考虑与科研创新开发的结合，进行了近代物理实验教材的建设，更新了教学内容。通过这些实验的训练，进一步培养和提高学生的动手能力、分析能力和创新能力。

本书是近年来北京交通大学近代物理实验课程建设的总结，体现了近代物理实验教学人员的聪明才智和力量。参加本书编写工作的老师有陈云琳、刘依真、汪家升、梁春军、缪萍，我们感谢各位作者对本书出版的支持及付出的辛勤劳动；也感谢多年来使用自编近代物理实验讲义的师生为此书提出的宝贵意见；感谢北京交通大学教务处、理学院及物理系领导的支持和帮助；在编写过程中曾参阅了兄弟院校的近代物理实验教材，在此一并致谢。

本书共收入 9 个领域 24 个实验，可满足不同层次的应用物理类实验教学要求，本书可作为高等学校应用物理专业实验教学用书。也可供相关专业的师生参考。

由于编者水平有限，且编写时间紧迫，书中难免有错误和不妥之处，敬请使用该书的教师、学生和各位读者批评指出。

编 者
2009 年 12 月

目 录

第一部分 误差分析与数据处理	1
1.1 测量误差与不确定度	1
1.2 随机变量的概率分布	2
1.3 A类不确定度公式的推导	6
第二部分 分子与原子物理实验	8
实验 2.1 拉曼光谱	8
实验 2.2 塞曼效应	15
实验 2.3 用气压扫描 F-P 标准具观测塞曼效应	21
第三部分 原子核物理实验	26
实验 3.1 γ 射线能谱测量	26
实验 3.2 核衰变的统计规律	33
第四部分 近代光学实验	40
实验 4.1 用光拍频法测量光速	40
实验 4.2 激光多普勒测速	45
实验 4.3 质子交换光波导制作与棱镜耦合测波导参数	52
实验 4.4 激光诱导击穿光谱实验	58
实验 4.5 全固态激光器实验	61
第五部分 磁共振实验	64
实验 5.1 电子自旋共振	64
实验 5.2 核磁共振	71
实验 5.3 光泵磁共振	77
第六部分 X 光衍射实验	85
实验 6.1 晶格常数测量	91
实验 6.2 用 X 射线衍射法进行物相分析	94
第七部分 真空实验	97
实验 7.1 真空技术及真空蒸发镀膜	97
实验 7.2 磁控溅射镀膜	105
第八部分 高温超导	110
实验 8.1 高温超导材料特性测试与低温测量	110
第九部分 微波实验	119
实验 9.1 微波参数测量	119
实验 9.2 微波电子自旋共振	128

实验 9.3 用传输式谐振腔观测铁磁共振 132

第十部分 微弱信号测量技术..... 138

实验 10.1 锁定放大器的使用及 p-n 结电容的研究 138

实验 10.2 微弱交流电压信号的测量 147

实验 10.3 噪声电压的测量 156

附录 A 基本物理常量..... 165

第一部分 误差分析与数据处理

1.1 测量误差与不确定度

1.1.1 测量误差定义和表示

实验测量得到的是测量值,测量值会因受到测量环境、方法、仪器及观测者等因素影响而偏离真值。所谓真值是指在所有测量不完善性完全排除的理想条件下得到的测量值。由于这种完善的条件无法达到,因此真值无法确定。实践中采用的是约定真值。例如,仪器校验中,把高一级标准器的测量值,作为低一级仪器的约定真值。

绝对误差 δ , 测量值 x , 真值 μ 之间的关系为: $\delta = x - \mu$ 。其单位是测量值的单位。

相对误差 $= \frac{\delta}{\mu} \times 100\%$ 。相对误差为比值,没有单位。

1.1.2 误差的分类

误差可分为系统误差和随机误差。

1. 系统误差

在一定条件下,对同一被测量进行多次测量时,保持恒定或以预知方式变化的测量误差称作系统误差。系统误差来源于测量仪器、环境因素、测量方法以及测量者生理特性。其出现原因往往可以查明并设法避免。无法避免的系统误差可以估计出误差范围或对其进行修正。

2. 随机误差

在一定条件下,对同一被测量进行多次测量时,以不可预知的随机方式变化的测量误差称为随机误差。这种误差的大小和正负都没有规律,引起被测量重复观测到变化。随机误差来源于许多不可控因素,如环境的无规则变化,仪器性能的微小波动,测量者感官分辨本领的限制等。这种误差的单次测量无必然规律,但是多次重复测量时表现出统计规律。通过多次测量可以减小随机误差并用统计方法估算其大小。

表达测量误差的大小通常有两个术语:精密度(precision)和准确度(accuracy)。

精密度用来描述重复测量的离散程度,它反映随机误差的大小,精密度高,则离散小,重复性好。

准确度用来描述测量结果与被测真值之间的一致程度,它反映系统误差与随机误差的综

合结果。准确度越高,则测量值越接近真值。

1.1.3 测量不确定度

1. 不确定度的概念

不确定度是描述测量结果的一个参数,用于表征被测量值的分散性。不确定度是指由于误差的存在,使得被测量值不能确定的程度。它表征了被测量真值所处量值的范围。

误差是一个理想的概念,一般不能准确知道,因此实验数据处理只能求出实验的最佳估计值及其不确定度:

$$\text{测量值} = \text{最佳估计值} \pm \text{不确定度}$$

实验中,消除了已知误差后仍然存在随机误差和未知的系统误差,此时的测量结果的算术平均值 $\bar{x}$ 即为最佳估计值。用公式表示为: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ($i = 1, 2, 3, \dots, n$), x_i 为第 i 次测量的结果,也称作随机变量。

2. 不确定度的分量

不确定度分为 A、B 两类。

A 类不确定度是由统计分析方法评定的不确定度分量。A 类不确定度用测量值算术平均值 $\bar{x}$ 的标准差 $S_{\bar{x}}$ 表征。

公式为: $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2}$, 其自由度 $v = n - 1$ 。有兴趣的同学可参考本章最后小结的推导。

B 类不确定度是由其他方法评定的不确定度分量。B 类不确定度用 $u(x)$ 表示。通常用正态分布来计算。公式为 $u(x) = \frac{\text{引用的不确定度}}{\text{置信概率因子}}$ 。其自由度 $v \approx \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta \mu(x)}{\mu(x)} \right]^{-2}$

引用的不确定度的置信概率为 90%, 95%, 99% 时, 对应的置信概率因子分别为 1.64, 1.96, 2.58。B 类不确定度的测定通常要依靠厂商的技术指标、检定证书或其他证书的数据等。

例如:标准证书给出 10 g 的砝码为 $10.000\,322 \pm 129 \mu\text{g}$, 置信概率为 99%。则该砝码的标准不确定度可取为 $u = 129 \mu\text{g} / 2.58 = 50 \mu\text{g}$ 。

1.2 随机变量的概率分布

1.2.1 几个相关概念

1. 概率(概率密度) $p(x)$

在一定条件下进行 N 次实验,其中事件 x 发生了 N_x 次,则把事件 A 发生的概率定义为

$$p(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_x}{N}$$

随机变量有两种取值方式:(1)离散型,如放射源辐射的粒子数等;(2)连续型,如长度等。对于连续型随机变量,通常称 $p(x)$ 为概率密度,用来表示事件发生在 $x \sim x + dx$ 范围内的概率。

概率和概率密度满足归一化条件,即

$$\sum p_i = 1; \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$$

2. 分布函数 $P(x)$

分布函数的物理意义是:随机变量 X 取值不大于 x 的概率。

对于离散型随机变量

$$P(x) = \sum_{-\infty}^x p(x)$$

对于连续型随机变量

$$P(x) = \int_{-\infty}^x p(x) dx$$

思考:如何理解 $P(-\infty)$ 和 $P(+\infty)$ 的意义,其取值分别为多少?

1.2.2 概率分布的数学特征量

1. 随机变量的期望值

期望值的物理意义是做无穷多次重复测量得到的测量结果的平均值。用数学语言描述,即如果离散随机变量 X 其值取为 x_i 的概率是 p_i ,其期望值 $\langle X \rangle$ 定义为

$$\langle X \rangle = \sum p_i x_i$$

对于连续函数,用概率密度函数 $p(x)$ 代替 p_i ,定义为

$$\langle X \rangle = \int x p(x) dx$$

根据归一化条件 $\sum p_i = 1$ 和 $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$ 对以上定义进行变形即可明确期望值的物理意义。

$$\sum (x_i - \langle X \rangle) p_i = 0, \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle X \rangle) p(x) dx = 0$$

2. 随机变量的方差

方差的物理意义在于衡量样本波动的大小,即随机变量围绕期望值分布的离散程度。随机变量 x 的方差通常用 σ_x 表示,其定义为

$$\sigma_x^2 = \langle (x - \langle X \rangle)^2 \rangle$$

对于具有概率密度函数为 $p(x)$ 的随机变量,上式可化为

$$\sigma^2(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 p(x) dx = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

方差的正平方根 $\sigma(x)$ 称为标准差,也是用来描述样本波动大小的物理量。

1.2.3 常见概率分布函数

1. 二项式分布

若随机事件 A 发生的概率为 P , 则不发生的概率为 $(1-P)$, 现在讨论在 N 次独立试验中事件 A 发生 k 次的概率。显然 k 是一个离散型随机变量, 可能取值为 $0, 1, \dots, N$ 。对于这样一个随机事件, 可导出其概率函数为

$$p(k) = \frac{N!}{k!(N-k)!} P^k (1-P)^{(N-k)} \quad (1-1)$$

因子 $N!/[k!(N-k)!]$ 表示 N 次试验中事件 A 发生 k 次的所有组合数。令 $q = 1-P$, 则这个概率表示可以看作是二项式展开

$$(P+q)^N = \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N-k)!} P^k q^{N-k}$$

中的项。因此式(1-1)所表示的概率分布称为二项式分布。

二项式分布中有两个独立的参量 N 和 P , 故往往又把式(1-1)中左边概率函数的记号写作 $p(k; N, P)$ 。随机变量 k 的期望值和方差分别为

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^N k \frac{N!}{k!(N-k)!} P^k (1-P)^{N-k} = NP \quad (1-2)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2(k) &= \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = \langle k^2 \rangle - N^2 P^2 \\ &= \sum_{k=0}^N k^2 \frac{N!}{k!(N-k)!} P^k (1-P)^{N-k} - N^2 P^2 \\ &= NP(1-P) \end{aligned} \quad (1-3)$$

二项式分布有许多实际应用。例如, 穿过仪器的 N 个粒子被仪器探测到 k 个的概率, N 个放射核经过一段时间后衰变成 k 个的概率, 产品监测或民意测验中抽样试验合乎某种条件的概率, 等等。

2. 泊松分布

对于二项式分布中, 若 $N \rightarrow \infty$, 则每次试验中 A 发生的概率为 $p \rightarrow 0$, 但期望值 $\langle k \rangle = NP$ 有可能趋于有限值 λ 。在这种情况下概率分布称为泊松分布。

由二项式分布的概率函数式

$$p(k) = \frac{1}{k!} \cdot \frac{N!}{(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k}$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时,

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{(N-k)!} &= \lim_{N \rightarrow \infty} [N(N-1)(N-2) \cdots (N-k+2)(N-k+1)] = N^k \\ \lim_{N \rightarrow \infty} N^k p^k &= \lim_{N \rightarrow \infty} (NP)^k = \lambda^k, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} (1-p)^{N-k} = \lim_{N \rightarrow \infty} (1-NP) = e^{-\lambda} \end{aligned}$$

可得到

$$p(k) = \frac{m^k}{k!} e^{-m}$$

注意到 $p \rightarrow 0$ 时, $NP \rightarrow \lambda$, 利用式(1-2)和式(1-3)得到泊松分布的随机变量 k 的期望值和方差

$$\begin{aligned}\langle k \rangle &= NP = \lambda \\ \sigma^2(k) &= NP(1-P) = \lambda\end{aligned}$$

实践中,放射性物质在一定时间间隔内的衰变数,一定时间间隔内计数器记录的粒子数,高能荷电粒子在某固定长度路径上的碰撞次数等都遵从泊松分布。

3. 均匀分布

若连续随机变量 x 在区间 $[a, b]$ 上取值恒定不变,则这种分布称为均匀分布。均匀分布的概率密度函数为

$$p(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & (a < x < b) \\ 0 & (x \leq a \text{ 或 } x \geq b) \end{cases}$$

均匀分布的期望值和方差分别为

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \frac{1}{2}(a+b) \\ \sigma^2(x) &= \frac{1}{12}(b-a)^2\end{aligned}$$

实践中,数字式仪表末位 ± 1 量化误差,机械传动齿轮的回差,数值计算中凑整的舍入等都遵从均匀分布。

4. 正态分布(高斯分布)

正态分布是实际应用中最重要概率分布类型,其概率密度函数为

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

式中 x 是连续型随机变量, μ 和 σ 是分布参数,且 $\sigma > 0$ 。为了体现其特征,习惯上用 $n(x; \mu, \sigma^2)$ 表示正态分布的概率密度函数,用 $N(x; \mu, \sigma^2)$ 表示正态分布的分布函数

$$\begin{aligned}n(x; \mu, \sigma^2) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \\ N(x; \mu, \sigma^2) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] dx\end{aligned}$$

正态分布的随机变量 x 的期望值和方差分别是

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot n(x; \mu, \sigma) dx = \mu \\ \sigma^2(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 \cdot n(x; \mu, \sigma) dx = \sigma^2\end{aligned}$$

可见,分布参数 μ 和 σ 分别是 x 的期望值和标准差。

期望值 $\mu=0$, 方差 $\sigma^2=1$ 的正态分布叫作标准正态分布, 其概率密度和分布函数分别是

$$n(x; 0, 1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right)$$

$$N(x; 0, 1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right) dx$$

5. 指数分布

如果随机变量 x 具有的概率密度函数形式为

$$p(x) = \begin{cases} \lambda e^{-\lambda x} & (x \geq 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

式中 $\lambda > 0$, 则称 x 遵从参数为 λ 的指数分布。期望值和方差分别为

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x \cdot \lambda e^{-\lambda x} dx = \frac{1}{\lambda}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{\lambda^2}$$

在实践中, 跟“寿命”有关的分布都遵从指数分布形式。例如: 元件寿命、动物寿命、通话时间、随机服务系统的服务时间等。

1.3 A 类不确定度公式的推导

1. 平均值的期望值和方差

对于有 n 个测定值的一组样本 $(x_1, x_2, \dots, x_n)$, 其平均值的期望值和方差为

$$\begin{aligned} \langle \bar{x} \rangle &= \left\langle \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right\rangle = \frac{1}{n} \langle x_i \rangle = \langle x \rangle \\ \sigma^2(\bar{x}) &= \sigma^2\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i\right) = \frac{1}{n^2} \sigma^2\left(\sum_{i=1}^n x_i\right) \\ &= \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sigma^2(x_i) = \frac{1}{n} \sigma^2(x) \end{aligned}$$

2. 均方偏差的期望值

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\rangle &= \frac{1}{n} \left\langle \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{n} \left\langle \sum_{i=1}^n [(x_i - \langle x \rangle) - (\bar{x} - \langle x \rangle)]^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle (x_i - \langle x \rangle)^2 \rangle - \langle (\bar{x} - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \sigma^2(x) - \langle (\bar{x} - \langle \bar{x} \rangle)^2 \rangle \\ &= \sigma^2(x) - \sigma^2(\bar{x}) \end{aligned}$$

$$= \sigma^2(x) - \frac{1}{n}\sigma^2(x) = \frac{n-1}{n}\sigma^2(x)$$

定义样本方差为

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

则它的期望值为

$$\begin{aligned} \langle S_x^2 \rangle &= \left\langle \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\rangle = \frac{1}{n-1} \left\langle \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\rangle \\ &= \frac{n}{n-1} \left\langle \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right\rangle = \frac{n}{n-1} \cdot \frac{n-1}{n} \sigma^2(x) = \sigma^2(x) \end{aligned}$$

可见样本方差 S_x^2 的期望值等于方差 $\sigma^2(x)$, 故通常采用 S_x^2 作为 $\sigma^2(x)$ 的估计值。

3. 标准差

取样本方差的正平方根即为样本标准差

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

这个公式称为贝塞尔公式。

根据平均值的方差公式 $\sigma^2(\bar{x}) = \frac{1}{n}\sigma^2(x)$ 可得平均值的标准差公式

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

通常将平均值的标准差作为标准不确定度的 A 类评定分量。

参考文献

- [1] 林木欣. 近代物理实验教程. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 高立模. 近代物理实验. 天津: 南开大学出版社, 2006.

第二部分 分子与原子物理实验

实验 2.1 拉曼光谱

当光照射到物体上时会发生散射。散射光中与激发光频率相同的弹性成分称为瑞利散射,除此之外还包含与激发光频率不同的非弹性成分。由分子振动和晶体中的晶格振动等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为拉曼散射。这种非弹性散射由拉曼于 1928 年首先观察到,他因此获得 1930 年诺贝尔物理学奖。利用拉曼散射还可以探测固体的声子、磁振子等元激发,也可以研究外部条件(如温度和压力等)改变所导致的固体结构的变化。拉曼光谱技术具有非破坏性、几乎不需要样品制备过程,可直接测定气体、液体和固体样品。在研究无机化合物、有机化合物、生物体系等方面都有重要的应用。拉曼光谱还是高分子、生物大分子分析的重要手段。

实验目的

- 【1】了解拉曼散射的基本原理;
- 【2】熟悉拉曼光谱仪的结构和操作;
- 【3】掌握晶格振动拉曼光谱的基本知识及其在物质鉴定中的应用。

实验原理

与激发光相比,散射光中频率不变的是瑞利散射,频率变化的叫作拉曼散射。其中频率变小的是斯托克斯散射,频率变大的是反斯托克斯散射。这些散射在光谱中体现为不同的谱线。瑞利线与拉曼线的波数差称为拉曼位移,拉曼位移是分子振动能级的直接量度。

拉曼散射光谱具有以下明显的特征:(1)拉曼散射谱线的波数虽然随入射光的波数而不同,但对同一样品,同一拉曼谱线的位移与入射光的频率无关,只与样品的振动转动能级有关;(2)斯托克斯线和反斯托克斯线对称地分布在瑞利散射线两侧,这是由于在上述两种情况下分别相应于得到或失去了一个振动量子的能量;(3)一般情况下,斯托克斯线比反斯托克斯线的强度大,这是由于 Boltzmann 分布,处于振动基态上的粒子数远大于处于振动激发态上的粒子数,因此通常情况下拉曼光谱只记录斯托克斯散射;(4)温度变化时,反斯托克斯散射强度变化明显,斯托克斯散射变化不大。

1. 拉曼散射的原理

(1) 拉曼散射的经典解释

下面以晶格振动为例介绍拉曼散射原理。

在入射光的电磁场作用下,晶体中的原子被极化,产生了感应电偶极矩。当入射光较弱时,单位体积的感应电偶极矩(即极化强度) P 与入射光波电场强度 E 成正比

$$P = \alpha E \quad (2-1)$$

其中 α 为极化率,一般为二阶张量。为简单起见,这里将 α 按标量来处理。由电动力学可知,上述感应偶极矩会向空间辐射电磁波并形成散射光。一般情况下只考虑可见光的散射,对于有很大惰性的原子核来说,可见光的频率太高,它跟不上可见光的振动,只有电子才能跟上,因而晶体对可见光的散射仅有电子有贡献,所以式(2-1)中 α 是电子极化率。

晶体中的原子在其平衡位置附近不停地振动着。原子在晶体中的排列具有周期性,晶体中原子的振动是一种集体运动,这种集体运动会形成格波。晶格振动格波可以分解成许多彼此独立的简谐振动模,每个简谐振动模都有自己确定的频率 ω ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$),也有确定的能量 $\hbar\omega$ 。这种能量是量子化的,晶格振动模的能量量子称为声子,所以一般又将晶格振动模称为声子。

电子极化率会被晶格振动模所调制,从而导致频率改变的非弹性光散射。设晶体中原子处于平衡位置时电子极化率为 α_0 ,晶格振动模引起电子极化率的改变为 $\Delta\alpha$,则 $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha$ 。若晶格振动模是频率 ω 、波矢 q 的平面波,则由它引起的电子极化率的改变可表示为

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_0 \cos(\omega t - q \cdot r) \quad (2-2)$$

设入射光为频率为 ω_i 、波矢为 k_i 的平面电磁波

$$E = E_0 \cos(\omega_i t - k_i \cdot r) \quad (2-3)$$

则极化强度可表示为

$$\begin{aligned} P &= (\alpha_0 + \Delta\alpha)E = [\alpha_0 + \Delta\alpha_0 \cos(\omega t - q \cdot r)] E_0 \cos(\omega_i t - k_i \cdot r) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_i t - k_i \cdot r) + \frac{1}{2} \Delta\alpha_0 E_0 \{ \cos[(\omega_i + \omega)t - (q + k_i) \cdot r] + \\ &\quad \cos[(\omega_i - \omega)t - (q - k_i) \cdot r] \} \end{aligned} \quad (2-4)$$

散射光波动振幅正比于极化强度,所以由(2-4)式可知存在两种散射光。与第一项相应的是频率不变的散射光(瑞利散射)。与第二项和第三项相应的则是晶格振动引起的频率发生变化的散射光(拉曼散射)。 $(\omega_i - \omega)$ 对应于斯托克斯散射, $(\omega_i + \omega)$ 对应于反斯托克斯散射。将式(2-4)中与拉曼散射相关的两项合并为一项

$$\frac{1}{2} \Delta\alpha_0 E_0 \cos(\omega_s t - k_s \cdot r) \quad (2-5)$$

其中

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega \quad (2-6)$$

$$k_s = k_i \pm q \quad (2-7)$$

ω_s 和 k_s 分别为散射光的频率和波矢。式(2-6)和式(2-7)分别表示了晶格振动拉曼散射应遵守的能量守恒和动量守恒定律。

(2) 拉曼散射的量子解释

量子力学观点认为,光子具有波粒二象性。一个频率为 ω_i 的光子可以看作是具有 $\hbar\omega_i$ 能量的粒子。光子与振动分子的相互作用可以看作粒子的碰撞过程。碰撞分为弹性碰撞和非弹性碰撞两种。弹性碰撞不发生能量转移,只是光子运动方向发生了变化,这就是瑞利散射。非

弹性碰撞发生了能量转移,因此光子的频率发生了变化,这就是拉曼散射。斯托克斯散射光的能量为 $\hbar(\omega_i - \omega)$,反斯托克斯散射光能量为 $\hbar(\omega_i + \omega)$ 。

热平衡状态下,各能级分子数遵循 Boltzmann 分布,因此斯托克斯散射和反斯托克斯散射对应的分子数目之比为: $N_{ks}/N_{kas} \propto \exp(\hbar\omega/KT)$,通常情况下 $\exp(\hbar\omega/KT) \gg 1$,因此斯托克斯散射要比反斯托克斯散射强得多。

2. 晶格振动拉曼光谱

首先来考虑一下导致拉曼散射的晶格振动模的波矢的大小。设入射光的波长为 $\lambda_i = 500 \text{ nm}$,在折射率 $n = 1.5$ 的晶体中相应的波矢 $k_i = 2\pi \frac{n}{\lambda_i} \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。由于晶格振动的频率比入射光的频率小的多,由式(2-6)可见,散射光的频率与入射光的频率很接近,即散射光的波长 $\left(\lambda_s = \frac{2\pi v}{\omega_s}\right)$ 很接近入射光的波长。因此可以近似地把散射光的波矢看成与入射光的波矢一样大小: $k_s \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。考虑到拉曼散射动量守恒定则式(2-7),在图 2-1 所示的直角散射配置下,参与拉曼散射的晶格振动模的波矢大小为 $q = \sqrt{2}k_i \approx 2.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。而晶格振动模波矢的定义是 $q = \frac{2\pi}{\lambda}$,其方向平行于格波传播的方向, λ 为波长。所以波矢是倒易空间中的一个矢量。因而在固体物理学中就将晶格振动模的频谱 $\omega(q)$ 描述在晶体的布里渊区中。

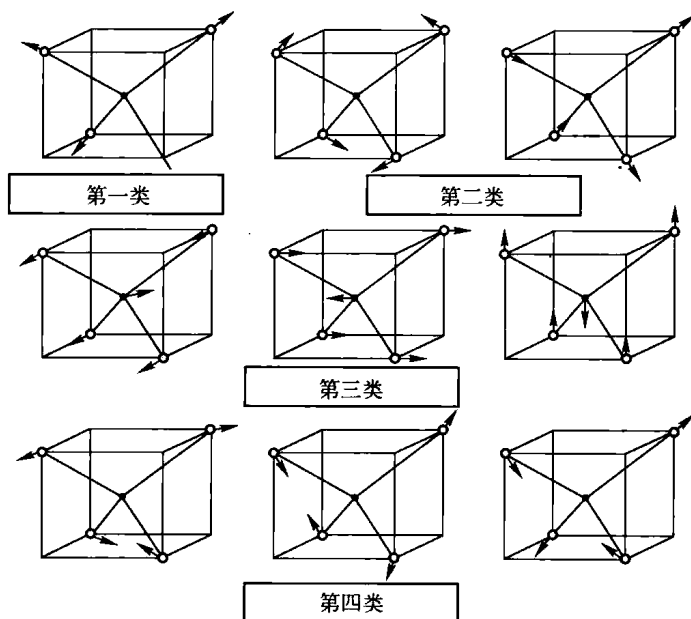


图 2-1 振动归类

再来考察布里渊区的大小。布里渊区的线度为 $\frac{\pi}{a}$, a 为晶格常数,一般 $a \approx 10^{-8} \text{ cm}$;所以布里渊区的线度为 $\sim 3 \times 10^8 \text{ cm}$ 。由此可见,参与拉曼散射的晶格振动模的波矢比起布里渊区的大小来要小几个数量级。参与拉曼散射的晶格振动模紧靠布里渊区中心 Γ 点,其波长则比晶格常数大得多,所以被称为长波长晶格振动模。

不同晶体或不同分子的拉曼活性振动模的数目及其频率一般是不同的,它们的拉曼散射

光谱也就有区别,所以可以利用拉曼光谱来鉴别物质,这是拉曼光谱很重要的一个应用。

3. CCl_4 分子结构与振动方式

CCl_4 分子为四面体结构,一个 C 原子在中心,四个 Cl 原子在四面体的四个顶点。当四面体绕其自身的某一轴旋转一定角度,分子的几何构形不变时,该操作称为对称操作,其旋转轴称为对称轴。 CCl_4 有 13 个对称轴和 24 个对称操作。我们知道, N 个原子构成的分子有 $(3N-6)$ 个内部振动自由度,因此, CCl_4 分子可以有 9 个(即 $3 \times 5 - 6$)自由度,或称为 9 个独立的简正振动。根据分子的对称性,这 9 种简正振动可归成图 2-1 所示的四类。

第一类,只有一种振动方式,4 个 Cl 原子沿与 C 原子的连线方向作伸缩振动,记作 ν_1 ,表示非简并振动。

第二类,有两种振动方式,相邻两对 Cl 原子在与 C 原子连线方向上,或在该连线垂直方向上同时作反向运动,记作 ν_2 ,表示二重简并振动。

第三类,有三种振动方式,4 个 Cl 原子与 C 原子作反向运动,记作 ν_3 ,表示三重简并振动。

第四类,有三种振动方式,相邻的一对 Cl 原子作伸张运动,另一对作压缩运动,记作 ν_4 ,表示另一种三重简并振动。

上面所说的“简并”,是指在同一类振动中,虽然包含不同的振动方式但具有相同的能量,它们在拉曼光谱中对应同一条谱线。因此, CCl_4 分子振动拉曼光谱应有 4 个基本谱线,根据实验中测得各谱线的相对强度依次为 $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3 > \nu_4$ 。

实验装置

本实验装置采用港东 LSR-3 拉曼光谱仪,其结构如图 2-2 所示。

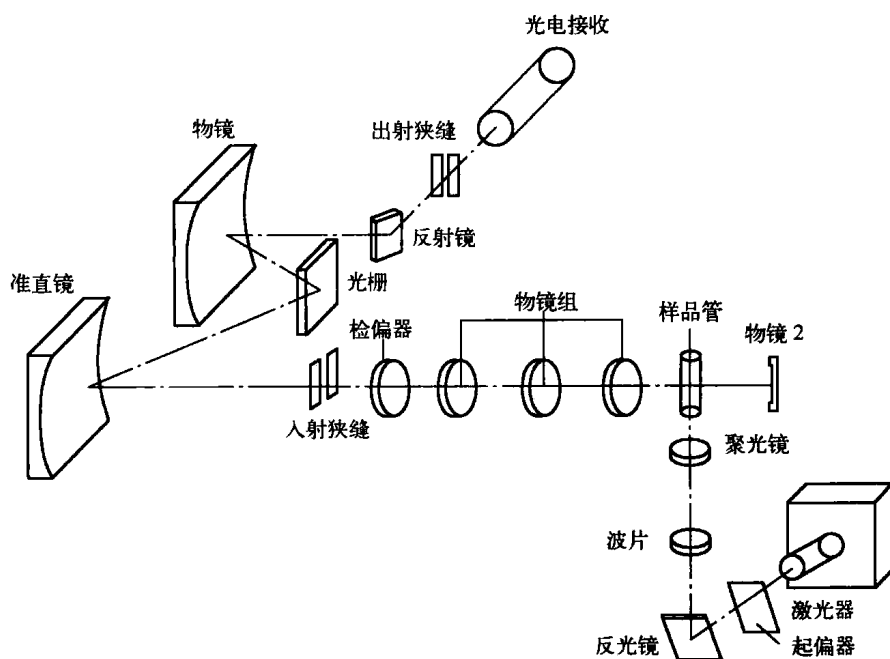


图 2-2 实验装置示意图