

真空紫外光谱学

A.N. 扎伊德尔 E.Ya. 希赖德 著

李孝昌 张碧华 译

杨向东 校



成都科技大学出版社

真空紫外光谱学

A.N. 扎伊德尔 著

E.Ya. 希 赖 德

李 孝 昌 译

张 碧 华

杨 向 东 校

511/135/07

成都科技大学出版社

1990年9月

内 容 提 要

本书是一本内容广泛、资料丰富、参考文献齐全的经典著作。全书十一章，包括辐射能源、光学材料、光谱仪、真空紫外探测器、波长测量、真空紫外能级测量、真空紫外吸收光谱、由真空紫外测量来确定原子常数、等离子体诊断、太阳短波辐射、真空紫外光谱分析。

读者对象：原子和分子物理、等离子体物理、天体物理、物质结构、光谱分析、光学仪器等各类专业师生和科技工作者。

真空紫外光谱学

A.N. 扎伊德尔 E.Ya. 希赖德 著

李孝昌 张碧华 译

杨向东 校

成都科技大学出版社出版、发行
四川省新华书店经销
成都科技大学印刷厂印刷
开本787×1092毫米 1/32 印张：14.0625

前 言

近十年来，随着火箭、卫星测量和热核聚变等高技术的发展，对紫外光谱的研究空前活跃。尽管在真空紫外研究中遇到了技术上的困难，但关于这方面的报告已发表了2000多篇，并且还在迅速增加。

然而，由于总结真空紫外光谱基本实验方法，描述主要实验设备、辐射源和探测器及系统等方面的参考书比较缺乏，使这个领域的进一步发展受到影响。赖曼(T. Lyman)的《远紫外光谱》(第二版，纽约，1928)和博姆克(H. Bomke)的《真空紫外光谱》(1937)两本专著，只是在历史上起过作用。

埃德伦(Edlén)在1934年发表了有关原始设备的详细描述和轻元素方面工作的论文。他热情地为我们提供了原始文献和他的实验室研究报告，在此表示感谢。据我们所知，在这个领域中除了一本《真空紫外光谱文献目录》外，还没有出版过一本更好的书。这本文献目录给我们很大帮助，感谢麦克尼利(McNelly)博士为我们提供了这本书的复印本。

我们按照下述原则选取本书的材料，即概括原子光谱方面的测量方法及实验结果最重要的贡献，但不涉及光化学、凝聚相光谱和分子光谱的发展。作为一个原则，我们只引用1966年以前的文献，以后的文献仅在特殊情况下才引用。

本书出现的参考文献，有的按作者姓名给出，有的按每章后面所列文献序号给出，这种差别没有任何意义，丝毫不说明我们对各种贡献持有不同的态度，我们仅仅从写作风格和技术上考虑，在一定情况下忽略了作者的名字。

在本书准备印刷的过程中，得到了奥斯特洛夫斯基 (Yu. I. Ostrovskii) 的很大帮助，他从头到尾读完了本书的手稿，并提出一些有价值的建议。我们也应感谢格拉达斯卡克 (V. I. Gladushchak) 和安德里夫 (E. P. Andreev)，他们复查了本书的部分内容。

恳切希望读者提出批评和建议，作者深知本书远非十分完善，但希望它对紫外光谱这个很有吸引力而又十分困难的光谱分支的初学者有所帮助。

A. N. 扎伊德尔 (A. N. Zaidel')
E. Ya. 希赖德 (E. Ya. Shreider)

绪 论

真空或远紫外是指大约从 10 到 2000 Å 的光谱区。

这个区域的长波极限是相当确定的，因为氧的连续吸收区从 2000 Å 左右开始，一直延伸到短波光谱。由于这个缘故，用普通光谱仪绝不会观测到波长短于 1800~1900 Å 的光谱，即整个短波辐射（1200 Å 附近一个“窗口”除外，因为这里的氧是透明的）从光源到狭缝以及仪器内部的光路上都被吸收掉了。为此，要用真空谱仪（气压抽到足够低的装置）进行短波光谱观测。

另一方面，真空紫外短波极限是很不确定的，在这里真空紫外与软 X 射线谱相重叠，且没有明显的特征可以把两个光谱区清楚地分开。然而，X 射线谱的激发和测量方法不同于真空紫外光谱学通常使用的方法，为此我们将只致力于光学技术的研究。

真空装置的使用不是远紫外中碰到的唯一困难。另外两个困难包括真空紫外光学透明材料的短缺和普通辐射探测器的不适用，特别是标准照相乳剂，它的短波频率特性极限落在 2300 Å 附近，这主要是由于作为乳剂衬底的明胶对短波辐射吸收所造成的。

用于近紫外的普通摄谱仪所能记录的最短波长相当于 Hg I 谱线 1849 Å。

舒曼 (Schumann) 用一台特制的焦距极短的石英摄谱

仪，第一次越过这个极限 30 \AA 。在工作过程中舒曼明白了，空气、镜片和明胶对光的吸收阻碍了进一步向短波区扩展。他设法找到一种大约到 1250 \AA 仍然透明的物质（氟石，即 CaF_2 ）并研制出一种无明胶的谱板。这种舒曼谱板成功地用到今天，即发明后约70年。用这两种新的强有力的工具进行装备，光谱学工作者推进到氟石的短波透明极限。将新近发现的 $1850\sim 1250\text{ \AA}$ 的光谱区恰当地命名为舒曼光谱。虽然氟石在这些波段的吸收是显著的，但舒曼在较短的波段也观察到最亮的谱线，例如 1216 \AA 氢 L_α 线。

舒曼的波长测量是非常不可靠的，因为他采用 CaF_2 棱镜，不得不将近紫外测量中最初得到的氟石实验色散曲线外推到短波区。从而测得 L_α 波长的误差超过 200 \AA 。

赖曼实现了短波光谱学的下一个突破，他第一个采用真空紫外凹面光栅谱仪，避免了谱仪镜片中短波辐射吸收的困难，并在远紫外区推进了 500 \AA 。

另一方面，衍射光栅的应用导致新光谱区十分精确的波长测量。为此，赖曼发展了光谱相邻级重叠法。然而，在法入射的情况下，衍射光栅反射率迅速下降以及 500 \AA 以下光栅效率特别低，这就进一步限制了向真空紫外区推进。

密立根 (Millikan)、鲍恩 (Bowen) 和索耶 (Sanyer) 克服了这个困难，他们在极其精确的压力下，用金刚石刻划晶面来制造密纹光栅。这种光栅是非常有效的，对特别亮的光源，它使光谱学工作者推进到 200 \AA 。

当入射角接近 90° 时（掠入射），使得金属和玻璃的反射率大大增加，因而第一次记录下更短的波段。掠入射光谱仪可测得 $5\sim 10\text{ \AA}$ 的光谱。

近十年来，真空技术的发展导致了高分辨光谱仪的设计；改进型的光电池和光电倍增管用于更精确的光电记录技术；短波辐射光源也采用了先进技术。尽管有了这些进步，真空紫外的的工作仍然比近紫外困难得多。另一方面，精通“远紫外”的必要性，现在比十年前更加迫切。

事实上，早期发现这部分光谱的光谱学工作者，只能预见一些原子和离子的发射和吸收光谱特性。产生和观测这些光谱的条件与地球大气中通常的自然条件无任何关系，因此远紫外光谱很难有希望找到任何实际应用。

这种情况一直延续到十九世纪五十年代。相对来说只有少量光谱学工作者在作真空紫外方面的工作，而且主要集中在波长测量和原子分子光谱的分类上，强度测量只占他们很少的时间。

在这以后的五十年中，至少有两个新的研究方向使我们对远紫外工作的看法产生了根本的改变。这些新的发展之一是对地球大气以外天体的直接观测。太阳的短波辐射在较高大气层中被吸收，并导致电离、分子离解和光化学反应的发生，这已是熟知的事实。然而在第一次发射火箭和人造卫星之前，直接观测太阳的紫外辐射是不可能的。太阳紫外辐射对地球大气的影响，最初是基于高度近似的太阳模型和在可见光及近紫外中观测到的太阳光谱短波部分能量分布的外推来计估的。

大约在20年前第一次发射的火箭装有衍射光栅摄谱仪，从而得到波长短于 3000 \AA 的太阳光谱信息。从那时起火箭和人造卫星的观测稳步发展，这显然是真空紫外光谱学研究最有希望的发展方向之一。这些观测不仅包括太阳光谱，自然

也包括恒星、行星和星云光谱，而对这些光谱我们知道的都很少。显然，对这些天体光谱的详细研究，只有在发射轨道天文台或在月球上建立天文物理天文台之后才有可能。

真空紫外光谱学的另一个重要应用与热等离子体和热核聚变的研究有关。虽然现在知道，距热核聚变研究的最终目标比十年前人们所相信的要远得多，但在全世界范围内这项研究工作均已进入高速发展的阶段，而等离子体光谱的贡献无疑不能忽视。重要的是有部分热等离子体辐射落在真空紫外区，对这种辐射的测量提供了热等离子体诊断的主要技术。

除上述基本的研究方向外，真空紫外还包括大量附属的研究课题。这些课题都与短波高辐射能有关。这些辐射能引起大量的化学反应和跃迁，如果用其它方法就很难实现。应用短波辐射的光化学研究便构成了另外的课题，此课题主要与化学有关，而与光谱学关系不大，因此不在本书讨论范围之列。

真空紫外光谱的另一个有价值的应用也与化学问题有关，这就是发射光谱分析。直到最近，化学家们还是在可见光、近紫外和部分红外光谱区工作。很多元素最灵敏谱线的波长都在 2000 \AA 以下。因此，使用较长波段的分析线严重降低了检测灵敏度。真空紫外光谱学技术已有相当大的发展，可以用来做常规分析应用。真空紫外光谱现在主要用来检测金属中的碳、硫和磷，也可用于原子和离子中的激发和电离过程的研究。

真空紫外光谱的识别和分类这个原始问题仍是相当引人注意的。在这方面仍有许多工作要做，特别是关于强度测量

和谱线轮廓的问题。波长测定和谱线识别远不能令人满意。到目前为止，与其它容易理解的光谱区相比，在真空紫外区得到可用结果的精确度仍然很低，光谱范围也很小。真空紫外可达到的分辨能力也远低于可见光。由于上述原因，事实上我们还没有真空紫外谱线精细结构的信息，也没有精确的干涉仪来测定波长。能发出足够强的已知能量分布的连续谱（如黑体光谱）辐射源对真空紫外也是必不可少的。

真空紫外光谱的迅速发展要求直接研制适当的谱仪、辐射探测器和能源。

这里我们强调一下人们征服红外光谱所作的努力。大约在十五年或二十年前，人们对红外光谱知道的比真空紫外还要少，但今天人们已将研制的仪器用于近红外测量和观察，并做到不比可见光的常规测量更困难。这样红外光谱已被人们所接受，并广泛用于科研和实际应用。不幸的是，真空紫外在这方面的发展不能令人满意，直接的原因之一是大功率设备的研制问题。

目 录

绪 论

第 一 章 辐射能源.....(1)

1. 光源特性.....(1)
2. 分子氢连续谱和线光谱.....(2)
3. 赖曼连续谱.....(9)
4. 稀有气体连续谱.....(15)
5. 同步加速器辐射.....(23)
6. 连续运行线光谱光源.....(27)
7. 脉冲光源的线光谱辐射.....(37)
8. 热等离子体光源.....(46)

第 二 章 光学材料.....(58)

9. 透明材料.....(58)
10. 透明膜.....(64)
11. 反射层.....(71)

第 三 章 光谱仪.....(102)

12. 一般知识.....(102)
13. 凹面反射光栅.....(103)
14. 相邻级重叠光谱分离.....(113)
15. 光栅装置.....(115)

16.	光谱仪放大倍数	(120)
17.	光谱仪类型	(121)
18.	火箭运载谱仪	(144)
19.	干涉仪	(157)
20.	偏振仪	(159)
21.	实验技术的几个方面	(162)
第四章 真空紫外探测器 (181)		
22.	热电偶	(181)
23.	光电探测器	(182)
24.	热荧光体	(191)
25.	照相乳剂和其它光化学探测器	(193)
26.	电离探测器	(195)
27.	滤光探测器	(199)
第五章 波长测量 (214)		
28.	谱线辨认	(214)
29.	波长标准	(217)
30.	兰姆 (Lamb) 位移测量	(222)
第六章 真空紫外能量测定 (233)		
31.	绝对和相对强度测量方法	(233)
32.	单色光度测定法	(235)
33.	标准光源系统效率测定	(237)
34.	光谱仪透射率测定	(245)
第七章 真空紫外吸收光谱 (252)		
35.	气体吸收系数和吸收截面的实验测定	(252)

36.	自电离和能级干扰·····	(255)
37.	金属蒸汽吸收光谱·····	(261)
38.	稀有气体吸收光谱·····	(277)
39.	分子气体和原子气体吸收光谱·····	(299)
第八章 真空紫外测量确定原子常数·····		(337)
40.	真空紫外谱线振子强度测量·····	(337)
41.	稀有气体原子总和定则的验证·····	(354)
42.	气体折射率和瑞利 (Rayleigh) 散射截面···	(357)
43.	真空紫外激发截面测定·····	(364)
第九章 等离子体诊断·····		(374)
44.	等离子体电子温度测定·····	(374)
45.	谱线形状·····	(382)
46.	热等离子体中杂质辐射·····	(387)
47.	用短波紫外辐射探测等离子体·····	(390)
第十章 太阳短波辐射·····		(400)
48.	太阳光谱·····	(400)
49.	太阳光谱的氢谱线和 L _α 光的太阳照片·····	(412)
50.	日冕谱线识别·····	(417)
第十一章 真空紫外光谱分析·····		(425)
51.	真空紫外光谱分析的特点·····	(425)
52.	发射光谱分析·····	(427)
53.	吸收光谱分析·····	(434)

第一章 辐射能源

1. 光源特性

已经证明，可见光谱中通常使用的各种辐射源不适合于真空紫外。这是因为可见和近紫外的光子能量只有几个电子伏，而真空紫外的光子能量达到几百个电子伏。因此，真空紫外用的辐射能源的等离子体应该包含几百个电子伏能量的足够密度的电子，换句话说，应该使用“热”源。

这就自然取消了作为连续辐射源的各种炽热体和灯丝，因为在固体可能达到的最高温度下 ($\approx 4000^\circ\text{C}$)，在 1000 \AA 附近黑体的光谱发光率 b_λ 大约是 6000 \AA 附近发光率的 10^{-9} ，而在 500 \AA 附近的发光率则为 6000 \AA 的 10^{-14} 。

激发原子谱线的普通线光谱光源不适合于真空紫外区，因为除原子氦、氖、氩和氟外，大多数原子和分子的最高能级的能量不超过 15 eV ，而对于许多元素来说，这些能量都低于 10 eV 。因此，只有某些稀有气体和氟的原子谱线可能具有的波长短于 800 \AA ，但大多数原子和分子的光谱波长大于 1200 \AA 。

利用特殊光源才能得到短波区的线光谱，特大放电功率足以产生强电离和激发多次离化谱线。分子氢发射舒曼区的连续谱，而稀有气体和大功率毛细管放电发射超过相应线系极限的更短波长。下面详细叙述所有这些光源。

根据辐射光源的特殊用途，把它分为若干组。

1. 光化学反应的激发和试验光源。要求这些光源在有关光谱区产生高光通量，而发射波段的实际能量分布一般不必详细知道。

2. 吸收光谱光源。在有关波段产生足够强的连续谱需要连续谱光源，虽然在某些情况下也可以用线光谱装置来研究吸收。

3. 原子和离子发射光谱源和波长测量光源。为此，通常使用在真空或稀有气体中高压（或低压）电容放电。

激发多次离化线光谱的高压真空火花与相当强的电场相联系着。由此引起的斯塔克（Stark）效应，不仅使谱线展宽，而且使谱线位移。斯塔克位移显然等于十分之几埃和百分之几埃，在高精度测量中必须加以考虑。

4. 测量光谱能量分布和仪器能量校准的光源。将确切知道光谱发光率分布的光源作为标准参考光源。真空紫外光源的制备不是一件简单的任务；为此试探使用同步加速器辐射和氢放电发射。

2. 分子氢连续谱和线光谱

分子氢辐射

分子氢的连续谱大约从 5000 \AA 延伸到 1650 \AA ，它与氢分子较高稳定电子态 $1s\sigma 2s\sigma^3 \Sigma_g^+$ 到较低非稳定电子态 $1s\sigma 2p\sigma^3 \Sigma_g^+$ 的跃迁有关。

许多作者建议，用氢放电作为紫外标准光源，并因此研

究了各种放电参数对分子氢辐射强度分布的影响[1-10]。 $b_\lambda = f(\lambda)$ 曲线的峰值在 2000 Å 附近, 这个峰值的存在已由理论所预言[11-13]。

对各种振动能级利用弗兰克-康登 (Franck-Condon) 原理可以近似计算氢连续谱的能量分布。但是, 很难知道在特定实验条件下实际激发的振动能级。在稀有气体存在的情况下, $b_\lambda = f(\lambda)$ 曲线的峰值向长波方向位移[4, 14, 15]。由此可见, 如果我们要得到恒定的光谱能量分布, 那么放电管中的氢应该绝对不含偶然的杂质。

事实上氢也应该是干的, 因为同分子光谱相比水蒸汽会增强原子氢光谱, 这显然是由于在管壁上吸附水对氢原子复合的逆影响所致[16]。

各种研究已经指出, 重氢放电管的强度在近紫外区比氢放电管的强度高[9, 17, 18]。然而在真空紫外区这种增强实际上并不显著, 不能把重氢推荐作为工作气体。

在(6, 6a, 8)*中测定了真空紫外氢连续谱的能量分布(即相对光子数) (图 1)。

氢放电管是电流和气压的宽量程函数。对 0.3 和 1.5 T 之间的气压, 能量分布似乎与气压无关[8]。对内径为 4~5mm 的放电毛细管, 其高压氢灯的电流从 100 到 400mA 变化, 低压氢灯的电流从 2.5 到 5A 变化, 都不会改变分子氢连续谱的能量分布[8, 19]。

1670和900 Å 之间氢的线光谱也可作为标准光源(具有已知强度分布), 这个光谱与单一态 $1s\sigma 2p\sigma^1 \Sigma_g^+ - (1s\sigma)^2 1 \Sigma_g^+$ 和 $1s\sigma 2p\pi^1 \Pi_u - (1s\sigma)^2 1 \Sigma_g^+$ 系统的跃迁有关。

* (6)中忽略了谱仪透射率与波长的依赖关系。

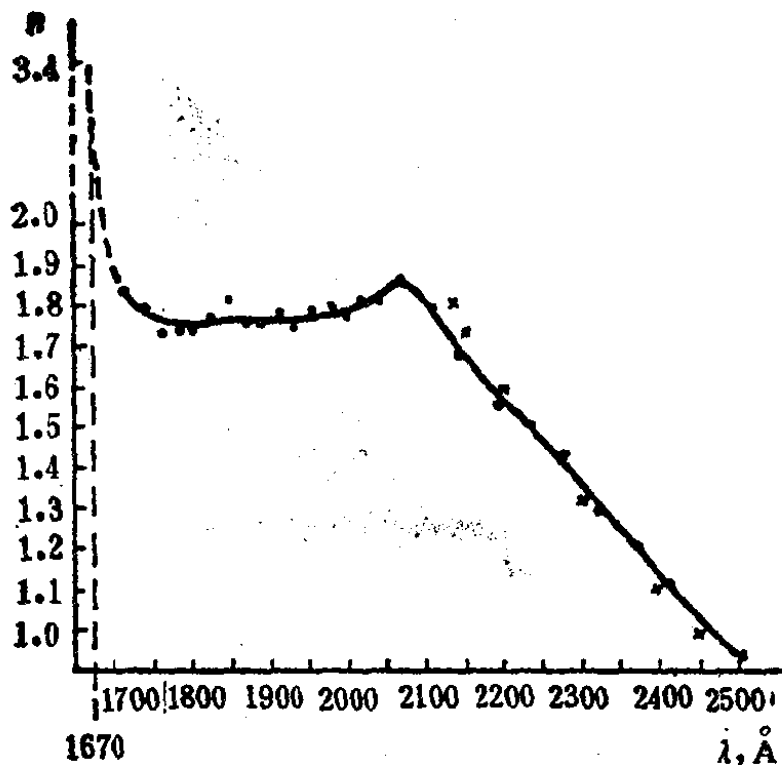


图1 氢灯的光谱能量分布；×贡赛尔维斯(Gonsalves)的数据(10)，·格拉达斯卡克和希赖德的数据。

分子氢不显示特征分子带光谱，因为分子氢振动能级的间距可与转动能级的间距相比拟。

在完全不同的条件下，明显得到单一态和三重态的最佳激发。因此，放电管中气压和电流的变化不会影响连续光谱和线光谱各自的能量分布(8)，事实上只能改变两种光谱之间的能量分布。所以，这些光谱只能分别作为标准光源，即2500和1700 Å之间的连续谱，1670和1100 Å之间的线光谱*。

许多作者在忽略单色仪透射的情况下测量氢线光谱的能量分布(6a, 21-23)；格拉达斯卡克和希赖德(8)在考虑单色

* 低于1100 Å，分子氢的吸收使能量分布改变。