

LASER CHEMISTRY

马兴孝 孔繁敖 编著 中国科学技术大学出版社

激光化学

18



激 光 化 学

马兴孝 孔繁敖 编著

中国科学技术大学出版社

1990·合肥

激 光 化 学

马兴孝 孔繁教 编著

※

责任编辑：杜凤兰 封面设计：王瑞荣

※

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

※

开本：850×1168/32 印张：10.25 字数：264千

1990年9月第1版 1990年9月第1次印刷

印数：1—4000册

ISBN 7-312-00186-6/O·73 定价：2.50元

内 容 简 介

扼要介绍激光在化学(特别是光化学和化学反应动力学)中的应用,大致反映了近代激光化学研究的进展情况.此外还介绍了碰撞传能知识以及某些实验方法.

本书可作为化学和物理专业的本科生、研究生教材,也可供有关专业的科技工作者参考.

GFS2/25

前言

激光技术主要在两方面促进了当代的化学研究：其一，在研究方法、内容和规模上，激光光源的引入使传统的光化学面貌焕然一新。其二，激光能以其高强、单色、调频、偏振和脉冲等特性，使物质的结构分析更加灵敏、精确，把化学动力学研究深入到分子的基元反应层次上。所谓激光化学的涵意，就是指上述难以区分的两个方面。

作为一个学科交叉的前沿研究领域，激光化学既是当今物理化学的一个生长点，又是现代化学物理学的一支生力军。激光化学又和相邻的新兴学科分支同时发展，互相促进，例如激光光谱学，分子反应动力学，团簇分子化学等。

激光化学始于 70 年代初期，目前正处于蓬勃发展的时期，至今已获多方面的长足进展，开辟了若干新的研究方向。例如红外和紫外多光子激发的发现，红外光化学和紫外、远紫外光化学的展开，微秒、纳秒、皮秒乃至飞秒级快速化学反应的实时探测，光解碎片的空间取向和各种能量分布的测定，态-态反应的实现和各种反应通道的测量。各种能量转移过程的监测，Van der Waals 分子和团簇分子研究的开拓，分子与表面相互作用的监测等等。另一方面，一些具有重大实用价值的课题也直接或间接地运用了激光化学的研究成果，例如激光分离同位素，化学激光武器、臭氧层的保护和大气污染的防治，燃烧过程和化学气相沉淀过程的诊断，等等。可以说，在激光化学领域中，人们已经积累了丰富的研究成果，因此，我们可以对这一领域作较为全面的介绍了。

为了使读者能了解激光化学必备的基础知识以及这一领域的研究概貌，我们在过去 10 年中为中国科学技术大学研究生开设

的《激光化学》课所写讲义的基础上编撰此书。全书共五章。前两章由马兴孝编写，后三章由孔繁敖编写。由于讲义撰写较早而本学科发展之迅速，深有不及追踪和挂一漏万之感。不当之处在所难免。希望读者能不吝指正。在编写的过程中，曾得到许多同事们的帮助，尤其是朱梦霞同志和杨瑱同志做了许多事情，谨表衷心地谢意。

马兴孝 孔繁敖

1990年1月于合肥

目 次

前言	(i)
第一章 辐射与激光	(1)
1.1 概述	(1)
1 辐射场的迭加	(1)
2 辐射能量密度和辐射强度	(8)
1.2 物质对辐射的发射和吸收	(13)
1 发射和吸收	(13)
2 谱线	(17)
3 Einstein 理论	(21)
4 线性吸收、饱和吸收和负吸收	(23)
5 动力学过程的光学探测	(29)
1.3 光学放大器和振荡器	(36)
1 光学放大器	(36)
2 再生式谐振放大器	(38)
3 光学振荡器	(43)
4 光学谐振腔	(48)
1.4 Gauss 光束及其变换	(56)
1 Gauss 光束	(56)
2 光学系统的变换矩阵	(58)
3 ABCD 定律及其应用	(69)
1.5 激光技术	(74)
1 模式选择	(75)
2 选频及频率转换	(76)
3 调 Q 和锁模	(81)

4 分子的非线性光学激发·····	(83)
第二章 分子碰撞中的能量转移 ·····	(86)
2.1 概述 I ·····	(87)
1 能量转移现象·····	(87)
2 能量交换反应·····	(89)
3 碰撞中能量转移几率的数量级·····	(93)
2.2 概述 II ·····	(94)
1 弛渐原理·····	(94)
2 共振转移原理·····	(95)
3 细致平衡原理·····	(97)
4 一些法则·····	(100)
5 非弹性散射·····	(101)
2.3 平动和转动弛豫·····	(107)
1 平动弛豫·····	(107)
2 转动弛豫·····	(109)
2.4 振动能量转移 I ·····	(114)
1 振动弛豫的半经典处理·····	(114)
2 SSH 理论·····	(126)
2.5 振动能量转移 II ·····	(134)
1 数据和规律·····	(134)
2 速率方程·····	(153)
2.6 其它类型的能量转移·····	(160)
1 与电子态相关的能量转移 ·····	(160)
2 电子对原子, 分子的碰撞激发 ·····	(166)
第三章 振动态激光化学 ·····	(176)
3.1 振动激发态反应·····	(176)
1 简史·····	(176)
2 激励方式·····	(177)
3.2 低振动态激光化学·····	(178)

1 振动激发态化学反应·····	(178)
2 激光化学反应动力学·····	(182)
3.3 Van der Waals 分子的红外光化学·····	(184)
3.4 红外化学激光·····	(187)
3.5 高振动态及其吸收光谱·····	(189)
1 分子的高振动态·····	(189)
2 高振动态的吸收光谱·····	(193)
3.6 红外多光子离解及其机理·····	(198)
3.7 多光子离解的动力学·····	(205)
1 多光子吸收 (MPA) 的动力学·····	(205)
2 单分子反应速度理论·····	(208)
3 离解的动力学·····	(211)
4 离解分数·····	(214)
3.8 多光子异构化·····	(215)
3.9 碰撞对高振动态分子的影响·····	(218)
1 V-V 能量转移·····	(218)
2 V-T 能量转移·····	(219)
3 红外敏化·····	(221)
第四章 电子态激光化学 ·····	(227)
4.1 特定电子态的制备·····	(227)
1 光激励或光解·····	(228)
2 电子碰撞·····	(229)
3 放电·····	(230)
4 化学反应·····	(230)
4.2 电子态反应的若干原理·····	(230)
1 热化学原理·····	(230)
2 轨道绝热相关原理·····	(232)
3 自旋相关规则·····	(235)
4 前沿轨道的重叠原理·····	(237)

4.3	光解·····	(239)
1	光解的类型·····	(240)
2	光解的光源·····	(244)
3	光解碎片的质量分布·····	(245)
4	光解产物的能量分布·····	(246)
5	光解碎片的角度分布·····	(250)
4.4	光解的形式动力学 (Kinetics) ·····	(251)
1	电子预离解·····	(251)
2	振动预离解·····	(255)
4.5	光解动力学·····	(259)
1	各种光解通道的截面·····	(260)
2	简化的模型·····	(264)
4.6	多光子激发和光解·····	(266)
1	多光子激发·····	(266)
2	多光子激发的动力学·····	(268)
3	二光子激光诱导荧光·····	(270)
4.7	光电离·····	(274)
1	光离子光谱·····	(275)
2	多光子电离-光离子光谱 ·····	(276)
3	光电子光谱·····	(283)
4	多光子电离-光电子光谱 ·····	(285)
第五章	激光化学的实验方法 ·····	(290)
5.1	实现态-态反应的条件 ·····	(290)
1	低气压·····	(291)
2	超声射流·····	(291)
3	分子束·····	(292)
4	分离基质·····	(293)
5	大气压下的气相反应·····	(293)
6	高压气体和凝聚相·····	(294)

5.2	吸收光谱·····	(291)
1	内腔式染料激光·····	(296)
2	激光诱导荧光光谱·····	(297)
3	光声光谱·····	(301)
5.3	发射光谱·····	(301)
1	激光光解碎片发光·····	(303)
2	化学发光光谱·····	(308)
3	化学激光·····	(312)
5.4	光电离质谱·····	(313)
1	四极质谱·····	(313)
2	飞行时间质谱·····	(313)
3	光离子-光电子符合谱·····	(314)

第一章 辐射与激光

本章将对辐射、辐射与物质的相互作用等方面的一些问题作简单的回顾，其目的主要是为理解激光物理和激光化学过程作一个导引。此外，为了激光化学工作的需要，也对光束变换和某些激光技术作了介绍。

1.1 概 述

辐射就是电磁波，电磁波的基本性质之一是可叠加性——这也是任何波动现象所具有的特性。根据波场的叠加原理，一个复杂的波可以视为若干简单波（如单色平面波）的合成。这样，就为辐射场的描述带来了极大的方便。本节将首先叙述辐射场的迭加，并讨论由此而引伸出的两个问题：相干性和辐射的频率分布。在激光光化学领域内的许多场合，我们对相干性没有兴趣，更关心的是辐射场的能量。本节第二部分将对此展开讨论，给出辐射能量密度和辐射强度的各种定义。

在经典光化学中，“光”这个词主要指可见区和紫外区的辐射，而在激光光化学中，“光”这个词则延伸到从远红外、红外、可见、紫外直到真空紫外的整个区域。这是因为，作为光化学的引发光源，后者比前者复盖的波长范围要广泛得多。

1. 辐射场的迭加

设电磁波的波场由电场强度 E 和磁场强度 H 描写，则辐射场的叠加表示为

$$\mathbf{E}_3 = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{H}_3 = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2. \quad (1.2)$$

式中右下标分别表示波场 1, 波场 2 和波场 3. 上述公式表示, 由波场 1 和波场 2 合成的波场 3, 其相应的电场和磁场强度 $\mathbf{E}_3$, $\mathbf{H}_3$ 应是场量 1 和 2 的线性叠加. 以此类推, 对于许多波场的合成, 有*

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{E}_i. \quad (1.3)$$

如果右方的场量是按其参数 (如频率) 连续分布, (1.3) 式可写为

$$\mathbf{E} = \int d\mathbf{E}. \quad (1.4)$$

(1) 相干性. 设有两个偏振相同 (场矢量方向一致), 频率 ν 相同的单色平面波, 其相应的电场强度分别为

$$E_1 = E_{10} e^{i(2\pi\nu t + \Phi_1)}, \quad (1.5)$$

$$E_2 = E_{20} e^{i(2\pi\nu t + \Phi_2)}. \quad (1.6)$$

式中 E_{10} , E_{20} 为实振幅, Φ_1 , Φ_2 为位相. 按叠加原理, 由这两个波叠加所得波场的电场强度

$$E = E_{10} e^{i(2\pi\nu t + \Phi_1)} + E_{20} e^{i(2\pi\nu t + \Phi_2)}, \quad (1.7)$$

于是

$$|E|^2 = E_{10}^2 + E_{20}^2 + 2E_{10}E_{20}\cos(\Phi_2 - \Phi_1). \quad (1.8)$$

由于辐射场的能量密度 u (见本节 2) 与 $|E|^2$ 成比例, 故 (1.8) 式表示

$$u = u_1 + u_2 + 2\sqrt{u_1 u_2} \cos(\Phi_2 - \Phi_1), \quad (1.9)$$

式中 u_1 , u_2 分别为平面波 1, 平面波 2 的能量密度. 由 (1.9) 可知, 一般情况下 $u \neq u_1 + u_2$, 合成辐射场的能量密度 u 可以超

* 为简便起见, 以下我们只写出相应于电场的式子. 对于磁场强度有完全类似的公式.

过 $(u_1 + u_2)$ ，并在 $\Phi_2 - \Phi_1 = 2n\pi$ (n 为整数) 时达到极大，也可以小于 $(u_1 + u_2)$ ，并在 $\Phi_2 - \Phi_1 = (2n + 1)\pi$ 时达到极小。特别，当 $u_1 = u_2$ 时，将有 $u_{\max} = 4u$ ，和 $u_{\min} = 0$ 。上述现象称为相干。

位相差 $\Phi_2 - \Phi_1$ 的具体计算，视辐射的传播情况而定。下面分别就典型的杨氏干涉实验进行讨论。

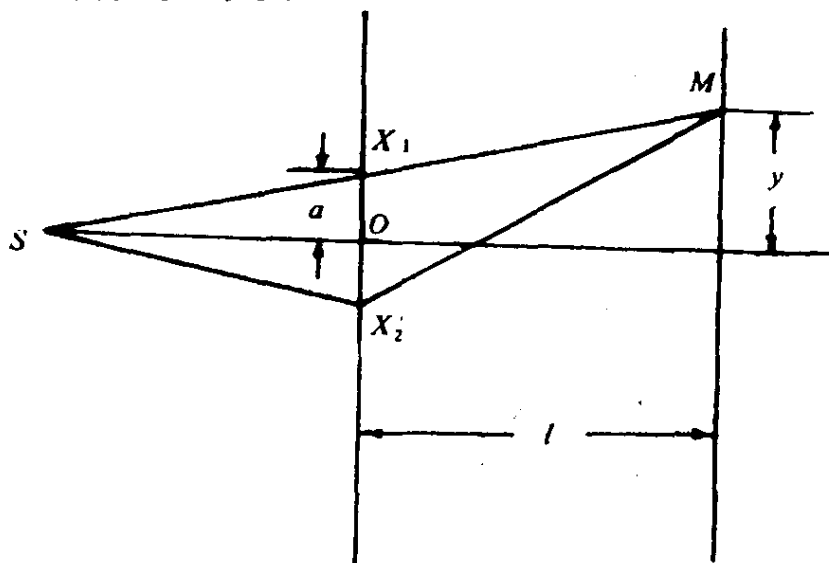


图 1.1 干涉实验

在图 1.1 中，由点光源 S 发出的光线分别经狭缝 X_1 和 X_2 后，在 M 点产生干涉。设 $OX_1 = OX_2 = a$ 。因为 S 至 X_1 和 S 至 X_2 的路程是相等的，故两束光线路程之差

$$\begin{aligned} \Delta s &= X_2M - X_1M \\ &= \sqrt{l^2 + (y + a)^2} - \sqrt{l^2 + (y - a)^2}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

通常 $l \gg (a, y)$ ，故

$$\Delta s = 2ay/l. \quad (1.11)$$

光线走完这段程差所需的时间为 $\Delta s/c$ (c 为光速)，于是相差 $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$ 等于

$$\Delta\Phi = 2\pi\nu\Delta s/c, \quad (1.12)$$

将 (1.11) 代入，得

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi\nu ay}{lc}. \quad (1.13)$$

当 $\Delta\Phi$ 为 π 的偶数倍时，光强最大，而当 $\Delta\Phi$ 为 π 的奇数倍时，光强最小。因此，随着 ν 从零逐渐增加（或减少），光强将交替地从强到弱又由弱到强，从而构成所谓干涉条纹。以上的讨论是对严格的单色点光源进行的。实际上辐射不可能是严格单色的，光源也不可能是一个点。下面进一步讨论非单色及非点光源对干涉的影响，以便使我们的研究更接近实际。

(a) 对非单色的考虑。我们先讨论从同一点发出的频率分别为 ν 及 ν' 的两个单色波在同一点 M 产生的干涉*（图 1.1）。按照 (1.12) 式，频率为 ν 的波经狭缝 X_1 和 X_2 ，在 M 点产生的相差为

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi\nu\Delta s}{c},$$

而频率为 ν' 的波的相应相差为

$$\Delta\Phi' = \frac{2\pi\nu'\Delta s}{c},$$

欲使此两种频率成分的波分别产生的干涉条纹基本相同（也就是说，不使前者强度为极大处而后者恰好为极小），其必要条件是两个相差之差不超过 π ，即

$$|\Delta\Phi' - \Delta\Phi| = \frac{2\pi|\nu' - \nu|\Delta s}{c} < \pi,$$

或

$$|\nu' - \nu| < \frac{c}{2\Delta s}. \quad (1.14)$$

(1.14) 式表明：不同频率成分的波产生可观察干涉条纹必须受到一个限制：程差 (Δs) 越大，频率相差应越小；或者说，对两个有一定的频率差的波只是在一定的程差之内才能观察到干涉条纹。按 (1.14) 一束中心频率为 ν ，频宽为 $\delta\nu$ 的辐射，在干

* 这里指各单色波自身产生的干涉。不同频率成分之间产生的“瞬态相干”不在讨论之列。详情请参考[1]。

涉实验中，能够观察到干涉条纹的条件为

$$\left(\nu + \frac{\delta\nu}{2}\right) - \nu < \frac{c}{2\Delta s},$$

或
$$\delta\nu < \frac{c}{\Delta s}. \quad (1.15)$$

考虑到 $\tau = \frac{\Delta s}{c}$ 为辐射经过程差 Δs 所需的传播时间， (1.15)

又可写为

$$\delta\nu \frac{\Delta s}{c} = \delta\nu \tau < 1 \quad (1.16)$$

满足条件 (1.16) 的最大 $\Delta s = \tau c$ 称的该频宽为 $\delta\nu$ 的非单色辐射的相干长度，相应的 τ 称为相干时间。显然，对于严格的单色辐射， $\delta\nu \rightarrow 0$ ，因而相干长度或相干时间趋于无穷。但实际上频率为零是不可能的。

(b) 面光源的考虑。以上分析了辐射非单色性对干涉实验带来的影响（这问题常被称为时间相干性），下面进一步讨论光源具有有限面积时对干涉实验所产生的后果（此问题常被称为空间相干性）。

试讨论由光源上两点 S ， S' 发出的频率相同的辐射在 M 点所产生的干涉（如图 1.2 所示）为简单起见，设 S 处于中心位置， S' 在 S 上方距离为 d 的地方。

考虑到由两狭缝至 M 点的程差对 S 和 S' 发出的辐射来说是相等的，所以为了比较它们各自的相差，只需要考虑在到达狭缝之前的情形就够了。对于

由于对称性，在狭缝前附加程差为零，对于 S' 这一附加程

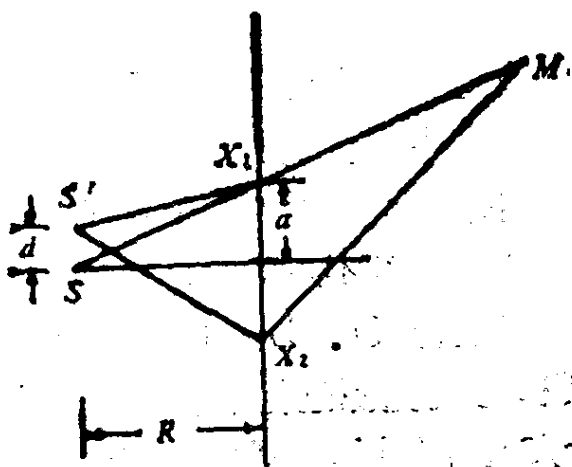


图 1.2 面光源的干涉示意

差为 $S'X_2 - S'X_1$ ，因此 S' 与 S 发出的辐射分别在 M 点产生的相差之差为

$$\begin{aligned}\Delta\Phi' - \Delta\Phi &= \frac{2\pi\nu}{c} (S'X_2 - S'X_1) \\ &= \frac{2\pi\nu}{c} [\sqrt{R^2 + (a+d)^2} - \sqrt{R^2 + (a-d)^2}], \quad (1.17)\end{aligned}$$

在 $R \gg a, d$ 的情况下（通常如此）

$$\Delta\Phi' - \Delta\Phi \approx \frac{4\pi\nu ad}{Rc} = \frac{4\pi ad}{R\lambda}, \quad (1.18)$$

对最后的等式，我们用了 $\nu\lambda = c$ ， λ 为波长。和前面的讨论一样，为了得到基本相同的干涉条纹，必须使 (1.18) 式左方不超过 π 。于是可观察到干涉条纹的必要条件是

$$\frac{4ad}{R\lambda} < 1, \quad (1.19)$$

现在来讨论一个线度为 $2d$ 的面光源，其面积 $A_s \sim (2d)^2$ ，与此相应，在距离 R 处有一个面积 $A_c \sim (2a)^2$ ，若狭缝处在面积 A_c 之内，则光源上各点发出的辐射所产生的干涉条纹基本上一致。按照 (1.19) 式 A_s 和 A_c 的关系

$$\frac{A_s A_c}{R^2 \lambda^2} < 1, \quad (1.20)$$

这就是对发出相同频率辐射的面光源得以观察到干涉条纹的条件。其中 A_c 称为相干面积。面光源尺寸越小，在相同距离 R 处的相干面积越大。对于点光源， $A_s \rightarrow 0$ ，因而 $A_c \rightarrow \infty$ 。但实际上 $A_s \rightarrow 0$ 是不可能的。

联合 (1.16) 和 (1.20) 我们判定，对于一个频宽 $\delta\nu$ ，面积 A_s 的光源进行干涉实验的限制是，其纵向相干长度不超过 $c/\delta\nu$ ，同时其（横向）相干面积不超过 $R^2 \lambda^2 / A_s$ 。原则上，我们似乎可以通过滤光的办法降低辐射的频宽，从而增加相干长度；同时也可以带小孔的光栏来减小光源的有效面积或者远离光源