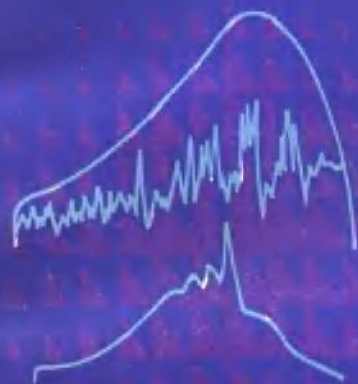




朱贵云 杨景和 编著

# 激光光谱分析法

科学出版社

JY1/204/09

# 激光光谱分析法

朱贵云 杨景和 编著

科学出版社

1982

## 内 容 简 介

激光是六十年代出现的一门尖端科学和新兴技术,近年来发展十分迅速。激光光谱分析在测定原子、分子的基本物理量和它们的精细结构,检测极低浓度的物质,监测环境污染物以及在研究化学动力学、快速反应、大气化学和分子生物学等方面都有十分重要的应用。

本书共分八章,前两章介绍激光的基本原理和激光器的基本知识。后六章叙述激光吸收光谱分析法、激光荧光光谱分析法、激光拉曼光谱分析法、激光光声光谱分析法、激光雷达技术和激光微区光谱分析法的基本原理、仪器装置、分析特点及其应用。书中列出参考文献 200 多条。

本书可供有关的科学研究人员,光谱分析工作者和大专院校有关专业师生参考。

## 激 光 光 谱 分 析 法

朱贵云 杨景和 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1982 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1982 年 8 月第一次印刷 印张: 6 7/8

印数: 0001—6,350 字数: 154,000

统一书号: 13031·1971

本社书号: 2677·13—4

定价: 1.10 元

## 前 言

激光光谱分析是六十年代发展起来的一种崭新的分析方法,它是近代分析化学重要的组成部分之一.它所显示的特点和目前已经达到的水平,都是十分惊人的.我们在初步实践和比较全面地阅读国内外资料的基础上写成本书,谨向我国的分析化学工作者介绍激光光谱分析的基本原理和应用及其在国内外的的发展状况,为我国的四个现代化建设贡献菲薄的力量.

由于我们水平有限,从事这方面工作的时间不长,书中缺点、错误在所难免,敬请读者批评指正.

本书初稿承武汉大学曾云鹗教授、邓延焯同志和山东大学邓从豪教授、谭忠恪同志细心审阅并提出宝贵意见,对此我们谨表示衷心的感谢.

# 目 录

|                            |    |
|----------------------------|----|
| <b>第一章 激光和激光光谱分析</b> ..... | 1  |
| 第一节 激光的产生.....             | 2  |
| 第二节 激光的特性.....             | 10 |
| 第三节 激光光谱分析法的特点.....        | 14 |
| 参考文献.....                  | 16 |
| <b>第二章 激光器</b> .....       | 17 |
| 第一节 激光器的种类.....            | 17 |
| 第二节 气体激光器.....             | 22 |
| 第三节 固体激光器.....             | 24 |
| 第四节 可调谐激光器.....            | 25 |
| 一、半导体激光器 .....             | 28 |
| 二、光参量振荡器 .....             | 28 |
| 三、染料激光器 .....              | 29 |
| 一般参考文献.....                | 40 |
| <b>第三章 激光吸收光谱分析法</b> ..... | 41 |
| 第一节 概述.....                | 41 |
| 第二节 激光吸收光谱分析的基本装置.....     | 48 |
| 第三节 内腔吸收法.....             | 53 |
| 第四节 应用.....                | 61 |
| 一、在原子吸收光谱分析中的应用 .....      | 62 |
| 二、在紫外-可见吸收光谱中的应用 .....     | 65 |
| 三、在红外吸收光谱中的应用 .....        | 68 |
| 四、瞬时样品的测定 .....            | 70 |
| 参考文献.....                  | 71 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| <b>第四章 激光荧光光谱分析法</b> .....        | 73  |
| 第一节 激光原子荧光光谱分析法.....              | 73  |
| 一、概述 .....                        | 73  |
| 二、激光原子荧光光谱分析的装置 .....             | 77  |
| 三、原子荧光光谱的饱和效应和激光原子荧光光谱分析的特点 ..... | 78  |
| 四、激光原子荧光法的灵敏度及其影响因素 .....         | 83  |
| 五、激光原子荧光的分析方法及其应用 .....           | 86  |
| 第二节 激光分子荧光光谱分析法.....              | 91  |
| 一、紫外-可见区的分子荧光光谱分析 .....           | 93  |
| 二、红外荧光光谱分析法 .....                 | 99  |
| 参考文献.....                         | 109 |
| <b>第五章 激光拉曼光谱分析法</b> .....        | 111 |
| 第一节 概述.....                       | 111 |
| 第二节 拉曼光谱的基本原理.....                | 114 |
| 一、拉曼散射 .....                      | 114 |
| 二、拉曼光谱和红外光谱选择定则的区别 .....          | 115 |
| 三、退偏比 .....                       | 119 |
| 第三节 激光拉曼光谱分析的实验装置.....            | 121 |
| 第四节 样品处理及其旋转技术.....               | 124 |
| 第五节 荧光干扰及其消除方法.....               | 128 |
| 第六节 激光共振拉曼光谱法和相干反斯托克斯拉曼光谱法.....   | 130 |
| 一、共振拉曼光谱法 .....                   | 130 |
| 二、相干反斯托克斯拉曼光谱法 .....              | 131 |
| 第七节 激光拉曼光谱法在分析化学中的应用.....         | 133 |
| 一、在物质的定性和结构分析中的应用 .....           | 133 |
| 二、激光拉曼光谱的定量分析 .....               | 148 |
| 参考文献.....                         | 152 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| <b>第六章 激光光声光谱分析法</b> .....  | 155 |
| 第一节 光声效应和光声光谱.....          | 155 |
| 第二节 光声光谱仪.....              | 158 |
| 第三节 理想情况下对光声信号强度的估算和讨论..... | 161 |
| 第四节 应用.....                 | 167 |
| 一、在气体分析中的应用 .....           | 167 |
| 二、在固体分析中的应用 .....           | 170 |
| 三、在液体分析中的应用 .....           | 176 |
| 参考文献.....                   | 176 |
| <b>第七章 激光雷达技术</b> .....     | 178 |
| 第一节 激光雷达的基本原理.....          | 178 |
| 第二节 激光雷达的仪器装置.....          | 180 |
| 第三节 散射激光雷达.....             | 182 |
| 第四节 共振萤光激光雷达.....           | 186 |
| 第五节 共振吸收激光雷达.....           | 189 |
| 参考文献.....                   | 194 |
| <b>第八章 激光微区光谱分析法</b> .....  | 196 |
| 第一节 激光微区光谱分析及其特点.....       | 196 |
| 第二节 激光微区光谱分析仪.....          | 198 |
| 第三节 定性和定量分析.....            | 203 |
| 参考文献.....                   | 211 |

## 第一章 激光和激光光谱分析

激光是近二十年来在原子物理、量子理论、光学技术和电子技术的基础上发展起来的一门尖端科学和新兴技术。

1958年, Schawlow 和 Townes 第一次提出把微波激射器原理推广到光学波段。1960年 Maiman 制成了世界第一台红宝石固体激光器。它的出现立即引起了世界各国的重视。此后,陆续研制出了各种类型的激光器。1966年染料激光器研制成功,1967年实现了染料激光器波长的连续调谐,使激光技术又获得了重大的突破。连同以后又研制成功的其它可调谐激光器,使激光波长从紫外波段到红外波段可连续调谐。目前激光器无论在数量上还是在质量上,都达到了相当高的水平,并已进入了更高级的发展阶段。

我国对激光的研究十分重视,早在六十年代初就已研制成功了红宝石激光器、氦氖激光器、调Q激光器和砷化镓半导体激光器。近年来,在激光的研究和应用方面都获得了可喜的成果。

由于激光具有十分优异的特性,它在工业、农业、医学、军事和科学技术等各个领域都得到了广泛的应用。特别是在探索微观世界方面,激光光谱学为我们展示了崭新的前景。随着激光的出现,也产生了许多新的科学分支和技术学科。因而激光对于近代科学技术的发展,对于我国实现四个现代化必将发挥其应有的作用。



## 第一节 激光的产生

激光与普通光源有什么不同？它为什么会具有十分优异的特性？它又是怎样产生的？为了回答这些问题，就必须简要地说明一下原子发光的不同机制，然后再叙述激光形成的过程和产生激光所必需的条件。

### 一、原子的能级

电灯、日光灯、高压脉冲氙灯和激光器都能发光。这些发光现象都与光源内部原子的运动状态有着密切的关系。原子的运动状态改变了，原子内部的能量就会有相应的变化。因此，许多物质的发光现象，往往是与原子（或者离子，分子）的内能变化联系在一起的。这样就要对原子的能级结构有一个大概的了解，并以此作为我们研究发光现象的基础。

必须强调指出的是，原子内能的变化是不连续的，因为原子所允许具有的能量的数值是一些不连续的量，它们是一

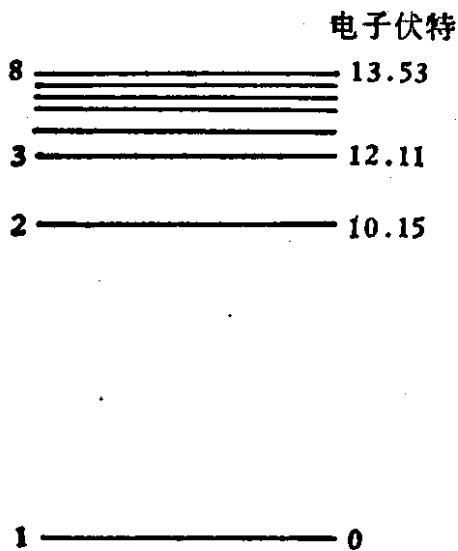


图 1-1 氢原子的能级

级一级地分开的。这是一切微观粒子所共有的属性。通常把分裂成一级一级的原子的能量数值称为原子的能级。氢原子的能级分裂情况如图 1-1 所示。图中氢原子最低的能级 1 称为基态（或基能级），其余的能级 2, 3 等都称为激发态（或高能级）。在图中基态的能量值记为“0”，这并不是说处于基态的原子内能为 0，而是说由

于电子运动状况的变化所引起的原子内能的变化，是从这里算起的。

上面说到的原子的许多能级，是指这个原子可能具有的能量数值。在某一瞬间，一个原子当然只能处于某一能量状态。那么由大量原子组成的系统中，这些原子在不同能级间的分布情况是怎样的呢？

设在能级  $E_1$  和  $E_2$  上的原子数分别为  $N_1$  和  $N_2$ ，在绝对温度为  $T$  的热平衡条件下，原子在不同能级的分布可由玻尔兹曼分布来决定：

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/KT}$$

式中， $K$  为玻尔兹曼常数： $1.38 \times 10^{-16}$  尔格/度。

上式用图象表示见图 1-2。从图 1-2 可见，低能级  $E_1$  上的原子数  $N_1$  比高能级

$E_2$  上的原子数  $N_2$  大。即处于高能级的原子数比处于低能级的原子数少。而且，激发态愈高，处于该激发态能级上的原子数目就愈少，激发态愈低，处于该激发态能级上的原子数目愈多，基态上的原子数最多。这种分布状态是

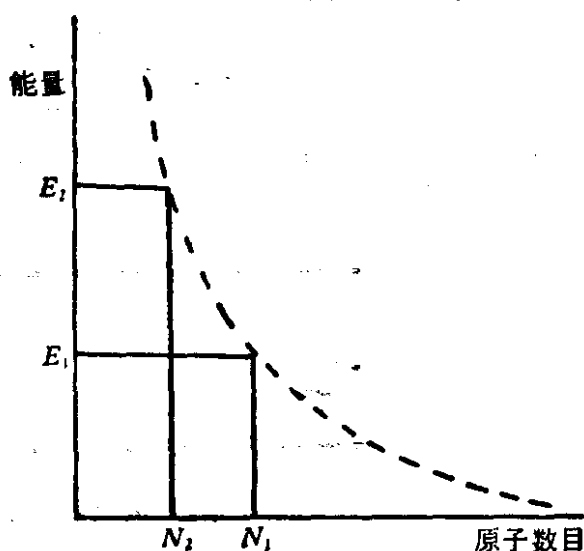


图 1-2 原子数目按能级的分布

原子在能级上的正常分布。例如在红宝石晶体中，在室温 ( $300^\circ\text{K}$ ) 下，处于基态的铬离子数为激发态离子数的  $10^{30}$  倍。因此可以说，在室温下，红宝石中铬离子都处于基态。即使在  $3000^\circ\text{K}$  的高温下，基态铬离子数也要比激发态多一千倍。

## 二、光的吸收、自发辐射和受激辐射

原子(离子和分子)总是力图使自己的能量状态处于最低值,基态的能量最低,所以它处于基态最稳定。如果一个外来光子,其能量  $h\nu$  正好等于  $E_2 - E_1$  时,当它照射到能量为  $E_1$  状态的原子上,则此原子就会吸收光子的能量使自己处于  $E_2$  的激发态。这种情况通常叫做光的共振吸收,简称光吸收(图 1-3)。

原子被激发到较高能级  $E_2$  上后,并不稳定,它必然还要跃迁到较低的能级上去。这种完全没有受到外界的作用,仅由其本身运动所导致的向低能级的跃迁称为自发跃迁。伴随这种跃迁的光辐射称为自发辐射。辐射出来的光子的频率  $\nu$  由发生跃迁的两个能级间的能量差来决定。例如从能级  $E_2$  向能级  $E_1$  跃迁所辐射出来的光子频率为

$$\nu_{21} = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

这种自发辐射跃迁完全是随机发生的、与外界条件无关

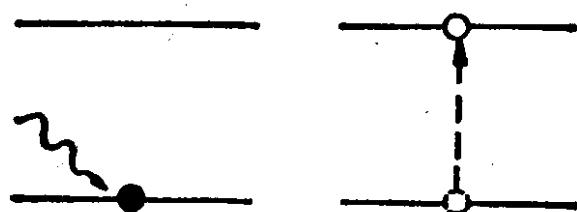


图 1-3 光的吸收

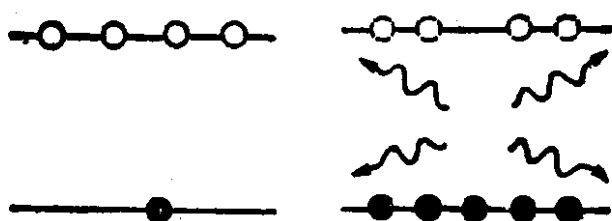


图 1-4 自发辐射跃迁

的统计现象。这种过程是无法控制的。日常所接触到的各种普通光源,如电灯、日光灯、高压汞灯、氙灯等等发出来的光,都是由自发辐射跃迁而产生的。在一个由大量原子组成的系统中,由于许多原子都各自独立地、彼此无关地进行自发辐射,所以发出的光方向既不一致,初相位也不同。因此,普通光源发出的光是向四面八方发射的,相干性也很差(图1-4)。

导致原子从高能级向低能级跃迁的另一个原因是外来光子的带动。如果一个具有  $h\nu_{21}$  能量光子照射到已经处于  $E_2$  激发态的原子上,它就会诱使原子从高能级  $E_2$  跃迁到低能级  $E_1$  上去,同时辐射出一个光子。这种辐射称为受激辐射(图1-5)。

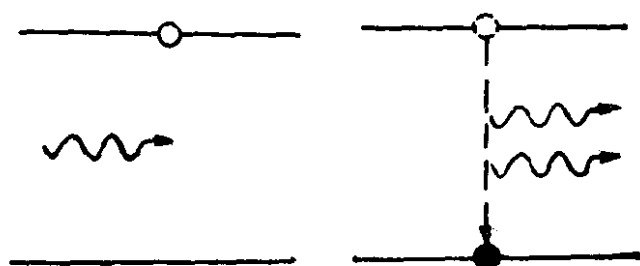


图 1-5 受激辐射跃迁

由受激辐射跃迁所产生的光子与外来光子有着完全相同的特征,它们的频率是一致的;它们的位相是一致的(甚至偏振方向也是一致的);它们的传播方向也是一致的。这种受激辐射的发光机制有两个明显的特点:一是原子系统中各发光中心是相互关联的,二是发生一次受激辐射,光子数目就增加一倍,这就

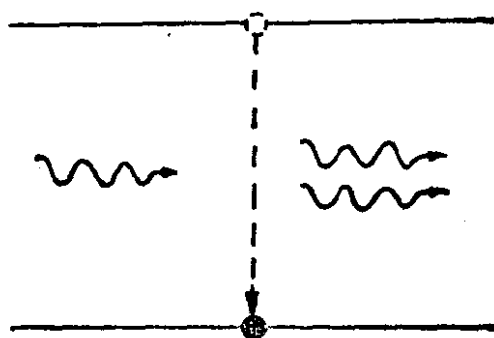


图 1-6 受激放大

是所谓受激放大(图 1-6)。这两个特点是和自发辐射有根本区别的。而通过受激辐射引起光的放大是激光最基本的概念之一。

假如,受激辐射后的光子不是逐渐减少,而是在原子系统中(或者说在介质中)不断增多,致使受激辐射大大超过同时发生着的自发辐射。这时候,原子系统中各发光中心相互关联的那种发光机制——受激辐射就取得了支配地位,这就为激光的形成提供了最重要的条件。所以说受激辐射是形成激光的重要基础。

显然,外来光子是引起受激辐射跃迁的条件,它还必须通过原子内部的性质才能起作用。例如,只有当外来的光子频率和原子的相应能级相当时,才能发生受激辐射,而且受激辐射的几率也与原子的能级寿命有关。

原子激发到高能级后会很快地自发地跃迁到低能级,它们停留在高能级的平均时间,称为原子在该能级的平均寿命,简称为能级寿命,通常用符号“ $\tau$ ”来表示。原子处在高能级的时间是非常短的,一般为亿分之一秒( $10^{-8}$  秒)左右。

由于原子以及离子、分子等内部结构的特殊性,它的各个能级的平均寿命是不一样的。例如在红宝石中铬离子的能级  $E_3$  的寿命很短,只有  $10^{-9}$  秒,而能级  $E_2$  的寿命却很长,为几个毫秒。这些寿命很长的能级称为亚稳态。在氦原子、氖原子、氩离子、铬离子、钕离子、二氧化碳分子以及许多有机染料分子等等粒子中都有这种亚稳态能级。这些亚稳态能级的存在,提供了形成激光的重要条件之一。

### 三、粒子数反转分布和激光的形成

在原子系统中(或说在介质中),光的吸收和受激辐射这两个互相矛盾的过程总是同时存在的。前者使光子数目减少,而后者使光子数目增加。然而,“矛盾着的两方面中,必有

一方面是主要的，他方面是次要的”。“事物的性质，主要地是由取得支配地位的主要方面所规定的。”究竟是光吸收过程为主还是受激辐射过程为主，何者取得支配地位，这主要由原子按能量的分布状态所决定。在正常情况下，处在低能级上的原子数总是远大于处在高能级上的原子数，因此光吸收总是远大于受激辐射。如果欲使受激辐射占优势，就必须利用某种方法(例如用光束照射工作物质，或是用电能、化学能来激励，这种过程称为抽运或泵浦)使原子在能级上的正常分布情况倒转过来，即使  $N_2 > N_1$ ，这就是所谓粒子数反转分布。

粒子的反转分布是使受激辐射过程超过吸收过程的条件，也就是受激放大的条件。在这种情况下，如果有一束光子通过粒子数已经反转分布的介质时，而光子的能量又恰好等于这两个能级相对应的能量差，受激辐射就会占主导地位，使输出的光能量超过射入的光能量。即产生了受激放大。反之，如果粒子数不是反转分布，就不可能产生受激放大。

下面以红宝石为例，说明激光器的激发、跃迁以及粒子数反转的建立。当脉冲氙灯作为泵浦源照射到红宝石上时，使处于基态能级  $E_1$  上的铬离子大量激发到激发态  $E_3$  能级上去，由于  $E_3$  能级的寿命很短(即其自发跃迁的几率很大)， $E_3$  能级上的铬离子很快地以无辐射跃迁的方式落入能级  $E_2$  中，而  $E_2$  是个亚稳态，寿命很长(即其自发辐射几率很小)，因此在  $E_2$  上就可以大量积聚铬离子。当氙灯泵浦的照射光足够强时，就

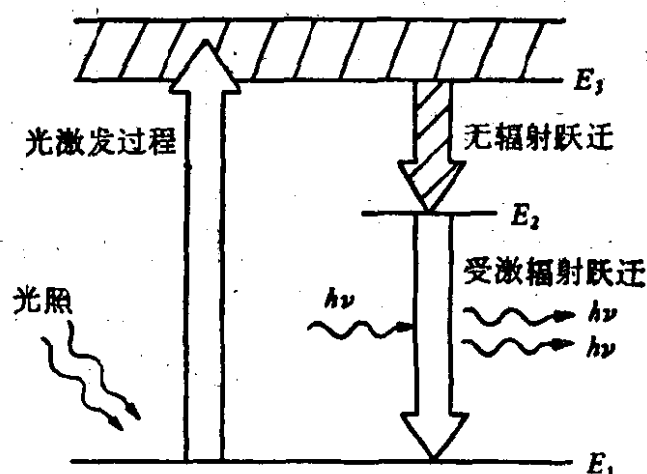


图 1-7 红宝石能级间粒子数反转的建立

可能使  $E_2$  上的铬离子数  $N_2$  超过基态的铬离子数, 这样就实现了粒子数的反转分布(图 1-7)。

我们把已处于粒子数反转分布的工作物质称为增益介质。当光通过增益介质时, 光就被放大, 并得到下列公式:

$$I = I_0 e^{GL}, \text{ 或 } I = I_0 \exp(GL)$$

式中,  $I_0$  代表初始光强度;

$I$  代表通过距离为  $L$  的增益介质后的光强度;

$G$  为光的增益系数——经过单位长度的工作物质后光增强的百分率;

$L$  为工作物质长度。

对于激光器来说, 当然增益系数越大越好。它是由工作物质的性质和泵浦源能量或功率所决定的。

从以上可以看出, 光通过增益介质后, 可以产生雪崩式的光放大作用, 即具备一定特征的光子入射后, 可以得到大量特征相同的光子的受激辐射。如果采用适当的方法和装置, 就能使受激辐射以一定方式持续下去, 就能形成一种光的受激辐射的振荡器。从这种装置中持续发射出大量特征相同的光子, 这就是激光, 而这种装置称为激光器。

一般激光器都具有三个基本的组成部分: 激励能源(或称泵浦源)、工作物质和光学谐振腔(图 1-8)。

工作物质是能够实现粒子数反转分布的增益介质。它可以是固体(晶体、半导体、钕玻璃等)、液体或气体。在工作物质的两端放上两块相互平行的反射镜, 这对反射镜就构成了光学谐振腔。这两块反射镜相对的面上镀有多层介质膜, 一块是全反射的, 反射率  $r_1 \approx 1$ , 另一块是部分反射镜, 反射率  $r_2 < 1$ 。激光就是从部分反射镜输出的。激励能源的作用是将处于低能级上的粒子抽运到高能级上去, 使工作物质的原

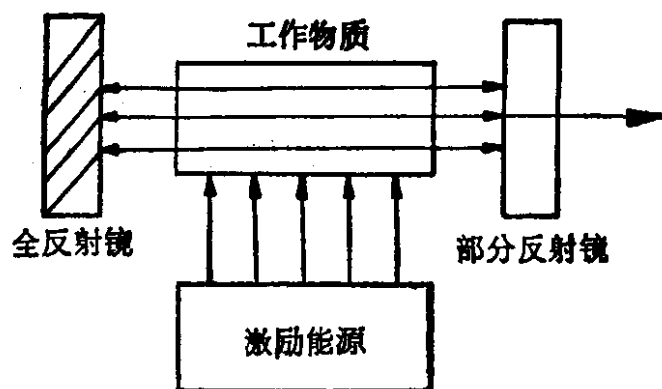


图 1-8 激光器示意图

子实现粒子数反转分布。激励能源的种类很多,有光能(闪光灯、氮分子激光器等)、电能、化学能、热能、电子束等等。

谐振腔的两块反射镜使受激辐射的光在平行于腔轴的方向上进行反馈和振荡,从而使光反复地放大,通过部分反射镜输出激光(图 1-9)。

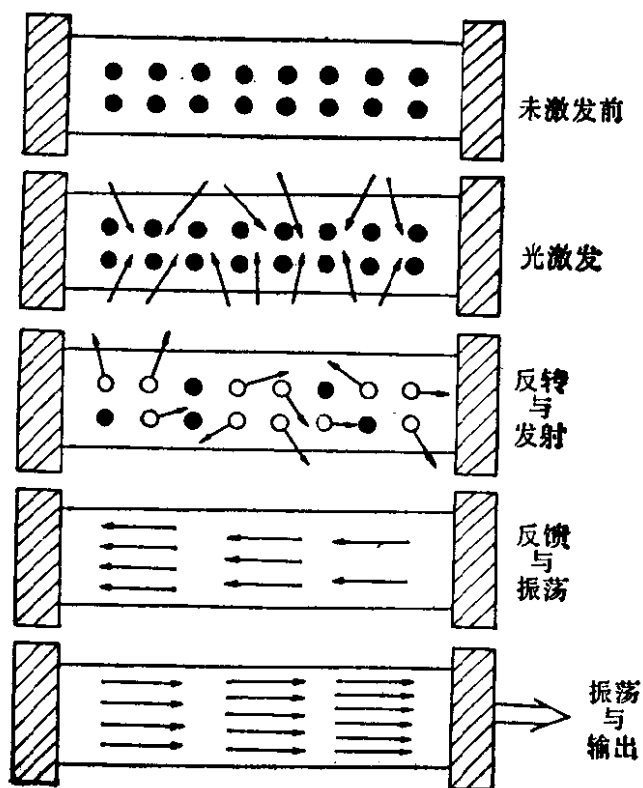


图 1-9 激光振荡及输出过程



光在谐振腔中来回反射(振荡),除了上述的放大过程外,还存在由于反射镜和其它原因而引起的光的透射、吸收和散射等损耗过程。因此,在激光器中要维持稳定的振荡,必须要使光在工作物质中来回一次所产生的增益足以补偿在这次来回过程中的种种损耗。若仅仅考虑透射的损失,可得如下关系式:

$$r_1 r_2 e^{2GL} \geq 1$$

式中,  $r_1$  表示全反射镜的反射率;

$r_2$  表示部分反射镜的反射率;

$L$  表示工作物质长度;

$G$  表示增益系数。

此式称为阈值条件。这是产生振荡也就是产生激光的必要条件。对于激光器来说,当然阈值越低越好。

从上面简单的叙述可以看到,谐振腔的作用是:

1. 通过反馈与振荡,使受激辐射大大增强,使输出激光强度大,信(受激辐射光)噪(自发辐射光)比大。
2. 受激辐射光中,只有方向平行于谐振腔光轴方向的,才能发生反馈与振荡。这样输出的激光方向性(平行于光轴)强,且能将有限的能量在空间上高度集中起来,使激光强度大。
3. 由于谐振腔腔长固定,使光的振荡受驻波条件的限制,谐振腔具有选频作用,使输出激光的光子频率相同,即输出的激光单色性好。

## 第二节 激光的特性

在我们日常生活和生产中,已经用了各种各样的灯。所有这些灯的共同性质是能够发射出光束。在光学上称它们为