

A. 科 尼 著

# 原子光谱学和 激光光谱学

科学出版社

# 原子光谱学和激光光谱学

A. 科尼 著

邱元武 韩全生 张绮香 译

11/53/03

科学出版社



1984

## 内 容 简 介

本书详细阐述近二十多年来光学物理学的进展。内容包括辐射的自发发射,受激跃迁,气体激光器和调频染料激光器的特性,以及共振荧光实验、光抽运实验和原子束磁共振实验的物理和应用。

本书可供与原子物理学有关专业的师生及激光、天体物理学和物理化学领域的科研人员参考。

A. Corney

ATOMIC & LASER SPECTROSCOPY

Oxford U. P., 1977

## 原子光谱学和激光光谱学

A. 科尼 著

邱元武 韩全生 张绮香 译

责任编辑 陈菊华

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

\*

1984年5月第一版 开本: 787×1092 1/32

1984年5月第一次印刷 印张: 19 5/8

印数: 0001—5,850 字数: 447,000

统一书号: 13031·2583

本社书号: 3549·13—3

定价: 3.00 元

## 译 者 序

六十年代激光器的问世，特别是七十年代调频激光器的蓬勃发展，使光谱学发生了重大的和深远的变革。由于激光较之常规光源的优异特性，所以用激光器做光源后，使光谱学的分辨率、灵敏度和精密度提高了几个量级，开辟了激光光谱学的新领域。所以激光光谱学是光谱学的新分支，它已经和必将在基本研究和实际应用中起巨大的推动作用。

《原子光谱学和激光光谱学》一书，虽然如作者在序中所说的那样，没有足够多地致力于解释原子的全部光谱，而是更多地致力于证明原子光谱学和激光器的技术如何应用于范围很广的原子物理学和分子物理学的问题。但是我们认为它仍不失为目前为数很少的、较系统地论述激光光谱学的基本理论的书籍之一。所以尽管激光光谱学的发展很快，但书中的许多基本原理和基本技术是长期有用的。为了适应我国激光光谱学发展的需要，我们将它译成中文，供读者参考。

本书第1—4, 12, 13章由张绮香同志译，第5—11章由韩全生同志译，第14—18章由邱元武同志译。原文中有一些文字上的错误，我们已在译文中予以改正。由于我们的水平有限，译文中肯定会有错误和不足之处，欢迎读者批评指正。

## 序

自从 A. C. G. Mitchell 和 M. W. Zemansky 的《共振辐射和受激原子》(剑桥大学出版社, 1934) 一书出版以来, 至今已有四十多年了. 在此期间已有了许多进展, 我在牛津物理高等学校 (Final Honour School of Physics at Oxford) 的教学中经常感到有论述光学物理学领域中的最近 (特别是近二十五年中) 进展的需要. 本书就是满足此需要的尝试. 本书前五章提供了对理解电磁辐射与自由原子相互作用所必须的原子物理学、电磁学和量子力学的基础. 然后在第六章、第七章和第八章中将这些概念应用于涉及辐射的自发发射过程, 而受激跃迁以及气体激光器和调频染料激光器的特性则组成第九章到第十四章的内容. 最后四章涉及共振荧光实验, 光双共振实验, 光抽运实验和原子束磁共振实验的物理和应用. 初稿刚完成时我就发现要找一个能准确地描述本书内容的书名是十分困难的. 《原子光谱学和激光光谱学》是为了表示书中材料的范围是很广的, 但是我没有足够多地致力于解释原子的全部光谱, 而是更多地致力于证明原子光谱学和激光器的技术如何应用于范围很广的原子物理学和分子物理学的问题. 在上述的意义下, 本书的书名是有些离题的. 所以在某种程度上, 本书是 H. G. Kuhn 的《原子光谱》(第二版, Longmans, 1970) 和 G. K. Woodgate 的《原子的基本结构》(McGraw-Hill, 1970) 这两本著名著作的补充.

本书是在牛津大学为三年级学生讲的原子物理学课程的基础上扩充而成的. 此时学生已完成了电磁学、原子物理学和量子力学的初级课程, 我认为这些课程对充分理解本书是

必不可少的。本书则应该为学生提供原子物理学高级课程的良好基础。然而，后面部分很多章节更适合于大学毕业生水平的工作，所以本书对那些在原子物理学、激光、天体物理学和物理化学领域中从事研究工作的科研人员也是有价值的。因为本书主要是为实验工作者写的，所以我并不试图发展原子和辐射相互作用的严格理论，但是尽可能地采用经典的或半经典的计算。这样做的优点是简单，而且往往能更深刻地了解所讨论问题的物理本质。对于那些希望掌握更严格理论的学生，我大力推荐 R. Loudon 的《光的量子理论》一书 (Clarendon 出版, 牛津, 1973)。

全书公式都是以国际单位制给出的，爱用 c.g.s. 制的读者在大多数情形下可以将因子  $(1/4\pi\epsilon_0)$  或因子  $(\mu_0/4\pi)$  从本书的表达式中除去而变换过来。本书各章后面的问题是为了使读者对有关量的数值有一个量级的概念，以及说明和扩充正文中讨论的课题而设的，所以它们也组成本书的重要部分。各章最后的文献目录只包括那些我认为对于所讨论的特定课题是最重要的论文。然而，这些参考文献以及所推荐的进一步读物，应能使学生容易地掌握大多数领域中的最新文献。

尽管本书已很冗长，但仍不得不略去了一些重要课题，这些课题包括光致离解、光电离和自由-自由跃迁。或许更重要的是未能包括光的非共振散射、气体的折射率和原子蒸气的非线性极化率的讨论。与此相似，虽然简短地提及了张量算符，但是感到用不可约张量算符全面地讨论一般的辐射过程和特殊的共振实验超出了本书的水平。

多年来，我与 Clarendon 实验室中我的同事们和学生们的讨论，对我了解原子光谱学和激光光谱学是有很大帮助的。

(下略)

A. 科尼

1976 年 7 月于牛津

# 目 录

第一章 引言 .....	1
1.1 普朗克辐射定律 .....	1
1.2 光电效应 .....	4
1.3 早期的原子光谱学 .....	5
1.4 玻尔的原子结构理论的假设 .....	6
1.5 量子力学的发展 .....	8
1.6 原子和辐射的相互作用(1926—1939) .....	9
1.7 1945年以来的光学物理学 .....	10
1.8 目前状况(1975) .....	11
习题 .....	11
参考文献 .....	13
一般参考资料和进一步的读物 .....	13
第二章 经典电动力学概述 .....	14
2.1 麦克斯韦方程 .....	14
2.2 电磁波方程 .....	17
2.3 平面波的解 .....	19
2.4 线偏振和圆偏振 .....	20
2.5 能量密度和坡印廷矢量 .....	23
2.6 矢势和标势 .....	26
2.7 电偶极辐射 .....	28
2.8 电偶极振子的辐射速率 .....	33
2.9 偶极辐射的角动量 .....	35
2.10 磁偶极辐射 .....	37
2.11 电四极辐射 .....	38
2.12 多极子场 .....	42

习题 .....	42
一般参考资料和进一步的读物 .....	44
<b>第三章 量子力学概述</b> .....	<b>45</b>
3.1 薛定谔波动方程 .....	45
3.2 期待值和矩阵元 .....	47
3.3 对于球对称势的薛定谔方程的解 .....	49
3.4 轨道角动量 .....	52
3.5 类氢波函数 .....	54
3.6 自旋角动量 .....	58
3.7 两个角动量的耦合 .....	59
3.8 自旋-轨道相互作用和矢量模型 .....	63
3.9 多电子原子 .....	66
习题 .....	75
一般参考资料和进一步的读物 .....	78
<b>第四章 辐射的自发发射</b> .....	<b>79</b>
4.1 经典原子模型 .....	79
4.2 经典原子的辐射寿命 .....	81
4.3 自发发射几率 $A_{ki}$ .....	82
4.4 量子电动力学中的自发发射 .....	85
4.5 简并能级间的自发跃迁 .....	87
4.6 受激原子的辐射寿命 .....	88
4.7 光学薄的光源发射的光的强度 .....	88
4.8 振子强度 .....	90
4.9 谱线强度 $S_{ki}$ .....	92
4.10 类氢系统中的振子强度 .....	93
4.11 复杂原子的理论振子强度 .....	97
习题 .....	98
参考文献 .....	100
一般参考资料和进一步的读物 .....	100
<b>第五章 电偶极跃迁的选择定则</b> .....	<b>101</b>



5.1	引言 .....	101
5.2	未考虑自旋的单电子原子 .....	101
5.3	有自旋的单电子原子 .....	108
5.4	电偶极算符的张量特性 .....	109
5.5	多电子原子 .....	111
5.6	$LS$ 耦合中的相对强度和禁戒跃迁 .....	116
	习题 .....	117
	一般参考资料和进一步的读物 .....	118
<b>第六章 原子和分子的辐射寿命的测量</b> .....		<b>119</b>
6.1	束箔法 .....	120
6.2	用激光激发的快束实验 .....	133
6.3	用电子激发的延迟符合法 .....	133
6.4	用光激发的延迟符合实验 .....	143
	参考文献 .....	146
	一般参考资料和进一步的读物 .....	147
<b>第七章 禁戒跃迁和亚稳原子</b> .....		<b>148</b>
7.1	磁偶极跃迁 .....	150
7.2	电四极辐射 .....	153
7.3	磁偶极跃迁和电四极跃迁的选择定则 .....	154
7.4	类氢系统的双光子衰落 .....	157
7.5	类氢系统中的禁戒跃迁 .....	168
7.6	涉及亚稳原子的碰撞过程 .....	177
	习题 .....	185
	参考文献 .....	187
	一般参考资料和进一步的读物 .....	188
<b>第八章 光谱线的宽度和形状</b> .....		<b>189</b>
8.1	自然线形或辐射线形 .....	190
8.2	光谱线的压致增宽 .....	195
8.3	多普勒增宽 .....	205
8.4	多普勒增宽、碰撞增宽和自然宽度的比较 .....	207

8.5	佛克脱轮廓 .....	208
8.6	仪器轮廓的效应 .....	209
8.7	在低气压和低温度下谱线轮廓的测量 .....	212
	习题 .....	219
	参考文献 .....	221
	一般参考资料和进一步的读物 .....	222
<b>第九章 辐射的吸收和受激发射</b> .....		<b>224</b>
9.1	电偶极振子的吸收的经典描述 .....	224
9.2	爱因斯坦对受激发射和吸收的处理 .....	227
9.3	吸收和感生发射的半经典处理 .....	230
9.4	用强度定义的爱因斯坦 B 系数 .....	235
9.5	爱因斯坦 B 系数和 $f$ 值间的关系 .....	235
9.6	总吸收截面的积分 .....	236
9.7	原子频率响应的引入 .....	237
	习题 .....	237
	参考文献 .....	238
	一般参考资料和进一步的读物 .....	239
<b>第十章 辐射转移和谱线的形成</b> .....		<b>240</b>
10.1	转移方程的推导 .....	240
10.2	均匀受激源的转移方程的解 .....	243
10.3	非均匀光源 .....	246
10.4	吸收谱线的等效宽度 .....	247
10.5	由吸收技术测量相对 $f$ 值 .....	251
10.6	用吸收技术测定化学成分和原子密度 .....	256
	习题 .....	262
	参考文献 .....	263
	一般参考资料和进一步的读物 .....	264
<b>第十一章 气体激光器中粒子数反转的机制</b> .....		<b>265</b>
11.1	引言 .....	265
11.2	粒子数反转和原子增益系数 .....	267

11.3	瞬态粒子数反转和稳态粒子数反转 .....	270
11.4	气体激光器中粒子数反转的机制 .....	274
	习题 .....	291
	参考文献 .....	292
	一般参考资料和进一步的读物 .....	293
第十二章 光学腔的共振模 .....		295
12.1	引言 .....	295
12.2	腔模问题的数值解 .....	296
12.3	横模的近似解析解 .....	301
12.4	模的大小和腔的稳定性 .....	304
12.5	实际系统的设计考虑 .....	307
12.6	腔的 $Q$ 因子和共振线宽 .....	308
	习题 .....	310
	参考文献 .....	312
	一般参考资料和进一步的读物 .....	313
第十三章 气体激光器的饱和特性和单频运转 .....		314
13.1	共振腔模的频率 .....	315
13.2	产生振荡所需的增益 .....	317
13.3	增益饱和;均匀增宽跃迁 .....	319
13.4	增益饱和;非均匀增宽跃迁 .....	324
13.5	增益系数的测量 .....	331
13.6	气体激光器的锁模 .....	333
13.7	气体激光器的单频运转 .....	335
13.8	单频气体激光器的输出功率对于调谐的曲线 .....	340
13.9	用可调谐气体激光器的饱和吸收光谱学 .....	345
13.10	单频气体激光器的频率稳定 .....	350
	习题 .....	360
	参考文献 .....	362
	一般参考资料和进一步的读物 .....	364
第十四章 调频染料激光器和原子光谱学 .....		365

14.1	引言 .....	365
14.2	调频有机染料激光器 .....	366
14.3	使用调频染料激光器的饱和吸收光谱学 .....	376
14.4	双光子吸收光谱学 .....	383
	参考文献 .....	389
	一般参考资料和进一步读物 .....	390
第十五章 汉勒效应和共振荧光实验的理论 .....		392
15.1	共振辐射和共振荧光 .....	393
15.2	共振辐射的磁退偏振——汉勒效应 .....	395
15.3	电子碰撞激发 .....	402
15.4	寿命测量的范围和准确度 .....	406
15.5	共振荧光实验的理论 .....	407
15.6	汉勒效应的理论 .....	414
15.7	$J_e = 1 \rightarrow J_g = 0$ 情形中的共振荧光的理论 .....	418
15.8	用脉冲激发的共振荧光实验 .....	423
15.9	用调制激发的共振荧光实验 .....	429
	习题 .....	436
	参考文献 .....	438
	一般参考资料和进一步的读物 .....	440
第十六章 光双共振实验 .....		442
16.1	磁共振和受激原子 .....	442
16.2	Brossel-Bitter 实验的理论 .....	446
16.3	光双共振方法的讨论 .....	453
16.4	辐射陷获和相干减窄 .....	457
16.5	共振荧光实验中的碰撞增宽 .....	461
16.6	双共振实验中的光调制 .....	472
16.7	密度矩阵表述中的磁共振 .....	476
16.8	用不可约张量算符表示密度矩阵的展开 .....	483
	习题 .....	485
	参考文献 .....	487

一般参考资料和进一步的读物 .....	488
第十七章 光抽运实验 .....	489
17.1 引言 .....	489
17.2 光抽运的原理 .....	490
17.3 弛豫过程的效应 .....	497
17.4 纵向弛豫时间的研究 .....	500
17.5 自旋交换碰撞 .....	507
17.6 亚稳原子的光抽运 .....	509
17.7 光抽运和磁共振 .....	512
17.8 光抽运实验中的横向磁化和赫兹相干性 .....	519
17.9 光抽运循环的量子理论 .....	527
习题 .....	540
参考文献 .....	543
一般参考资料和进一步的读物 .....	544
第十八章 原子的超精细结构及其用磁共振方法的 研究 .....	546
18.1 超精细结构的理论 .....	547
18.2 用光抽运研究基态原子的超精细结构 .....	559
18.3 超精细抽运和 $\nu_{\text{HFS}}$ 的测量 .....	565
18.4 光抽运的铷频率标准 .....	570
18.5 原子束磁共振技术 .....	572
18.6 用原子束技术的超精细结构研究 .....	579
18.7 铯束原子钟 .....	583
18.8 氢原子的超精细结构 .....	586
18.9 受激态超精细结构的研究 .....	590
18.10 结论 .....	603
习题 .....	604
参考文献 .....	609
一般参考资料和进一步的读物 .....	610
附录 基本常数表 .....	612

# 第一章 引言

本书的目的是要对最近二十年来量子电子学领域的蓬勃发展作出统一的叙述。在介绍电磁学和量子力学的章节以后，较为详细地讨论了涉及辐射和原子相互作用的基本过程。我们相信，透彻了解这些内容对于以后各章来说是必要的。

但是，为了使读者不致忽略我们的最终目标，这里作一简短的历史介绍，说明十九世纪末叶以来，人们对光和物质的认识是如何发展的。我们希望，这将有助于学生消化以后正文中的内容，并使他们能有机会鉴赏光学物理学领域的绚丽和魅力。

## 1.1 普朗克辐射定律

由杨和菲涅耳开始的光的波动学说的发展，到了十九世纪末，由于麦克斯韦发表他的光辉的理论著作，似已达到了顶峰。在物理学的另一分支中，热的理论导至气体的分子运动论和统计力学的发展，通过克劳修斯、玻耳兹曼、麦克斯韦和吉布斯的工作似乎也已完成了其主要内容。这使得迈克耳逊在 1899 年写道：

“由于物理学最重要的基本定律和事实都已被发现，基础已如此坚实，以至它们由于新发现而被取代的可能性是极小的。”

然而，在黑体辐射的理论中，当时还存在着没有解决的矛

盾。普朗克 (Planck, 1901) 解决了这一表面上不大重要的问题, 这事实上却成了量子理论和我们今天对原子结构和分子结构的认识的出发点。

根据基尔霍夫关于发射系数和吸收系数间的关系的工作, 曾证明在温度均匀的、完全封闭的空腔内的辐射仅是温度的函数, 并与相同温度下的完全黑体所发射的辐射一样。人们曾在实验上研究了辐射的光谱分布, 发现随着频率的减小, 强度缓慢地增加, 到达峰值以后, 又迅速地下降 (图 1.1)。然而, 试图推导作为频率函数的强度公式的所有尝试都失败了。瑞利和金斯建立在经典热力学的基础上的方法最为可信, 给出的结果为

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT d\omega, \quad (1.1)$$

式中  $\rho(\omega)d\omega$  表示在  $\omega$  和  $\omega + d\omega$  间的角频率范围内单位体积中的辐射能量。式(1.1)中的  $kT$  项是把能量均分定律应用于线性振子得到的, 假设此线性振子的作用就象频率为  $\omega/2\pi$  的辐射的发射者或吸收者。由式(1.1)和图 1.1 可看出, 由瑞利-金斯定律预示的强度在高频时无限增加 (著名的紫外灾变), 与实验结果完全矛盾。

普朗克认识到困难在于能量均分原理, 只有完全抛弃经典力学才能加以克服。他假设频率为  $\omega/2\pi$  的振子不可能具有所有可能的能量值, 而是只能处在一系列能量间隔相等的能级之一, 这些能级的能量值为  $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, \dots, m\hbar\omega, \dots$ 。  $m$  是整数,  $\hbar = h/2\pi$ , 其中  $h$  是常数, 称为普朗克常数。能量单位  $\hbar\omega$  不能再被分割, 普朗克称它为量子。如果我们现在假设找到具有能量  $m\hbar\omega$  的振子的几率为玻耳兹曼因子  $\exp(-m\hbar\omega/kT)$ , 则振子的平均能量由下式给出:

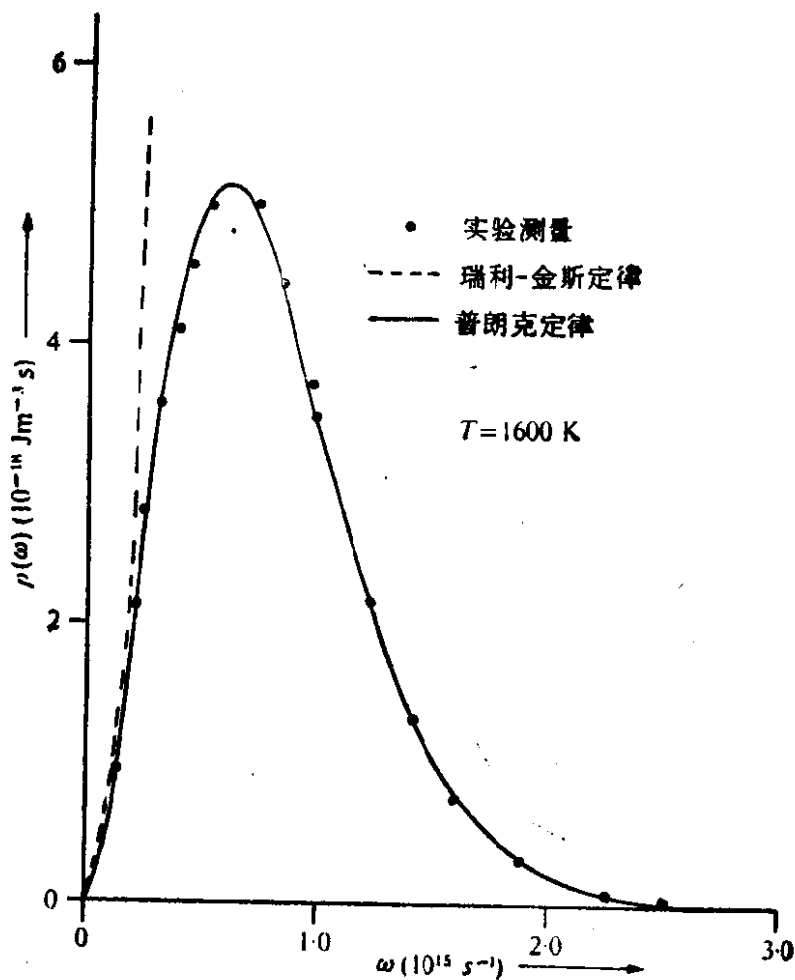


图 1.1 作为角频率  $\omega$  的函数的黑体辐射能量密度。

$$\begin{aligned}
 \bar{\epsilon} &= \frac{\sum_{m=0}^{\infty} m \hbar \omega \exp(-m \hbar \omega / kT)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp(-m \hbar \omega / kT)} \\
 &= \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} \quad (1.2)
 \end{aligned}$$

将此式作为  $kT$  代入式 (1.1) 中时, 频率为  $\omega/2\pi$  的黑体辐射的能量密度成为

$$\rho(\omega) d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} d\omega. \quad (1.3)$$



当  $h$  为某一有限值时,可证明此式与实验结果完全一致,并且仅在  $h \rightarrow 0$  的极限情况中获得瑞利-金斯的经典定律. 因此普朗克定律宣告了新纪元的开始,从此诞生了辐射的量子理论.

## 1.2 光电效应

尽管上述理论和实验之间是一致的,但并不是所有的物理学家都愿意接受量子假设. 最初普朗克自己确实相信此假设只适用于空腔壁上的原子振子,而不适用于腔内的辐射. 然而,不久爱因斯坦 (Einstein, 1905) 指出,量子理论能以很简单的方式解释清楚光电效应中的某些疑团.

赫兹在 1887 年发现用紫外光辐照金属时,其表面发射电子. 后来勒纳的实验证明改变入射光的强度而不改变其光谱分布时,发射出电子的动能保持恒定,改变的只是发射出的电子数. 我们现在知道,在很弱的光强下,发射率可以小到每秒只发射几个电子. 在此极限情形中,看起来要使电子获得观察到的动能,射到表面上的光波的所有能量都必须集中在单个电子上. 因为在经典电动力学中,通常假设光波的能量沿波前均匀地分布,所以上述现象看起来与经典电动力学不一致.

为解决此困难,爱因斯坦作了大胆的假设: 辐射场中的能量确实以分立的量子(现在称为光子)存在,每个光子有  $h\omega$  的能量,并且在光和物质间的相互作用中,此能量主要局限在一个电子处. 在光电效应中,金属表面的电子通过吸收一个光子获得  $h\omega$  的能量,并观测到被发射的电子的最大动能是

$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 = h\omega - e\phi, \quad (1.4)$$