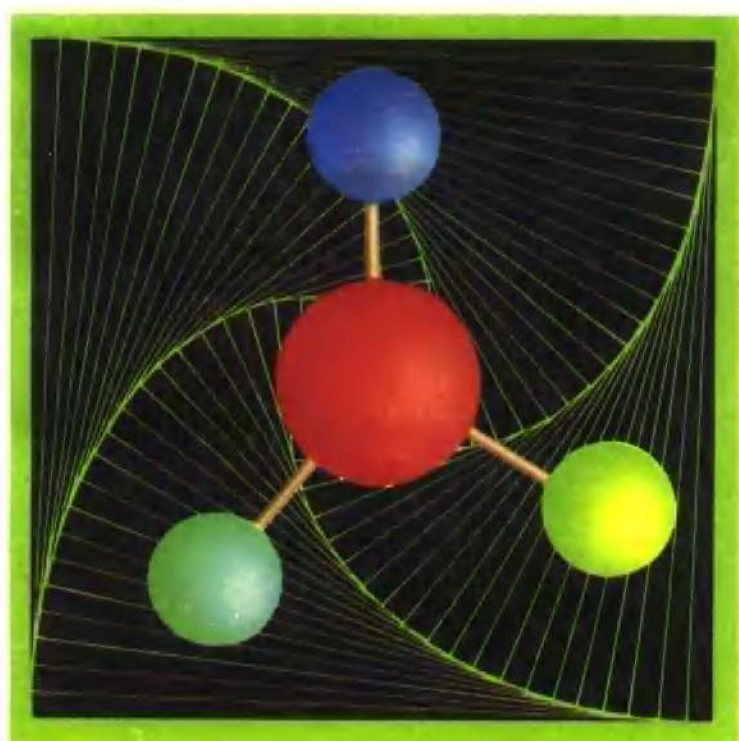


分子光谱及激光

電子工業出版社

钟立晨 著
丁海曙



分子光谱与激光

钟立展 丁海曙 编

电子工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了现代分子光谱学的基本理论和实验方法。本书特别强调了用激光光源作光谱实验的理论和方法。对光谱的动力学和线性、非线性问题作了充分讨论。也讨论了各种典型激光工作物质的光谱特性和工作原理。对某些重要的激光光谱技术也作了系统的讲述。

本书可以作为高年级大学生和部分研究生学习现代分子光谱导论课的教材或教学参考书。也适合激光及光电子学专业的科技人员以及从事激光应用研究的科技读者参考。

分 子 光 谱 与 激 光

钟立晨 丁海曙 编

责任编辑 平 凡

*

电子工业出版社出版（北京海淀区万寿路）
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市昌平环球科技印刷厂印刷

*

开本：850×1168毫米1/32 印张：16.875 字数：438千字

1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷

印数：1—3,500册 定价：4.10元

统一书号：15290·434

前 言

本书是以作者在清华大学讲课时所用讲义为基础编写成的。所使用的讲义是激光和光电子学专业的高年级大学生和部分研究生学习“分子和激光光谱”课程的教材。光谱学是研究物质和电磁波相互作用的一门科学，一百多年来它得到了极为广泛的应用和发展。近年来由于各种类型的激光器件问世，光谱学又发生了革命性的变化，在实验和理论上又有了新的突破。这种变化反过来也促进了激光物理，量子电子学、非线性光学和光谱学的发展。目前，分子光谱和激光相互渗透的领域，也正是最活跃的研究领域之一，在光电子学的应用方面，很多新型器件和装置的产生都是和这种研究分不开的。本书力图反映这一领域的发展，为读者提供主要的理论、实验和应用的基础知识。

本书的内容远非十分全面，为了突出现代分子光谱学的发展，作者对经典光谱学的很多内容进行了严格取舍。本书也力图面向非光谱专业的读者的需要，这在取材上也有所反映。为了反映激光问世以后光谱学的发展，有关光谱动力学方面的内容多一些，特别是对线性和非线性光谱的讲述，本书作了统一处理。在实验方面，本书特别强调用激光光源作光谱实验的特点，以及激光光源与普通光谱灯的区别。有很多专业，例如激光和光电子学，化学化工，生物物理和化学，石油、地质，大气测污，激光化学、气象等等。这些专业中的某些读者很需要了解光谱学的理论和实验，但并不需要了解很多高深的计算。所以在内容上，有关原子和分子能级的较高深的定量计算少一些，有关结构参数的传统内容也减少一些。在光谱知识的应用方面，本书结合一些典型的激光工作物质（包括一些非线性光学介质）讨论了它们的光谱特性，以及在激光器件和装置（如CARS光谱实验装置）中的工作原理。

本书第一章和第八章到第十三章由钟立晨执笔；第二章到第

七章由丁海曙执笔。

关于辐射和分子相互作用的描述本书采用了较为简单而又有用的半经典模型。为了便于读者抓住本质，往往在半经典模型讨论之前也给出经典描述。学习本书所要求的预备知识，对量子力学要求不超过周世勋编写的《量子力学》一书的水平；对统计力学只要求熟悉波耳兹曼分布；对电磁学要求了解麦克斯韦方程；对激光物理只要求了解粒子数反转的概念。

为了便于读者掌握能级分类和光谱选择定则等重要概念，本书也适当地讨论了分子的对称性。

本书标有星号标题的章节，往往比较难，第一次阅读时可以略过。为了便于读者学习和掌握住基本内容，每章都有一定数量的习题。本书第一章讨论了光和物质相互作用的基本概念，第二章讨论了原子光谱，第三章讨论了对称性，第四章到第七章讨论了双原子分子光谱，第八章到第十章讨论了多原子分子光谱，第十一章讨论了分子的喇曼光谱，第十二章到第十三章系统地讨论了在应用上比较重要的一些激光光谱技术。

本书可以作为高年级大学生的教材来使用。根据我们教学的经验，适当取舍一些内容，可以在70学时内学完。本书可作为某些研究生的现代分子光谱课的教材或参考书。

本书在编写过程中始终得到了北京大学王国文同志的帮助。他不仅审阅了本书而且对本书在内容上的取舍编排提出了许多宝贵意见，对某些修改作了具体指导。作者在此表示衷心地感谢。

作者在编写本书的过程中也和林钧岫，赵仲宏，郭楚等同志讨论了部分内容，得到有益地指教，在此一并表示感谢。

限于作者的水平，本书难免有很多错误和不妥之处，希望得到有关方面专家和读者的指正。

钟立晨 丁海曙

1985·3

目 录

第一章 光的吸收和发射	(1)
§1 光传播的电磁理论.....	(1)
§1.1 麦克斯韦方程.....	(1)
§1.2 空腔电磁场的模.....	(4)
§1.3 光吸收的电磁理论.....	(5)
§2 吸收和发射的爱因斯坦理论.....	(6)
§2.1 普朗克定律和爱因斯坦系数.....	(6)
§2.2 光学吸收的动力学.....	(9)
§3 吸收和发射的半经典理论.....	(17)
§3.1 爱因斯坦系数 B 的量子理论.....	(17)
§3.2 $\chi(\omega)$ 的经典理论.....	(24)
§3.3* $\chi(\omega)$ 的量子理论.....	(28)
§4 光谱线的线形和线宽.....	(31)
§4.1 原子跃迁的寿命和寿命加宽.....	(32)
§4.2 多普勒加宽.....	(35)
§4.3 碰撞加宽.....	(39)
§4.4 复合线形.....	(42)
参考文献.....	(43)
习题.....	(43)
第二章 原子光谱	(46)
§1 量子力学的复习.....	(46)
§1.1 类氢离子.....	(46)
§1.2 角动量.....	(49)
§1.3 两个角动量相加.....	(50)

§1.4	自旋角动量	(52)
§1.5	简并情况下的定态微扰理论	(54)
§1.6	电子自旋与轨道运动相互耦合 导致的能级分裂	(57)
§2	多电子原子的能级和波函数	(60)
§2.1	碱金属原子的能级和波函数	(61)
§2.2	中心场的独立电子近似和电子组态	(63)
§2.3	多电子原子能级的精细结构 LS 耦合	(67)
§2.4	由电子组态确定光谱项 洪德规则	(71)
§2.5	原子能级在磁场中的分裂 塞曼效应	(76)
§2.6	斯塔克效应	(80)
§3	选择定则和光谱	(81)
§3.1	关于光谱和能级跃迁的某些基本概念	(82)
§3.2	单电子原子 (不考虑自旋轨道耦合) 的跃迁 选择定则	(85)
§3.3	自发辐射电偶极跃迁和经典偶极辐射的对应 辐射光的偏振性质	(87)
§3.4	多电子原子的跃迁选择定则	(91)
§4	气体激光器的布居数反转及 氦氖激光器的跃迁机制	(97)
§4.1	气体激光器的布居数反转	(97)
§4.2	氦氖激光器的跃迁机制	(100)
	参考文献	(104)
	习题	(104)
第三章	分子的一般性质	(106)
§1	玻恩-奥本海默近似 核运动和 电子运动的分离	(106)
§2	双原子分子的位能曲线 能级结构和谱线特征	(110)

§2.1 双原子分子的位能曲线·····	(110)
§2.2 双原子分子的能级结构·····	(112)
§2.3 双原子分子谱线分类和特点·····	(114)
§3 分子对称性·····	(117)
§3.1 对称操作和对称元素·····	(117)
§3.2 关于分子点群的概念·····	(119)
§3.3 对称操作感生的坐标变换 函数的对称类型·····	(124)
§3.4* 本征波函数的对称性分类·····	(126)
参考文献·····	(129)
习题·····	(130)
第四章 双原子分子的振动和转动 ·····	(131)
§1 核运动的薛定谔方程 刚性转子和简谐振子··	(131)
§1.1 双原子分子核运动 (不包括平动) 的薛定谔方程·····	(131)
§1.2 双原子分子的刚性转子和简谐振子模型··	(134)
§2 振动的非谐性 振动和转动的 相互作用及离心变形·····	(142)
§3 转动和振动跃迁的选择定则·····	(144)
§4 双原子分子的纯转动谱·····	(150)
§5 双原子分子的振动-转动谱·····	(154)
§6 关于振转谱和纯转动谱的谱线强度问题·····	(159)
参考文献·····	(164)
习题·····	(164)
第五章 双原子分子的电子态以及电子运动 和核转动的耦合 ·····	(166)
§1 氢分子离子 H_2^+ 的薛定谔方程及其解·····	(166)
§2 等核电荷双原子分子中的单电子分子轨道·····	(172)
§2.1 核间距很大时 H_2^+ 的电子轨道	

分离原子模型.....	(173)
§2.2 关于联合原子模型以及分子轨道相关图...	(179)
§3 等核电荷双原子分子的电子组态和光谱项.....	(183)
§3.1 等核电荷双原子分子的电子组态	
准分子的概念.....	(183)
§3.2 双原子分子电子态的光谱项.....	(184)
§4 核转动和电子运动之间的耦合.....	(196)
参考文献.....	(198)
习题	(199)
第六章 双原子分子的电子光谱	(200)
§1 双原子分子波函数的宇称.....	(200)
§2 同核双原子分子的核自旋和泡利原理.....	(204)
§2.1 核自旋和两种统计.....	(204)
§2.2 同核双原子分子核自旋波函数 ψ_n 及其	
对称性.....	(206)
§2.3 等核电荷双原子分子空间波函数的核交换	
对称性.....	(208)
§2.4 同核双原子分子转动能级的简并度.....	(210)
§3 选择定则.....	(212)
§3.1 分子总波函数的严格的选择定则.....	(212)
§3.2 电子跃迁的选择定则.....	(215)
§4 电子跃迁中振动量子数改变的	
选择定则及谱线强度.....	(218)
§5 双原子分子的电子谱.....	(224)
§5.1 电子谱中的振动结构.....	(225)
§5.2 电子光谱中的转动结构.....	(231)
§6 双原子分子中的光物理过程.....	(235)
参考文献.....	(240)
习题	(240)

第七章	几种典型双原子分子激光器的工作原理	(242)
§1	氮分子激光器 (束缚态-束缚态的电子跃迁)	(242)
§2	准分子激光器 (束缚态-自由态的电子跃迁)	(247)
§3	CO 激光器 (振-转跃迁)	(254)
§3.1	关于振-转能级中粒子数局部反转的一般概念	(254)
§3.2	CO 激光器粒子数的局部反转和激光跃迁	(257)
§3.3	CO 激光器的效率	(263)
	参考文献	(264)
	习题	(265)
第八章	多原子分子的转动及远红外分子激光器	(266)
§1	多原子分子的核运动	(266)
§2	刚性转子的经典力学	(268)
§3	转动哈密顿算符	(271)
§4	球陀螺	(275)
§5	对称陀螺	(276)
§6	非对称陀螺	(280)
§7	气体分子光泵动力学	(284)
§8	光泵远红外分子激光器的工作原理和光谱特性	(288)
	参考文献	(296)
	习题	(296)
第九章	多原子分子的振动	(298)
§1	振动的经典力学	(298)
§2	对称性和简正振动	(311)
§3	振动的量子力学	(315)

§4 简并振动能级的性质	(320)
§4.1 简并能级的振动角动量	(321)
§4.2 费米共振和偶然简并能级	(325)
§5 振动能级的对称性分类	(326)
§6 纯转动和振动-转动跃迁的选择定则	(329)
§7 多原子分子波函数的宇称	(338)
§8 核自旋和泡利原理	(340)
§9 振动-转动谱 (多原子分子红外光谱)	(345)
§10 CO ₂ 分子激光器	(348)
参考文献	(360)
习题	(361)
第十章 多原子分子的光物理过程和	
可调谐染料激光器	(365)
§1 多原子分子的电子光谱和能级	(365)
§2 多原子分子的光物理过程 荧光谱和磷光谱 ..	(366)
§3 染料分子的光谱特性	(375)
§4 染料激光器	(383)
参考文献	(390)
习题	(391)
第十一章 光的喇曼散射和振动-转动喇曼谱	(393)
§1 光散射过程的经典模型	(394)
§2 转动和振动喇曼谱	(400)
§3* 喇曼效应的量子理论	(408)
§3.1 含时间的一级微扰理论	(409)
§3.2 散射强度和微分散射截面	(414)
§3.3 喇曼效应中的双光子跃迁和 近共振散射	(416)
§4 喇曼谱的应用	(418)
参考文献	(422)

习题	(422)
第十二章 激光光谱技术	(425)
§1 引言	(425)
§2 高灵敏检测技术	(430)
§2.1 锁相放大	(433)
§2.2 重复信号的时域平均和 采样积分器 (Boxcar)	(434)
§2.3 导数谱方法 (波长调制谱)	(439)
§3 多普勒受限激光光谱技术	
§3.1 吸收光谱	(443)
§3.2 激光感生荧光光谱	(448)
§4 亚多普勒激光光谱技术	(450)
§4.1 饱和光谱	(450)
§4.2 双光子光谱	(459)
§5 亚多普勒激光光谱的几种典型实验	(464)
§5.1 激光磁共振谱技术	(464)
§5.2 饱和吸收谱技术	(467)
§5.3 钠原子的双光子吸收谱技术	(470)
参考文献	(472)
习题	(472)
第十三章 相干喇曼技术	(474)
§1 宏观电极化率的定义和性质	(475)
§1.1 定义和性质	(475)
§1.2 本征交换对称性	(479)
§1.3 介质的空间对称性	(480)
§1.4 波在介质中的传播	(482)
§2 双光子型共振	(485)
§2.1 双光子型共振的经典模型	(485)
§2.2 $\chi^{(2)}$ 的显式	(490)

§3 受激喇曼散射和四波混频	(493)
§3.1 非参量和参量过程	(494)
§3.2 受激喇曼振荡的实验方法	(499)
§4 相干喇曼光谱技术	(501)
§4.1 相干反斯托克斯谱技术 (CARS)	(503)
§4.2 受激喇曼增益谱技术 (SRG) 和逆喇曼谱技术	(511)
参考文献	(515)
习题	(515)
附 录	(517)

第一章 光的吸收和发射

本章讨论了有关光的吸收和发射等方面的基础知识。在本章，“原子”一词也把分子包括在内。开始，我们先把光的电磁理论的基本公式和概念简单地作个小结，以便读者了解本书所使用的SI单位制、符号和书写习惯^[1]。然后，我们用唯象爱因斯坦理论讨论光的吸收和发射过程，以及理论和实验的关系^[2]。接着，我们在经典模型和半经典模型的基础上讨论光吸收和发射过程同频率的关系^[3]。这样就为讨论谱线线形和线宽做好了准备^[4]。本章也讨论了使用激光光源做实验时出现的非线性吸收现象。

§ 1 光传播的电磁理论^[1,3]

§1.1 麦克斯韦方程

我们只考虑非磁性介质中的电磁场。麦克斯韦方程可以写成：

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \partial \mathbf{H} / \partial t \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 (\partial \mathbf{E} / \partial t) + \mathbf{J} \quad (1.2)$$

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (1.4)$$

其中 ϵ_0 和 μ_0 分别是真空中的介电常数和磁导率， ρ 和 $\mathbf{J}$ 分别是电荷和电流密度。使用恒等式

$$\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{H} \equiv 0$$

就能够从(1.2)和(1.3)式消去 $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{H}$ 给出连续性方程

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + (\partial \rho / \partial t) = 0 \quad (1.5)$$

在没有自由电荷的介质中， ρ 和 $\mathbf{J}$ 就定义为束缚电荷和电流密

度，它们可以借助于电极化强度 $\mathbf{P}$ 分别表示成：

$$\rho = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{J} = \partial \mathbf{P} / \partial t \quad (1.7)$$

它们和连续性方程(1.5)是一致的。那么麦克斯韦方程就变成：

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\partial / \partial t) (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \quad (1.8)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0 \quad (1.9)$$

这些方程在以后各章中经常出现。在线性近似下（光强不很大时）， $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 只同空间同一点 $\mathbf{r}$ 处的电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 有关。我们可以把 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 写成*

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

我们还假定空间是各向同性的，所以 χ 是一个标量，简称为电极化率。 χ 是外场频率 ω 的函数，它的形式同组成原子的能级和波函数有关。

现在我们来处理自由空间中的电磁场。方程(1.2)和(1.3)便简化成：

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \partial \mathbf{E} / \partial t \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1.11)$$

从(1.1)和(1.11)消去 H ，我们得到场方程：

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = (-1/c^2) \partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 \quad (1.12)$$

这里，光速 c 定义为

$$c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2} \quad (1.13)$$

再使用恒等式

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} \equiv \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (1.14)$$

便导出波动方程：

$$\nabla^2 \mathbf{E} = (1/c^2) \partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 \quad (1.15)$$

磁场向量 $\mathbf{H}$ 也满足同一形式的波动方程。下述平面单色波是波动方程的可能解：

* 在强光作用下， $\mathbf{P}$ 由两部份组成： $\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL}$ 。 $\mathbf{P}^L$ 和 $\mathbf{P}^{NL}$ 分别是线性和非线性电极化强度。在光强不很大时，线性近似是很好的，这时 $\mathbf{P}^L$ 就可用(1.10)表示。强光时的讨论见第十三章。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]\} = \text{Re}\{\mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)\}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{H}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]\} = \text{Re}\{\mathbf{H}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)\}$$

其中波矢量 $\mathbf{k}$ 可以指向任何方向，其标量记为 k ：

$$k = \omega/c \quad (1.16)$$

$\mathbf{E}_0$ 和 $\mathbf{H}_0$ 都是实常向量。 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ 都是电磁场的实物理量。今后在不会发生误会的情况下，我们省掉解表达式中的 Re 。但是要记住，物理上可测的场向量应该是复场向量的实部*。复场向量写成：

$$\mathbf{E} = \mathbf{H}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] = \mathbf{H}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (1.17)$$

很容易证明，场向量之间有下列横波关系：

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times \mathbf{E} &= \omega \mu_0 \mathbf{H} & \mathbf{k} \times \mathbf{H} &= -\omega \epsilon_0 \mathbf{E} \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{H} &= 0 & \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \quad (1.18)$$

$\mathbf{k}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ 必须相互垂直，场标量之间的关系为

$$H = (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} E \quad (1.19)$$

电磁波的强度定义为单位时间穿过单位面积的能量，记为 I 。 I 由通常的坡印廷向量给出：

$$\mathbf{I} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (1.20)$$

电磁波的能量密度 U 可定义为：

$$U = \frac{1}{2}(\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \quad (1.21)$$

这里， E 和 H 都是可测场向量。因为在一个周期时间内场的能量变化太快，测量仪器无法响应，所以取场能量在一个振动周期内的平均值是很方便的。若 A 和 B 是两个复量，它们都包含 $\exp(-i\omega t)$ 形式的时间因子，那么 A 和 B 实部的乘积，在一个周期内的平均值为

* Re 表示一个复物理量的实部。

$$\langle (\text{Re}A) \times (\text{Re}B) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(A \times B^*) \quad (1.22)$$

(1.20) 和 (1.21) 式分别给出了在空间某个给定点上的瞬时值 I 和 U ，现在利用 (1.22) 式就可以求在空间的这个给定点上的平均值，并分别记为 $\langle I \rangle$ 和 $\langle U \rangle$ 。对平面单色波来说（即 (1.17) 式）：

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 (\mathbf{k}/k) = c \langle U \rangle (\mathbf{k}/k) \\ \langle U \rangle &= \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

其中 E_0 是实场向量的标量振幅。

§1.2 空腔电磁场的模

我们常常要讨论限于空腔中的电磁场。例如，激光器谐振腔中的场。普朗克定律能够描述在温度为 T 的空腔内，已达到热平衡的电磁场的谱分布。在热平衡时，空腔内存在一稳定的辐射场，可以用在任意传播方向上的平面单色波的迭加来描述这个场。由于腔壁上的反射，当满足一定边界条件时，它们的迭加导致驻波形式的稳定场分布，并且波矢量的分量只能取分立值。这些驻波就称为空腔的模。当波矢量的大小处于 k 到 $k + dk$ 之间时，场模的密度为 $\rho_k dk = k^2 dk / \pi^2$ ，这个结果同腔的性质和形状无关。利用 (1.16)，我们可以得到频率处于 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的场模密度 $\rho_\omega d\omega$ ：

$$\rho_\omega d\omega = \omega^2 d\omega / \pi^2 c^3 \quad (1.24)$$

空腔内场模之和可用积分代替。如果 V 是空腔的体积，那么

$$\sum_k \rightarrow \int (V k^2 / \pi^2) dk \rightarrow \int (V \omega^2 / \pi^2 c^3) d\omega \quad (1.25)$$

加和时已考虑到波矢量 k 有两个独立的偏振方向。