

JI GUANG GUANG PU XUE HE JI GUANG HUA XUE

激光光谱学和激光化学

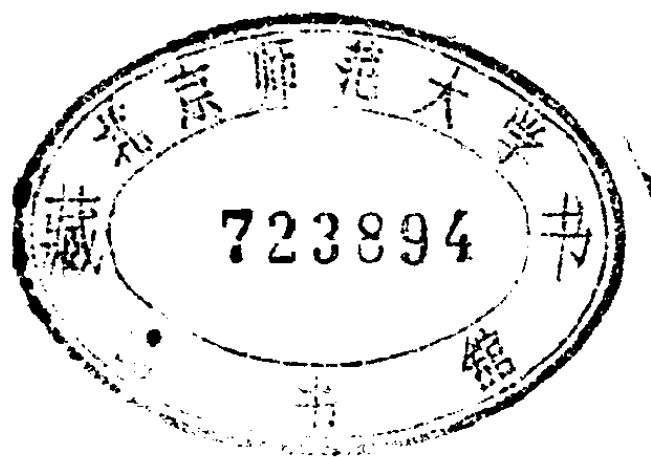
河北人民出版社

现代科学技术丛书

激光光谱学和激光化学

钱时惕

JY1/53/15



河北人民出版社

一九八〇年·石家庄

现代科学技术丛书
激光光谱学和激光化学

钱时惕

责任编辑：纪元瑶

河北人民出版社出版（石家庄市北马路19号）
石家庄地区印刷厂 河北省新华书店发行

787×1092毫米 1/32 4 1/2 印张 95,000字 印数：1—2,100 1980年9月第1版
1980年9月第1次印刷 统一书号：13086·61 定价：0.50元

前 言

激光技术，特别是可调谐激光技术的发展，正在引起一系列科学技术部门的革命。激光光谱学与激光化学的出现，并成为现代科学技术前沿最活跃的领域之一，就是这场革命的重要成果。

激光光谱学的特点，是在传统光谱学的基础上，利用激光的特性，深入研究物质的微观结构及各种微观动力学过程，同时，提供许多具有特殊效能的光谱检测技术。激光光谱学的发展，将对现代科学技术的全面发展作出重要贡献。

激光化学是利用激光技术来研究化学物质的结构、化学反应以及化学动力学过程。激光化学的特点，是利用激光与原子、分子选择性的共振相互作用，来认识化学现象的本质与规律，进而控制化学反应（包括生物化学反应）过程。激光化学的发展，也将引起化学工业及一系列相关的工业部门（电子工业、原子能工业、医药工业……）的技术革命。激光光谱学与激光化学是密切相关的，在某种程度上，可以说是不可区分的。

激光光谱学与激光化学正处于方兴未艾之中。本书着重介绍它的基本原理和主要应用。

由于水平所限，书中可能存在不少缺点与错误，欢迎读者批评指正。

作 者 1979年 8 月

目 录

第一章 光谱学基础	(1)
第一节 原子能级与原子光谱	(2)
第二节 双原子分子能级及其光谱	(10)
第三节 多原子分子的简正振动	(22)
第四节 光谱线的宽度	(24)
第二章 激光光源	(31)
第一节 激光形成的原理	(31)
第二节 激光的特性	(37)
第三节 各种激光器	(44)
第三章 激光光谱学的原理及技术	(61)
第一节 激光拉曼光谱	(62)
第二节 空间高分辨的激光显微光谱	(69)
第三节 频率高分辨的双光子光谱	(74)
第四节 时间高分辨的激光闪光光谱	(80)
第五节 各种特殊效能的激光光谱技术	(89)
第四章 激光分离同位素	(96)
第一节 激光分离同位素的光谱学基础	(97)
第二节 激光分离同位素的必要条件	(101)
第三节 激光分离同位素的方法及典型事例	(105)

第五章	激光化学反应	(117)
第一节	红外激光化学反应的主要类型	(118)
第二节	红外激光化学反应的特点	(124)
第三节	红外激光化学反应中能量积累与转移问题	(129)
第四节	可见激光或紫外激光引发的化学反应	(132)
第五节	激光化学反应的发展前景	(134)

第一章 光谱学基础

含有不同频率的光，经过色散系统（棱镜、光栅等）分光后，按波长的顺序依次排列的谱线集合，称之为光谱。例如太阳光经过棱镜后，形成按红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的顺序连续分布的彩色图谱，就是太阳光在可见光范围内的一种光谱。

每一种原子和分子都有自己的特征光谱，它是原子与分子内部结构特征的反映。光谱学的任务，就是通过对光谱信息（包括谱线的频率、强度、宽度、偏振等）的分析与研究，来揭示物质的微观结构及其运动规律。

通常，把普通光（或电磁波场）与物质相互作用所产生的光谱称为经典光谱，而把激光与物质相互作用所产生的光谱，称为激光光谱。

经典光谱包括四种类型：

一、发射光谱

将要研究的样品加以激发（利用电弧、火花等光源），使样品中的原子激发到较高温度状态（ $2000^{\circ}\text{K} \sim 20000^{\circ}\text{K}$ ），然后，处于激发态的原子通过自发发射过程跃迁到低能态，并发出一系列不同频率的光波，这些光波通过分光系统，按波长顺序展开，就得到原子的发射光谱。这些光谱可以通过摄谱仪或光量计记录与测量。

分子因为在高温（例如 2000°K 以上）状态很容易离解，故一般较少研究分子的发射光谱。这样发射光谱大多限于

原子范畴。

二、吸收光谱

将要研究的样品放在一容器内，然后使一连续光谱的光束通过容器。此时，样品中的原子或分子，就要吸收入射光束中与自己能级共振的那些光波。用光谱仪将入射光束展开，就可以看到在连续的、亮的衬底上，有一系列分立的暗线，这些暗线，就是样品中原子或分子的吸收光谱。

三、散射光谱

当用单色光通过待研究的样品时，在与入射光束垂直方向上，可以观察到散射光。把这些散射光用光谱仪展开，就得到散射光谱。这些光谱包含着待研究样品内分子结构的信息。散射光谱一般均指分子而言，它与红外吸收光谱相配合，是研究分子结构的有力工具。

四、荧光光谱

当光束照射某些样品时，被照样品发光，而照射停止后，发光也很快就停止了，这种光称之为荧光。把荧光引入光谱仪，可以观察到按波长顺序展开的光谱，称之为荧光光谱。这种荧光光谱，包含着样品中原子或分子能级结构的信息。

激光的引入，一方面使经典光谱技术有了巨大的变革，另一方面，产生了激光光谱学，并推动了激光化学的发展。

第一节 原子能级与原子光谱

一、单电子原子能级及其光谱

原子是由原子核和围绕核运动的一群电子所组成。这种微观力学系统(10^{-8} 厘米 $\sim 10^{-13}$ 厘米)的运动规律，与宏观

物体(天体、子弹、小球等)的运动规律不同。原子处于稳定状态时, 它的能量仅允许取一系列不连续的数值 E_1 、 E_2 …… E_i ……, 这些分立能量的集合, 构成了原子的量子化能级。

对于最简单的原子——只有一个核外电子的氢原子或类氢原子, 按量子力学计算, 它的量子化能级:

$$E_n = -\frac{Z^2 hcR}{n^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

其中 c 为光速, Z 为核电荷数, h 为普朗克常数, R 为黎德堡常数, n 为量子数。

按量子理论, 在能级 E_i 的电子, 经过很短的时间(平均寿命为 10^{-8} 秒), 则会自发地跃迁到低能级 E_j 上去, 并发出一个光子。此光子的频率由玻尔频率条件给出为*:

$$\nu = \frac{E_i - E_j}{h} \quad (1.2)$$

对于氢原子来说, 则有:

$$\nu = cR \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.3)$$

当公式中

$n_i = 1, n_j = 2, 3, 4, \dots$ 对应着赖曼线系

$n_i = 2, n_j = 3, 4, 5, \dots$ 对应着巴尔麦线系

$n_i = 3, n_j = 4, 5, 6, \dots$ 对应着帕邢线系

$n_i = 4, n_j = 5, 6, 7, \dots$ 对应着布拉开线系

图 1.1 示出, 氢原子能级图及不同能级之间的量子跃迁。

* 电磁波的频率, 有时用波数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

来表示, 其含意为 1 厘米长度内所含的波底数目, 单位为厘米⁻¹。

图1.2示出,氢原子发出的光,通过棱镜色散后,在可见光部分的发射光谱图(巴尔麦线系)。

利用分辨本领很高的光谱仪,观察氢原子巴尔麦线系中的 $H\alpha$ (6562.8 \AA) 谱线,可以发现这条谱线有两个峰值,二者的波长差为 0.135 \AA ,如图1.3所示。这种现象称之为谱线的精细结构。

为了完整地描写氢原子的运动状态(包括上述的精细结构现象),除了量子数 n (称之为主量子数)外,尚需引入三个量子数:

(一) 表征电子轨道角动量量子化的角量子数 l , 它与电子轨道角动量 P_l 的关系为:

(一) 表征电子轨道角动量量子化的角量子数 l , 它与电子轨道角动量 P_l 的关系为:

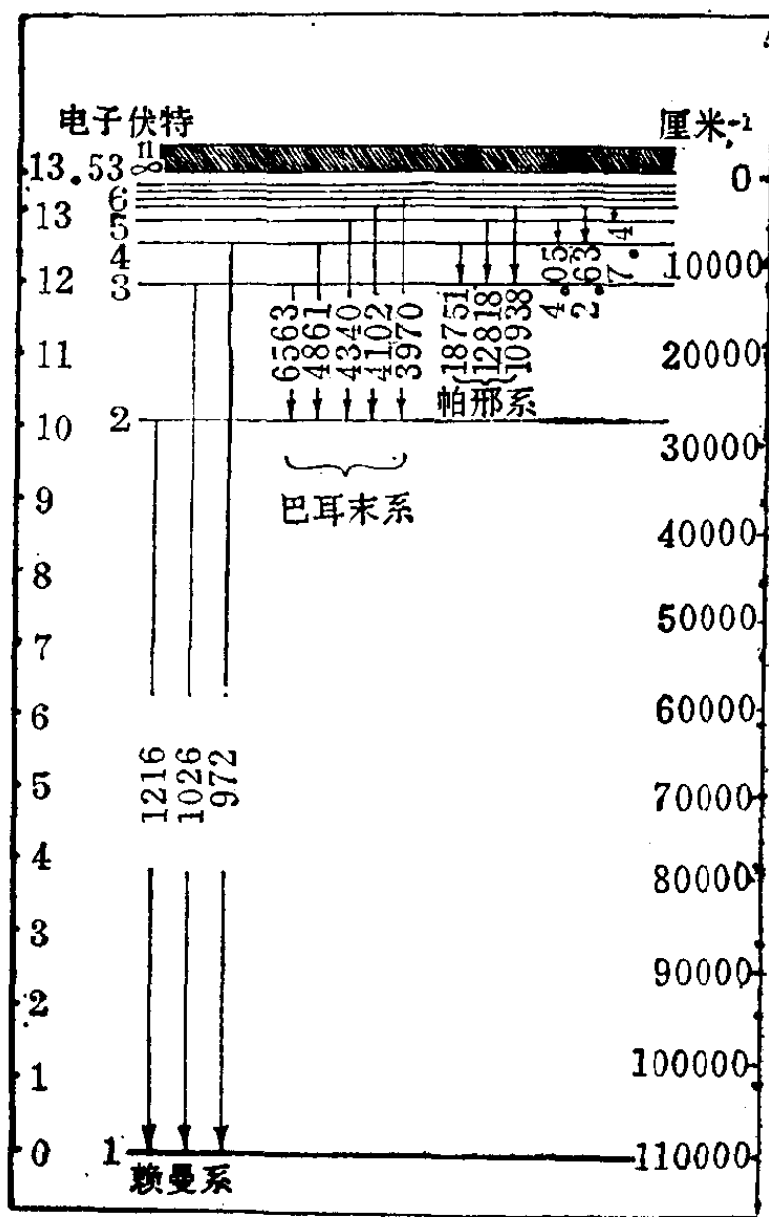


图1.1 氢原子的能级图

$$Pl = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}, l=0,1,2,\dots,n-1; (1.4)$$

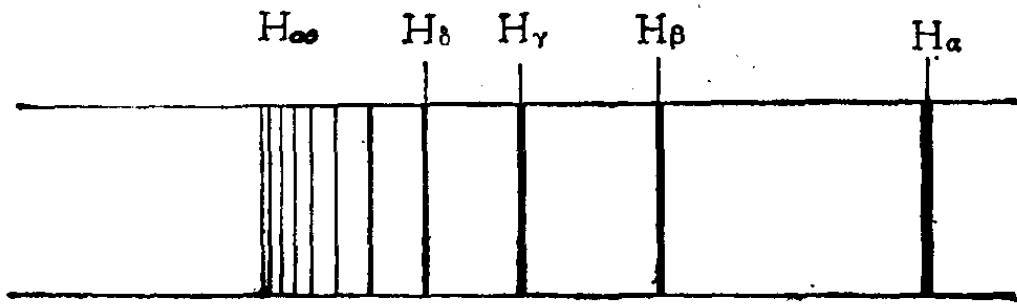


图 1.2 氢光谱的巴尔麦线系

(二) 表征电子自旋角动量量子化的自旋量子数 s , 它与电子自旋角动量 P_s 的关系为:

$$P_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad s = \frac{1}{2}, (1.5)$$

电子自旋只有二种取向, 故自旋的投影量子数 m_s

$$= \pm \frac{1}{2}.$$

(三) 总量子数 (或内量子数) j , 它表述轨道角动量与自旋角动量的耦合作用:

$$P_j = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad j = l \pm s; (1.6)$$

P_j 为电子的总角动量。

引入 l 、 s 、 j 以后, 考虑到相对论效应以及电子自旋与轨道运动相互作用以后, 氢原子及类氢原子能级 (1.1) 式应修改为:

$$E = -\frac{Z^2 hcR}{n^2} - \frac{Z^4 hcR \alpha^2}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) (1.7)$$

其中 α 为精细结构常数:

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137.036} \quad (1.8)$$

由于 α^2 是一个很小的数值, 因此, (1.7) 式中第二项比第一项小得多。如果忽略第二项, 则 (1.7) 式可简化为 (1.1) 式; 假如保留第二项, 则图 1.1 中每一个能级都按不同的 j 值分裂为几个能级, 这就是所谓的能级精细结构。

原子的精细结构能级, 或称原子态, 一般用下述符号表示:

(一) 用一个大写拉丁字母来表示角量子数 l 的数值, 其对应关系为

l	0	1	2	3	4	5
字母	S	P	D	F	G	H

(二) 在上述大写字母的左上角写上 $2s+1$ 的数值, 代表能级精细结构的多重态。

(三) 在上述大写字母的右下角写上内量子数 j 的数值。

(四) 在上述大写字母的前面写上主量子数 n 的数值。

例如, $n=3, l=2, s=\frac{1}{2}, j=\frac{5}{2}$ 所对应的原子态可

表示为 $3^2D_{\frac{5}{2}}$; $n=2, l=3, s=\frac{1}{2}, j=\frac{3}{2}$ 所对应的原子

态可表示为 $2^2F_{\frac{3}{2}}$ 。

氢原子精细结构能级中, 满足选择定则

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (1.9)$$

的两个能级之间, 可以发生量子跃迁并发射(或吸收)光子。

例如，对应于 $n=3 \rightarrow n=2$ 量子跃迁的 $H\alpha$ 线，考虑到能级的精细结构，再根据辐射跃迁的选择定则(1.9)， $H\alpha$ 谱线共有七种跃迁方式，但仅对应着五种不同频率的发射，如图 1.4 所示。由于其中 Π_2 和 I_1 很强， I_2 、 I_3 、 Π_3 很弱，这五条谱线又相距很近，因此它们叠加的结果只出现两个峰值；这就解释了，用分辨本领很大的光谱仪能观察到 $H\alpha$ 分裂为相距 0.135 \AA 的二条谱线的实验现象——氢光谱的精细结构，如图 1.3 所示。

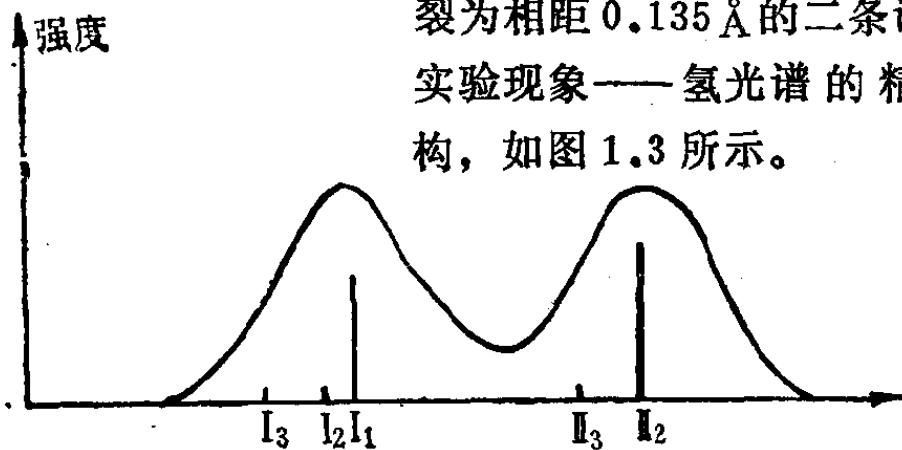


图 1.3 $H\alpha$ 谱线的精细结构

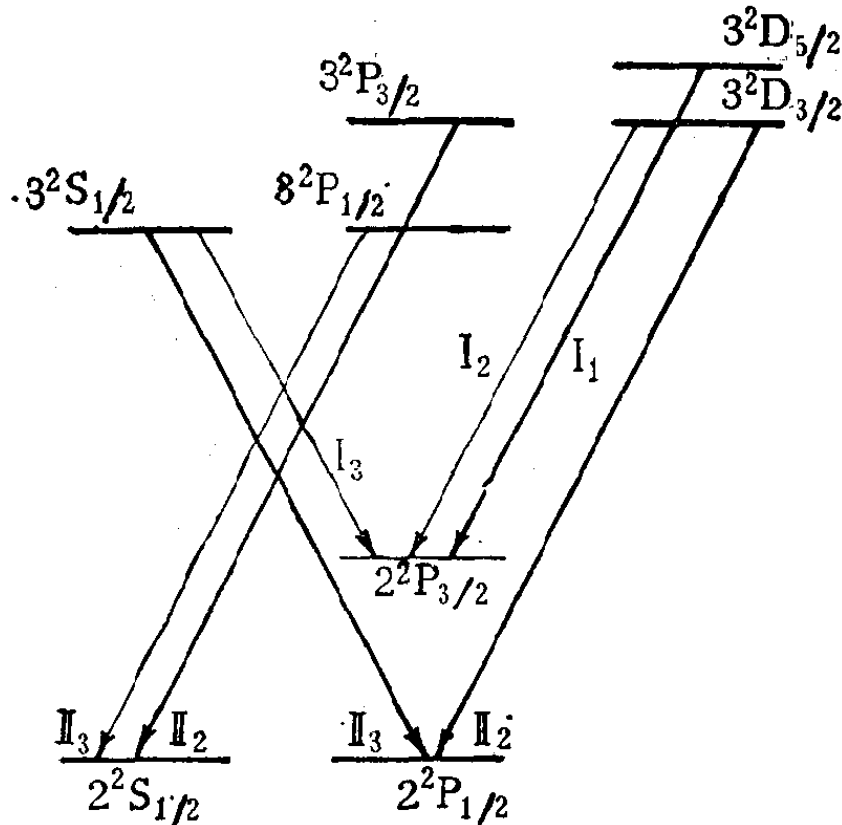


图 1.4 $H\alpha$ 谱线的精细结构能级跃迁图

二、多电子原子能级及其光谱

对于原子核外有二个或多个电子的情况，其原子的运动状态，同样可以用 n, l, s, j 四个量子数来描述。不过，这时 l, s, j 的意义包含有新的内容。

如在氦原子内部，存在二个核外电子。这二个电子之间有相互作用。通常，我们都采用 L—S 耦合的方式，来描写这种相互作用。所谓 L—S 耦合，就是把二个电子的轨道运动角动 P_{l_1} ，与 P_{l_2} 先合成一个轨道运动角动量 P_L ，同时，把二个电子的自旋运动角动量 P_{s_1} 与 P_{s_2} 先合成一个自旋总角动量 P_s ；然后，轨道运动的总角动量 P_L ，与自旋运动的总角动量 P_s 再合成为总角动量 P_j 。

按照 L—S 耦合方式，描写单电子原子的三个量子数 l, s, j 分别用描写二个电子原子的三个量子数 L, S, J 代替：

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|;$$

$$S = s_1 + s_2 = 1, 0;$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

此时，原子态的符号表示如下：

$$n^{2S+1}L_j \quad (1.10)$$

例如： $n = 2, S = 1, L = 1, J = 1$ 的氦原子态(对应着氦原子的一个能级)，可表示为 2^3S_1 ； $n = 2, S = 0, L = 1, J = 1$ 的氦原子态(对应着氦原子的另一个能级)，可表示为 2^1P_1 。

对于三个以上电子情况，可按类似方法处理。

(1.10)式中的 $2S + 1$ ，表示多电子原子中原子能级的多重态。核外电子(价电子)的数目与原子能级多重态之关系如表 1.1 所示。

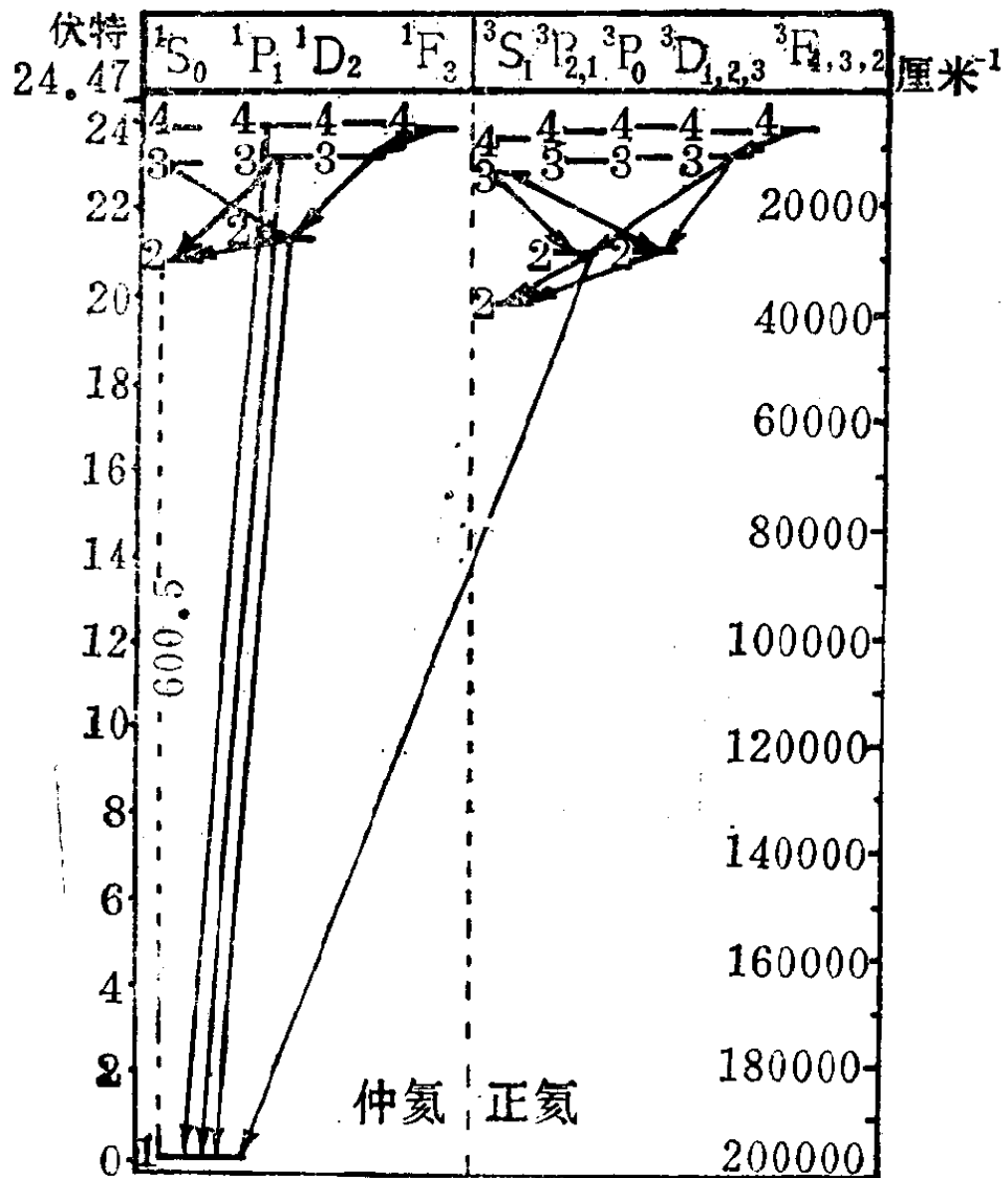


图 1.5 氦的能级图

多电子原子能级之间的量子跃迁，需要满足选择定则：

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (但 } J=0 \text{ 到 } J=0 \text{ 除外)}$$

(1.11)

满足选择定则(1.11)的量子跃迁，对应着光子的发射或吸收。图 1.5 给出氦原子(二个核外价电子)的能级及相应的光谱跃迁。

表 1.1 核外电子数目的可能多重态

核外价电子数	可能的多重态
1	双重态
2	单态、三重态
3	双重态、四重态
4	单态、三重态、五重态
5	双重态、四重态、六重态

第二节 双原子分子能级及其光谱

双原子分子就是由二个原子组成的分子，它们是最简单的分子。

上节讲到，原子内部的电子处于不同的状态，形成了不同的能级。与此类似，双原子分子内部的电子处于不同的状态，也会形成不同的电子能级。

但是，双原子分子内部的二个原子之间存在着相对振动，因此，在同一个电子能级上，还附加有不同的振动能级。

与此同时，双原子分子作为一个整体，还会在空间转动。因此，在同一振动能级上，还附加着不同的转动能级。

取一级近似，忽略电子振动与转动之间的相互影响，分子的能量可简单看成是电子能量、振动能量和转动能量三者之和，即

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}}$$

一、双原子分子的振动能级

各种双原子分子的振动势能曲线 $U(r)$ ，大体上都有如图 1.6 所示的变化规律。

在理论上, $U(r)$ 通常采用

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-\sqrt{\frac{k}{2D_e}}(r - r_e)} \right]^2 \quad (1.12)$$

的函数形式, 它称之为莫尔斯势能函数。

(1.12) 式中的 r_e 为双原子分子相对振动的平衡距离, k 为力常数, 它与势能函数 $U(r)$ 有如下关系:

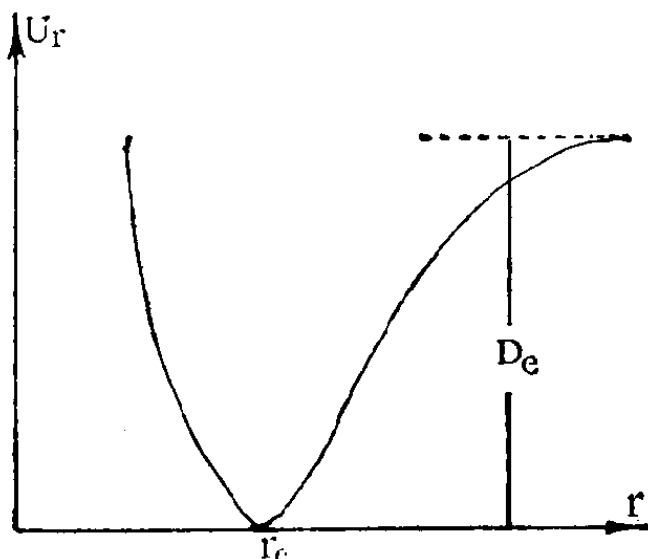


图 1.6 双原子分子的振动势能曲线

$$\frac{dU(r)}{dr} = k(r - r_e) \quad (1.13)$$

如果注意到两原子间相互作用力 f 可表示为:

$$f = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (1.14)$$

则 k 相当于弹性系数, 在简谐振动近似下, 分子简谐振动的固有频率:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.15)$$

其中 μ 为两个原子的折合质量