激光光谱学原理与技术

张国威　王兆民　编著

104213850

211030 00063115

北京理工大学出版社

激光光谱学(原理与技术)

张国威　王兆民　编著

北京理工大学出版社

内 容 简 介

激光光谱学是一门新兴的学科，激光光谱技术也是正在发展中的新技术。本书主要内容可分两部分。第二、三、四章主要介绍激光光谱学用基本仪器设备和有关技术，包括可调谐激光器、光谱光电探测技术和基本光谱参量的检测技术等。第五、六、七、八章讲述了各种激光光谱的原理与实验方法，主要介绍了高灵敏度、高光谱分辨率和高时间分辨率光谱技术。此外还简要地介绍了光谱学的基本知识并列举了激光光谱一些有代表性的应用。

本书可作为高等院校光电子技术及应用物理等专业研究生和高年级本科生的教材，亦可供有关科技人员参考。

激光光谱学(原理与技术)

张国威　王兆民　编著

•

北京理工大学出版社出版

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

北京密云华都印刷厂印装

•

850×1168毫米　32开本　13.375印张　347千字

1989年6月第一版　1989年6月第一次印刷

ISBN 7-81013-236-9/O·40

印数：1—1600册　定价：3.15元

前　言

激光光谱学是自激光技术出现以来，在经典光谱学基础上发展起来的一门新兴科学技术。经典光谱学已有二百多年的发展史。十七世纪中期，伟大的科学家牛顿进行了著名的色散实验，由此开始了光谱学的发展，不过在起初的一百多年内，其发展极为缓慢，直到十九世纪初，从著名的物理学家夫琅和费用他发明的棱镜光谱仪观察到太阳谱线开始，才逐渐发展起来，进入了光谱学发展的盛期。光谱学的迅速发展对推动微观物理学的发展起了极为重要的作用，如对麦克斯韦电磁理论的证实，普朗克由辐射定律提出的量子假说等等，都渗透着光谱学不可磨灭的功绩。可以说，没有光谱学的成就，也就不会有物理学、化学等许多科学的今天。二十世纪初，经典光谱学已十分成熟并得到了广泛的应用，在冶金、电子、化工、医药、轻工、食品等各工业部门，光谱分析都是十分重要的分析手段。但由于受当时光谱探测技术水平所限，经典光谱学所能达到的探测灵敏度、光谱分辨率及分析速度已不能适应科学技术发展的要求。

六十年代初高强度、高单色性激光的出现，给光谱学这门科学又赋予了新的生命力，特别是可调谐激光器的出现和发展，使光谱学研究的深度和广度发生了革命性的变化，光谱分析的极限探测灵敏度、光谱分辨率、时间分辨率、空间分辨率都提高了好几个数量级。如用多频共振电离光谱方法，已实现对单个原子的探测；用高分辨率可调谐激光器，其光谱分辨率可达 10^{11}，甚至更高；用微微秒、亚微微秒可调谐激光器，可研究原子、分子的瞬态效应和瞬态过程；用激光高空间相干性，可对微米级小空间区域进行微区分析等。因此，在短短的十几年时间内，各种激光光谱分析方法，如雨后春笋，十分活跃。不仅从根本上改变了吸

收光谱、发射光谱、荧光光谱、光声光谱等经典光谱的面貌，而且发展了非线性光谱学、相干光谱学、瞬态光谱学、多光子光谱学等许多新的分支。据不完全统计，各种激光光谱方法已有几十种之多，已经发展成为一门新的学科——激光光谱学。此外，从六十年代以来发展起来的高灵敏度探测系统，微机处理系统和传感系统的发展，也促进了激光光谱学的发展，并且逐步走向实际的应用，现已在化学、生物医学、环境科学等领域得到了应用。

本书不可能全面介绍激光光谱学的方法与技术，只能讲述有代表性的、有应用价值的和较成熟的一些原理(方法)、技术及其仪器设备。全书共分四部分：第一章为光谱学的基本知识；第二～四章为激光光谱学研究用的基本仪器设备和光谱基本参量的测试方法，除简要介绍色散与干涉型光谱仪器及其应用外，着重介绍可调谐激光器和光谱光电探测技术；第五～八章将介绍几种激光光谱学的原理(方法)与实验技术，重点是各种高灵敏度、高光谱分辨率、高时间分辨率光谱学；第九章列举了部分较成熟的激光光谱应用。

本书的一、二、四部分由北京理工大学(原北京工业学院)张国威编写，第三部分由长春光机学院王兆民编写。哈尔滨工业大学马祖光教授、王琪副教授审阅了全稿，提出了许多宝贵的意见，吉林大学魏振乾、娄玉华同志曾给予具体帮助，在此一并表示衷心的感谢。

由于时间仓促，书中错误之处在所难免，热忱希望读者批评、指正。

编　者

1988年10月

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目　录

第一章　光谱学的基本知识……（1）
§1.1　光的发射和吸收 ……（1）
§1.2　光谱线的线宽和线型 ……（17）
主要参考文献
第二章　光谱仪器……（34）
§2.1　分光计 ……（34）
§2.2　干涉仪 ……（53）
§2.3　波长测定和波长计 ……（87）
主要参考文献
第三章　光谱的光电探测技术……（95）
§3.1　光电探测器 ……（95）
§3.2　光电探测仪器 ……（117）
主要参考文献
第四章　光谱学用激光器……（135）
§4.1　激光产生的基础 ……（135）
§4.2　激光谐振腔的模谱和选模 ……（138）
§4.3　激光的性能和固定波长激光器 ……（146）
§4.4　可调谐激光器 ……（151）
§4.5　波长的同步调谐 ……（201）
§4.6　频率稳定和强度稳定 ……（206）
主要参考文献
第五章　激光吸收光谱与激光荧光光谱……（213）
§5.1　高灵敏度检测方法 ……（216）
§5.2　激光磁共振和斯塔克激光谱 ……（243）
§5.3　激光感生荧光光谱 ……（250）
§5.4　激发态光谱 ……（256）
§5.5　双共振光谱学 ……（260）

主要参考文献
第六章 高分辨率无多普勒效应光谱学 …… (269)
§6.1 准直分子束光谱 …… (270)
§6.2 饱和光谱学 …… (280)
§6.3 偏光光谱学 …… (295)
§6.4 无多普勒多光子光谱学 …… (305)
主要参考文献
第七章 多光子光谱学 …… (316)
§7.1 非线性喇曼光谱 …… (316)
§7.2 多光子光谱学 …… (347)
主要参考文献
第八章 时间分辨率光谱学 …… (356)
§8.1 超短脉冲的产生 …… (358)
§8.2 寿命的测定 …… (366)
§8.3 微微秒光谱学 …… (377)
§8.4 相干瞬态与脉冲傅里叶变换光谱学 …… (386)
主要参考文献
第九章 激光光谱的应用 …… (406)
§9.1 激光光化学 …… (406)
§9.2 激光同位素分离 …… (408)
§9.3 激光遥感技术 …… (411)
§9.4 激光光谱与生物学 …… (415)
§9.5 激光光谱在医学中的应用 …… (418)
主要参考文献

第一章　光谱学的基本知识

§1.1　光的发射和吸收

1.1.1　吸收、受激发射和自发发射

具有能级E_1和E_2的分子，当能级间符合跃迁选择定则时，处于高能态E_2的分子可发射光，处于低能态E_1的分子则可吸收光，光的频率由玻尔关系式给出（图1-1）

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \tag{1-1}$$

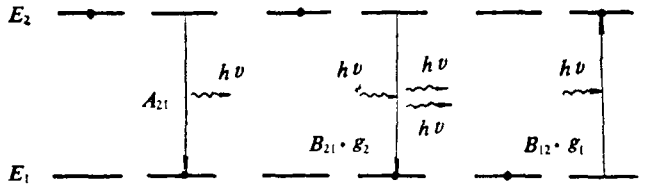


图1-1　两能级系统与辐射场的作用

一个分子在辐射场中吸收一个能量为$h\nu$的光子，从E_1激发到E_2，这过程叫做受激吸收。每一次吸收都使电磁波一个模中的光子数减少一个。一个分子每秒内吸收一个光子的几率为dP_{12}/dt，与入射的能量为$h\nu$的光子数密度成正比，即正比于入射光谱能量密度$\rho(\nu)$，可表示为

$$\frac{d}{dt}P_{12} = B_{12}\rho(\nu) \tag{1-2}$$

常数B_{12}称为受激吸收的爱因斯坦系数。

同样，处于E_2的分子，在入射能量为$h\nu$的光子激发下，将发

射一个能量为$h\nu$的光子，并跃迁到E_1态，这过程叫做受激发射。发射的光子加入到入射场的模中，使原激发光子所属模中的光子数增加一个，与式（1-2）相似，一个原子每秒内发射一个光子的几率为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P_{21}=B_{21}\rho(\nu) \tag{1-3}$$

常数B_{21}称做受激发射的爱因斯坦系数。

一个处于E_2态的受激分子，也能自发地（没有外激发场存在）将它的激发能量转变为能量$h\nu$的光子，而跃迁到低能态E_1。自发发射可能向任意K矢量方向发射，而使该波矢K的模中的光子数增加一个，当发射是各向同性时，所有不同K的模中增加自发发射光子的几率也相同，一个分子每秒内自发发射一个$h\nu$光子的几率，取决于分子的结构和所选择的跃迁$E_2\longrightarrow E_1$，而与外辐射场无关，即有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}P^{s}_{21}=A_{21} \tag{1-4}$$

A_{21}称为自发发射爱因斯坦系数或自发跃迁几率。下面给出三个爱因斯坦系数B_{12}、B_{21}和A_{21}之间的关系。假设在空腔中单位体积内的分子总数为N，热平衡时，能级E_i的粒子数N_i（E_i）遵守玻耳兹曼分布

$$N_i=\frac{Ng_i}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \tag{1-5}$$

式中g_i是能态E_i的统计权重，而

$$Z=\sum g_i\exp(-E_i/kT)$$

是状态和，它是一个归一化因子，以使

$$\sum_i N_i=N\ [\text{即}(1/N)]\sum_i N_i=1)$$

在稳定情况下，不考虑其它弛豫过程的影响时，每单位体积内每秒吸收的光子数——总吸收速率$N_1B_{12}\rho(\nu)$，必等于总发射速率$N_2B_{21}\rho(\nu)+N_2A_{21}$，即

$$[B_{21}\rho(\nu)+A_{21}]N_2=B_{12}\rho(\nu)N_1 \tag{1-6}$$

由式（1-5）可得

$$N_2/N_1=\frac{g_2}{g_1}\exp\left[-\frac{E_2-E_1}{kT}\right]$$

$$=\frac{g_2}{g_1}\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \tag{1-7}$$

对式（1-6）求解$\rho(\nu)$，代入式（1-7），得

$$\rho(\nu)=\frac{A_{21}/B_{21}}{(g_1B_{12}/g_2B_{21})\exp(h\nu/kT)-1} \tag{1-8}$$

而由热辐射的普朗克公式已知

$$\rho(\nu)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT)-1} \tag{1-9}$$

式（1-8）和（1-9）必须对任意温度T和所有频率ν都有效，比较相应的系数可得

$$B_{12}=\frac{g_2}{g_1}B_{21} \tag{1-10}$$

$$A_{21}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}B_{21} \tag{1-11}$$

式（1-10）表明，当能级E_1和E_2的统计权重相等时，受激发射和吸收的几率相等。

因单位体积内，频率ν至$\nu+\mathrm{d}\nu$之间的模数，即光谱模密度为

$$m(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\mathrm{d}\nu \tag{1-12}$$

则式（1-11）可写成

$$A_{21}=h\nu m(\nu)B_{21} \tag{1-13}$$

而受激发射的几率为$\rho(\nu)B_{21}$，因此，只要

$$\rho(\nu)>h\nu m(\nu) \tag{1-14}$$

或 $$\frac{\rho(\nu)}{h\nu m(\nu)}>1 \qquad (1\text{-}15)$$

则受激发射几率总是大于自发发射几率。式（1-15）的左边表示激发场任意模中受激发射速率与自发发射速率之比，即该模中的光子数。图1-2画出了不同温度时，热辐射场中每个模的平均光子数$\bar{n}$与频率ν的关系。可以看出，在可见光谱区内，在通常实验可达到的温度条件下，光子数都小于1。这意味着，热辐射中每个模的自发发射远远超过受激发射，如一个100W的白炽灯，

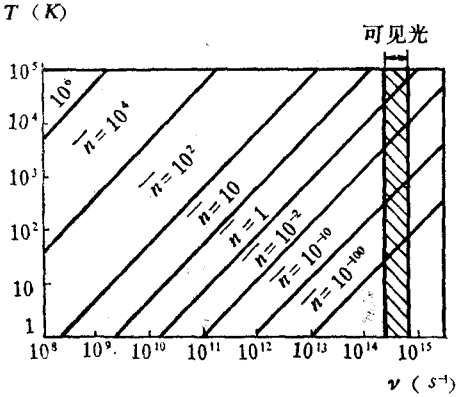


图1-2 每个模的平均光子数与频率和温度的关系

在距灯丝仅10cm的地方，$\lambda=500$nm附近，每个模的光子数约为10^{-3}。如果分子处在这样的辐射场中，其受激发射是微不足道的，而自发发射占了绝对优势。即使用光强很强的高压汞灯，并聚焦成斑点，其中最强的辐射线$\lambda=253.6$nm处，每个模约有光子数10^{-2}个，受激发射也还不起什么重要作用。但是，如果把辐射能量集中到几个模上，这时，即使总自发发射仍大于受激速率，但它分散在所有的模中，而在这几个模中的光子数可变成非常大，使受激发射在这些模中占有优势，激光器就是应用这种选模的原理实现受激放大的。如He-Ne激光器的谐振腔内，当光集中在一个模上振荡时（单模激光器），这个模中的光子密度约为

需要全本请访问 www.ertongbook.com

10^7，这时该模上的自发发射是微不足道的（因其分配在不同空间方向的所有模数上，假设受激气体的体积为$1cm^3$，总模数约为3×10^8个）。

1.1.2 线光谱和连续光谱

所谓光谱，是辐射源辐射能的频率（波长）分布，通过光谱仪器分光后，不同频率单色光入射狭缝像（光谱线）的集合。

光谱一般可分为线光谱、连续光谱和带光谱。

线光谱 由许多条分立的谱线所组成，例如氢原子光谱的巴尔末线系，它是由十多条不同频率（波长）线光谱组成。

通常，原子在束缚能级之间的跃迁，产生分立的线光谱，受激原子从高能级E_k跃迁到低能级E_i，发射的光子具有能量

$$h\nu_{ik}=E_k-E_i \tag{1-16}$$

这时在ν_{ik}处产生分立的线状发射光谱（见图1-3）

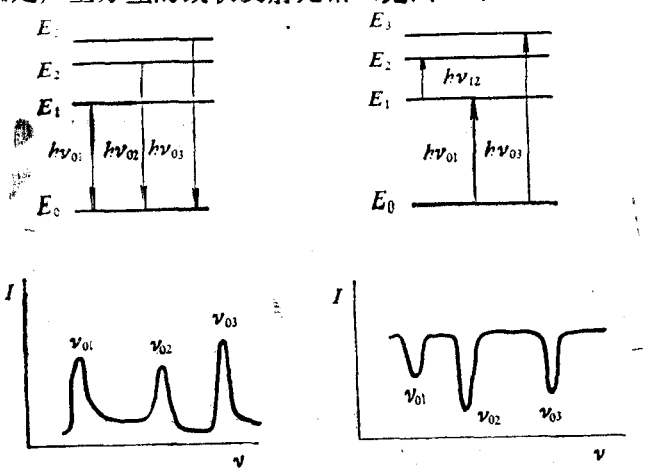


图1-3 线状发射光谱和吸收光谱

它的逆过程，原子从低能级E_i跃迁到高能级E_k，吸收能量为$h\nu_{ik}=E_k-E_i$的光子，如入射辐射具有连续的光谱分布，则在透过光频ν_{ik}处出现线状吸收光谱。

连续光谱 谱线无分离而连续过渡的光谱分布叫连续光谱。如上所述，热辐射产生的是连续谱，而原子或分子在辐射的激发下，若高能级E_i超过了电离能或其中有一能级是离解能也形成连续分布的吸收光谱（图1-4）。

带光谱 它是介于线光谱与连续光谱之间的一种光谱结构，通常的分子光谱为带光谱，图1-5为一双原子分子能级示意图，A和B是电子能级，在同一电子能级A上，因振动能量不同分成若

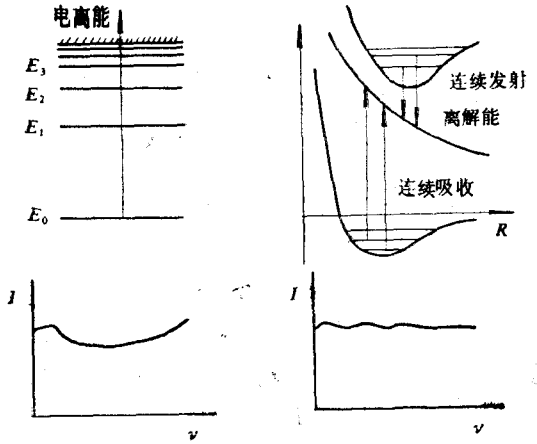


图1-4 连续吸收光谱

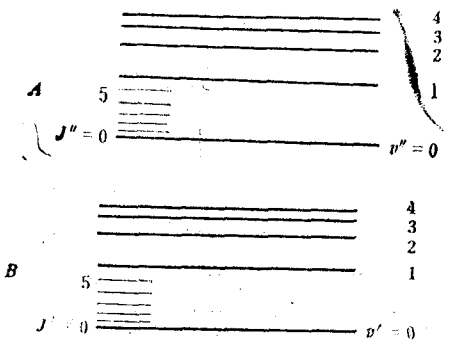


图1-5 双原子分子能级图

干振动能级$v=0$，1，2，…等。同样，电子能级B也分成$v=0$，

1，2，…等振动能级。而同一电子能级和同一振动能级的分子，它的能量还要因转动能量的不同而分为若干转动能级 $J=0$，1，…等。因此，分子能量E为这三部分之和

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{1-17}$$

其中，E_e，E_v，E_r分别为电子能量、振动能量和转动能量。因此，当转动能级间隔足够小，而光谱仪的分辨本领又不能分辨开时，就将形成带光谱。

电子能级差，一般为1～20eV（即相应波数为8×10^3～$1.6\times10^5 cm^{-1}$），这个能量的光子主要对应可见光与紫外光谱区（包括UUV和XUV），原子光谱与分子的电子光谱大致在这个范围，如5eV，约为$\lambda=250nm$；若为2eV，则$\lambda=600nm$。

分子振动能级的间隔ΔE_v（$\Delta v=1$）多在0.05～1eV（波数2×10^2～$8\times10^3 cm^{-1}$）之间，如果为纯分子振动能级间的跃迁，分子振动光谱的位置一般在红外光谱区。例如，0.5eV的光子，则在2.4μm。如果是不同电子能级间跃迁，又存在不同振动能级间的跃迁，则将产生一系列谱线。例如：两电子态能量差为5eV（$\lambda=250nm$）。若$\Delta E_v=0.1eV$，则相当于电子态能量差的2%。对应约为5nm，即形成一系列间隔为5nm的光谱线。

分子转动能级的间隔ΔE_r（$\Delta J=1$），小于0.05eV，（对应波数为0.1～$100cm^{-1}$）。纯分子转动光谱，一般在远红外区，并可到微波区。与电子跃迁和振动跃迁同时发生的转动能级间的跃迁，将在振动谱线之间产生一系列的分子转动光谱。

所以，分子光谱一般包含有若干谱带系，它们与不同的电子能级跃迁相对应；每个谱带系包含有若干谱带，它们与不同电子能级上的各振动能级间跃迁相对应；一谱带内又包含有若干谱线，它们与不同电子振动能级的各转动能级间跃迁相对应。

1.1.3 振子强度

当电磁波通过一原子（分子）系统时，由于系统的吸收而使波的振幅减弱。实际上，在描述光的吸收时，不用振幅，而用强度。因为实际测量的是强度，设入射平面波的强度为$I(\omega)$，在Z方向传播通过均匀介质，则路程dZ上被吸收的强度（图1-6）为

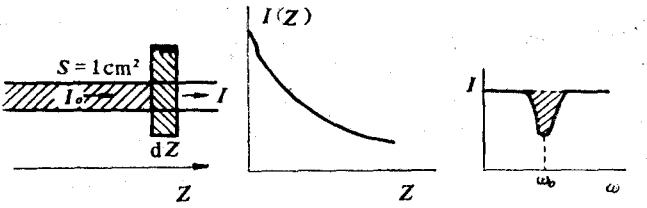


图1-6 光在光学薄层中的吸收

$$dI = -\alpha I dZ \tag{1-18}$$

吸收系数α表示单位间隔路程$dZ = 1cm$吸收的份额dI/I，如果α为与I无关的常数，对式（1-18）积分，得到比厄定律

$$I = I_0 \exp(-\alpha Z) \tag{1-19}$$

式中 $I_0 = I(Z=0)$

经典理论把原子电子看作是在外场作用下的受迫振荡的阻尼谐振子；应用这种经典物理模型，可以得到电磁波通过原子系统的消光系数和色散。而吸收系数为

$$\alpha = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda} = 2k\varkappa \tag{1-20}$$

其中，消光系数为

$$\varkappa = \frac{N_1 q^2}{8\varepsilon_0 m\omega_0} \cdot \frac{\gamma}{(\omega_0-\omega)^2 + (\gamma/2)^2} \tag{1-21}$$

其中，q为电荷，m为质量，γ为阻尼系数，N_1为原子密度，ω_0为吸收的本征频率。

电磁波通过系统，引起波矢量的改变，即产生的色散为

$$n' = 1 + \frac{N_1 q^2}{4\varepsilon_0 m\omega_0} \cdot \frac{\gamma}{(\omega_0-\omega)^2 + (\gamma/2)^2} \qquad (1\text{-}22)$$

图1-7给出了在原子(分子)跃迁本征频率附近，$\varkappa$ (ω) 和n' (ω) 的关系曲线。

但实际上，原子和分子往往有许多的能级，因此，一般不只是有一个吸收光的本征频率，而有多个能吸收光的本征频率。这时吸收系数的值将与分子种类、电子的结构和跃迁前后状态的对称性有关，它可用两能级E_i与E_k间的跃迁几率来表述。原则上说，必须用量子力学近似才可能算出这种跃迁几率。这里，我们给出所谓的振子强度f的概念来概括的表达这种跃迁几率。振子强度f的意义如下。

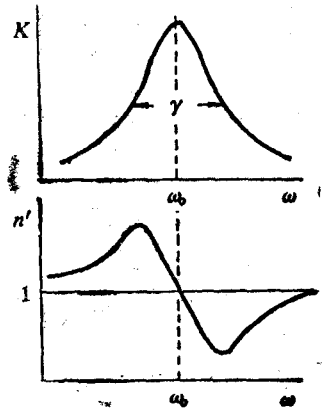


图1-7 消光系数$\varkappa$和色散n'与频率的关系

一个在所观察的光谱范围内具有一个外壳电子（激活电子）的原子，可以用一个振动电荷为$q = -e$的经典振子的总吸收来表述。即能级E_i上一个原子的总吸收是所有的可能的跃迁$E_i \to E_k$产生的吸收之和。因此，每一个$E_i \to E_k$跃迁只对总吸收有f_{ik}部分的贡献，值$f_{ik} < 1$就称做$E_i \to E_k$跃迁的振子强度。显然，N个原子在$E_i \to E_k$跃迁时的吸收，则等于Nf_{ik}。

由振子强度f_{ik}的定义，可以得到关系式

$$\sum_k N f_{ik} = N, \qquad \sum_k f_{ik} = 1 \qquad (1\text{-}23)$$

根据托马斯、莱雪和库恩的累加定理，具有p个激活电子的原子则有

$$\sum_k f_{ik} = p \qquad (1\text{-}24)$$

这里，累加是对由能级E_i出发，到所有能达到的E_k能级而言（包括连续的）。如果E_i是一受激能级，则有可能发生向较低能级的

感应发射，而引起有效吸收减弱。为此，对于$E_i > E_k$所对应的振子强度f_{ik}则取负值。

例如，钠的双D线的f值分别为

$$f(3S-3P_{1/2})=0.325; \quad f(3S-3P_{3/2})=0.65$$

这意味着双D线约占总振子强度的97.5%。

考虑到振子强度f_{ik}，在E_i能级上原子（分子）的吸收和色散的公式（1-21）和（1-22）可表达为

$$n_i = 1 + \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{(\omega_{ik}^2 - \omega^2) f_{ik}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \omega^2} \tag{1-25}$$

$$\kappa_i = \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{\omega f_{ik} \gamma_{ik}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \omega^2} \tag{1-26}$$

根据式（1-25）和（1-26），振子强度f_{ik}可以通过实验测定吸收线型（$\kappa_i(\omega)$）和色散线型（$n_i(\omega)$）来确定。如用所谓的“钩形法”测定ω_{ik}邻近非正常色散区的色散（折射率n_i'与频率ω的关系）。然后由式（1-25）可得到振子强度f_{ik}。

1.1.4 线性吸收与非线性吸收

上节讨论的是只有一个“本征频率”的振子，即只有一对吸收跃迁能级E_1和E_2的情况下，所导出的该频率上的吸收系数，但原子或分子实际上有许多能态，吸收时分子可能从低能态E_i向各个高能态E_k跃迁，总的吸收应是各吸收跃迁产生的吸收的总和。因为在频率间隔$\mathrm{d}\nu$内，每秒单位体积中吸收的功率为

$$\frac{\mathrm{d}W_0}{\mathrm{d}t} = \alpha(\nu) I(\nu) \mathrm{d}\nu \tag{1-27}$$

而所有$E_i \to E_k$跃迁所吸收的功率为

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = \int \alpha_{ik}(\nu) I(\nu) \mathrm{d}\nu \tag{1-28}$$

如果入射强度$I(\nu)$在积分的频率范围内基本上不变，则可近似地

需要全本请访问 www.ertongbook.com