

第七章 光的吸收、色散和散射



第七章 光的吸收、色散和散射

1：吸收

2：色散

3：散射

介质对光的吸收、色散和散射，均系分子尺度上光与物质的相互作用。

没有任何介质对光波或电磁波是绝对透明的，光的强度随传播距离而减少的现象，称为介质对光的**吸收**(absorption)。

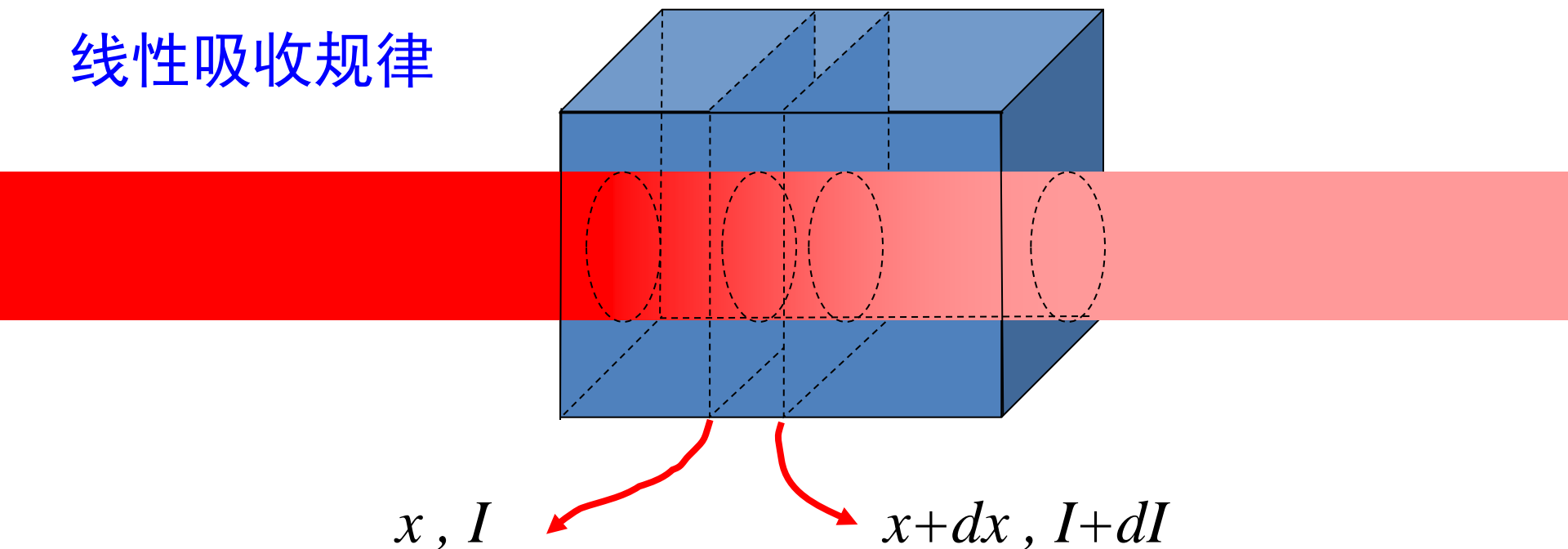
介质中光速与光频或光波长有关，这被称作光的**色散**(dispersion)。

介质的不均匀性将导致光的**散射**(scattering)。

几乎所有光传输器件，如透镜、棱镜或光纤，都必须认真考虑其吸收、色散和散射的影响。

一、吸收

线性吸收规律



$$dI \propto -I dx$$

$$\text{令 } dI = -\alpha I dx \quad \Rightarrow \quad \alpha = -\frac{dI}{I dx}$$

α 称为物质的吸收系数

$$dI = -\alpha I dx \quad \text{即} \quad \alpha = -\frac{dI}{I dx}$$

$$x = 0 \text{ 时, } I(0) = I_0$$

$$\Rightarrow I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

朗伯 (Lambert) 定律

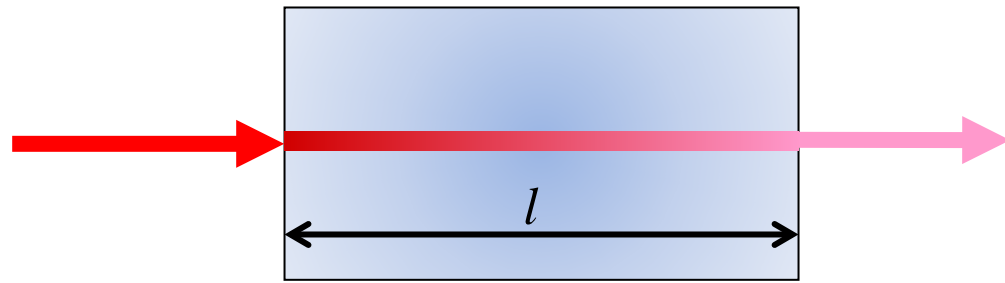
$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

吸光度A(光密度或消光度):

$$A = -\lg T$$

在线性光学介质里, α 与光强无关。

但是在光强比较强时, 光与物质相互作用的非线性光学效应明显表现出来, 此时的 α 与光强有关。比如光限幅效应等。



$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}$$

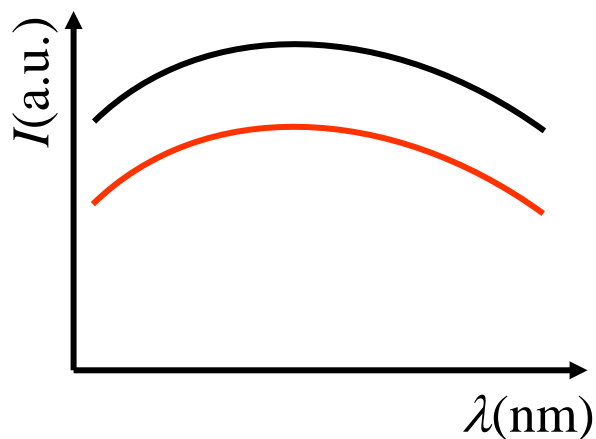
比尔 (Beer) 定律:

浓度较低的液体: $\alpha = kC$

C: 浓度,

k: 单位浓度的吸收系数

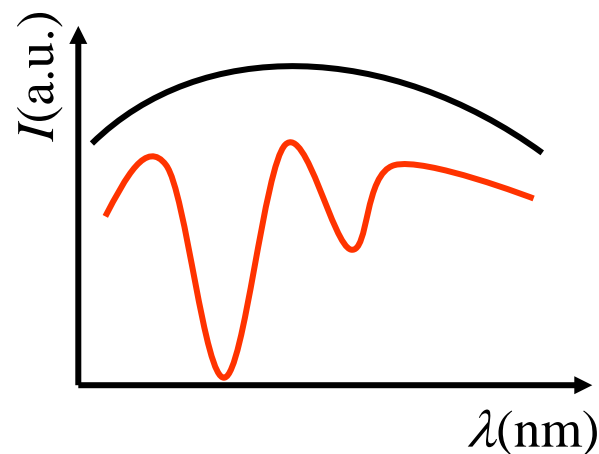
普遍吸收和选择吸收



普遍吸收

不同波长的光具有相同程度的吸收。

(General absorption)



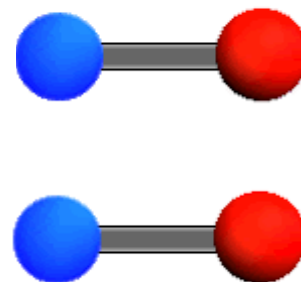
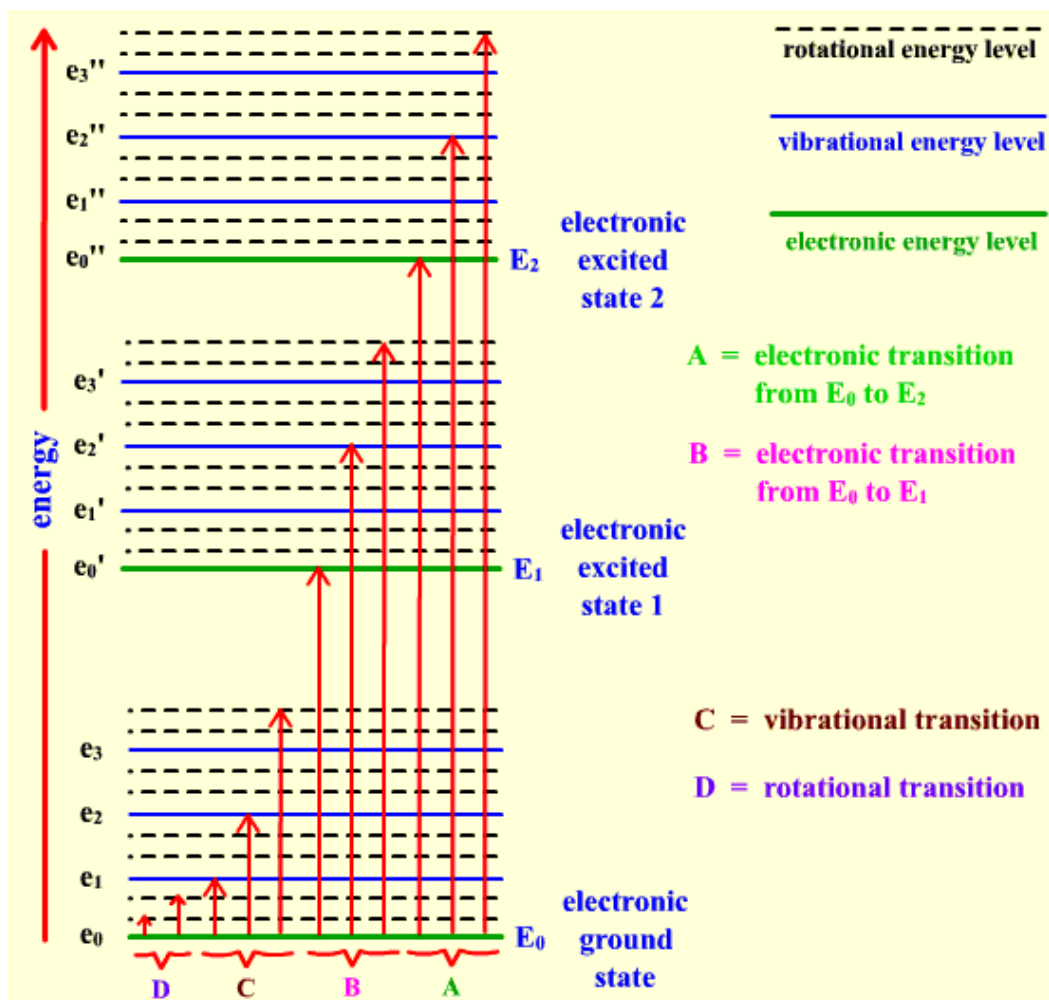
选择吸收

介质对于某些波长的光吸收比较强烈。

(Selective absorption)

选择吸收

分子具有电子能级、振动能级和转动能级。
通常，分子处于低能量的基态，从外界吸收能量后，引起分子能级的跃迁。



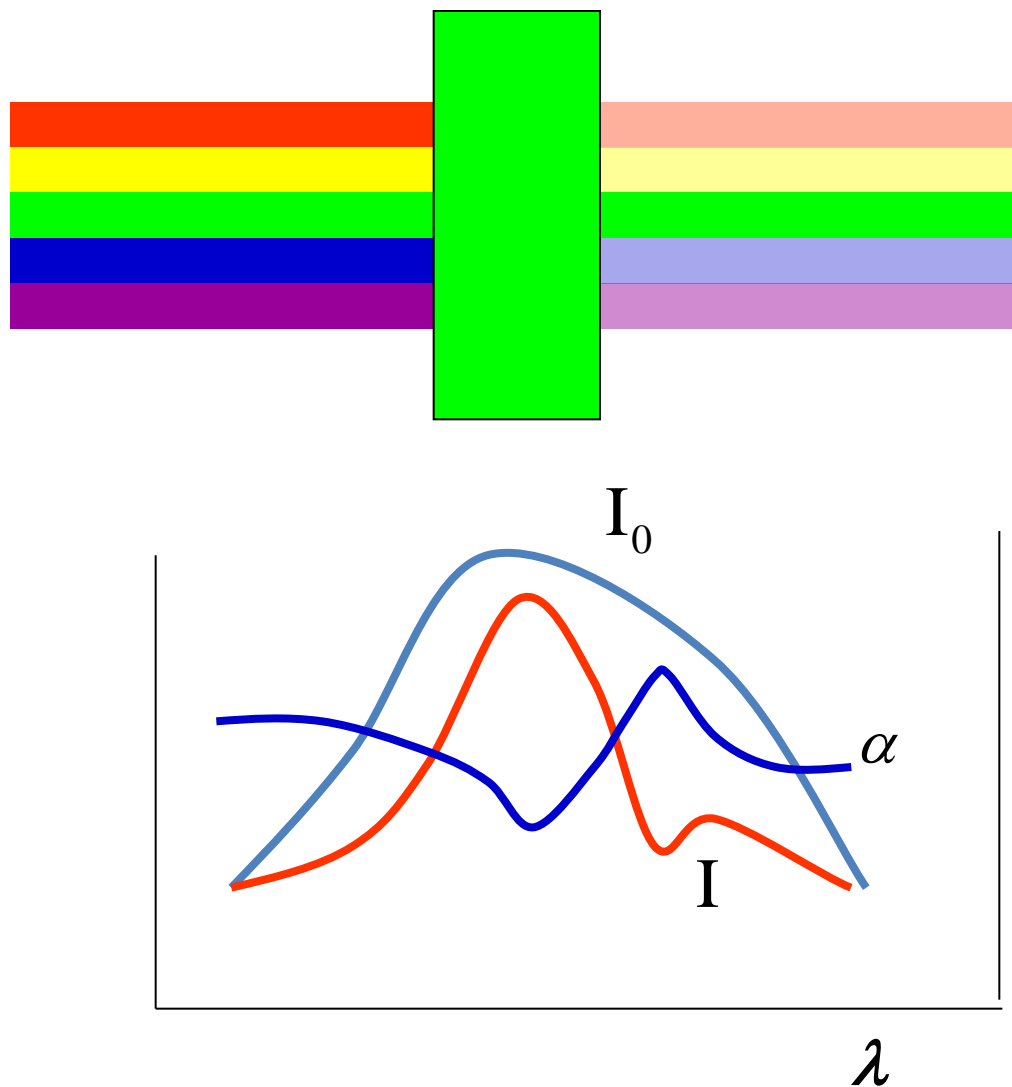
far-UV

near-UV / VIS

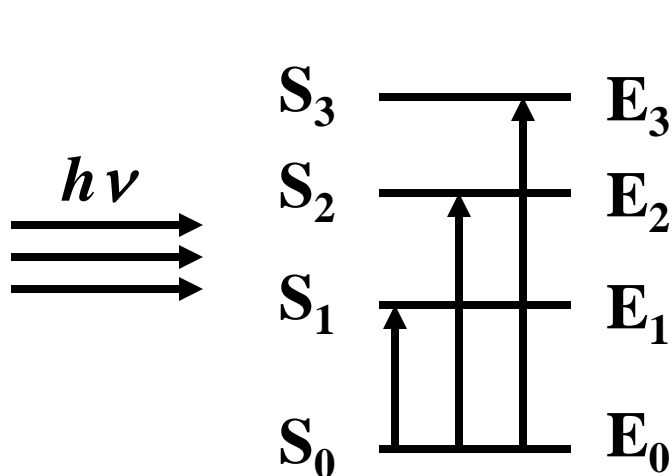
near- & mid-IR

far-IR / MW

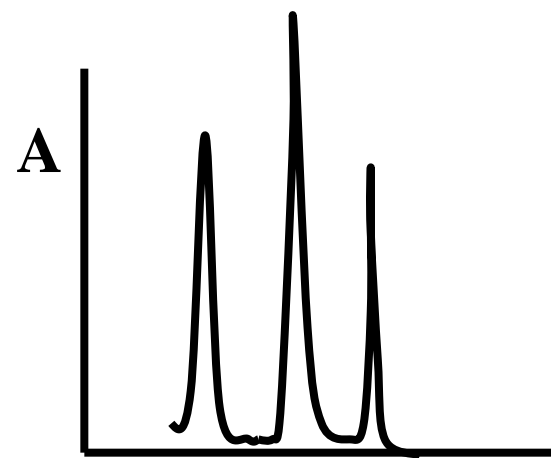
吸收谱 光吸收系数 α 随波长 λ 变化的关系曲线，即 $\alpha \sim \lambda$ 曲线，叫做介质的光吸收谱。



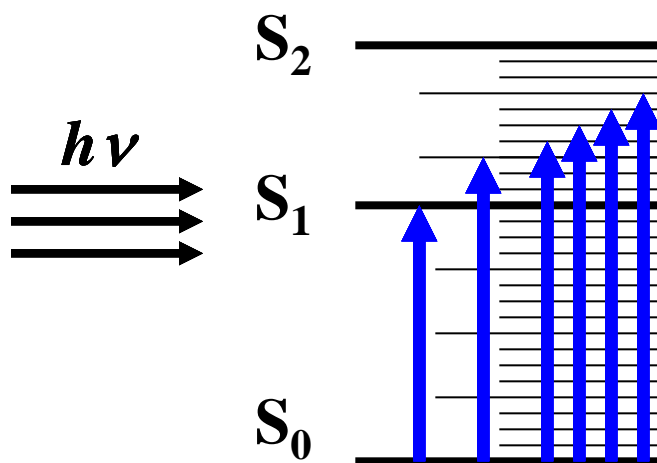
吸收光谱 Absorption Spectrum



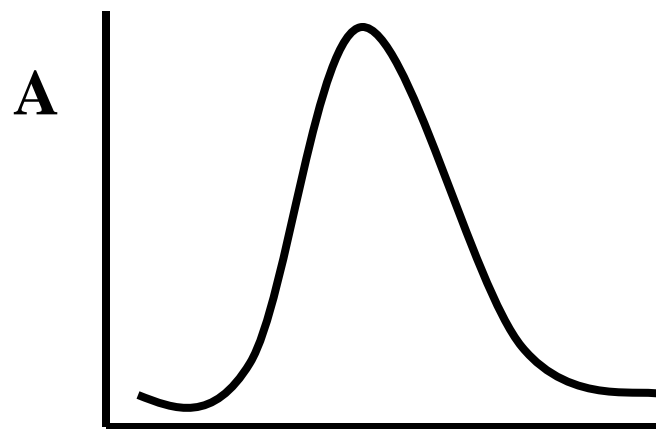
纯电子能态间跃迁



锐线光谱 λ



分子内电子跃迁



带状光谱 λ

原子分子吸收光谱的灵敏度非常高，混合物或化合物中原子分子的极少变化，将导致光谱吸收线的出现或其光密度的很大变化。

历史上就曾依据吸收光谱分析方法发现了铯、铷、铊、铟、镓等多种新元素，这一方法已广泛应用于化学的定量分析。


棱镜光谱仪
光栅光谱仪

复折射率：

考虑到介质对光的吸收，介质的光学性能需要由两个参数来描述，即折射率 n 和吸收系数 α 。

折射率 n 决定了介质中的光速 $v=c/n$

吸收系数 α 决定了介质中光强的衰减



复折射率 \tilde{n}

无吸收透明介质，沿 x 方向传播的平面波函数：

$$\tilde{E}(x, t) = A_0 e^{-i(\omega t - kx)} = A_0 e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

吸收介质中，光强随传播距离 x 衰减：

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha \cdot x}$$

光强和振幅的关系：

$$I(x) = A^2(x) \Rightarrow A(x) = A_0 e^{-\frac{\alpha}{2}x}$$

吸收介质中的波函数可以写成：

$$\tilde{E}(x, t) = A(x)e^{ikx} \cdot e^{-i\omega t} = A_0 e^{-\frac{\alpha}{2}x} \cdot e^{ikx} \cdot e^{-i\omega t}$$

将空间变量 x 相关的两个因子合并在一起

$$\tilde{E}(x, t) = A_0 e^{i\left(k + i\frac{\alpha}{2}\right)x} \cdot e^{-i\omega t} = A_0 e^{i\tilde{k}x} \cdot e^{-i\omega t}$$

$$\text{复波矢 } \tilde{k} = k + i\frac{\alpha}{2}$$

$$\text{实波矢和折射率的关系: } k = \frac{\omega}{c}n$$

$$\Rightarrow \tilde{k} = \frac{\omega}{c}\tilde{n} = \frac{\omega}{c}\left(n + i\frac{c\alpha}{2\omega}\right)$$

$$\text{复折射率 } \tilde{n} = n + i\frac{c\alpha}{2\omega} = n(1 + i\kappa), \quad \kappa = \frac{c\alpha}{2n\omega} = \frac{\lambda_0\alpha}{4\pi n}$$

衰减系数 > 0

二、色散

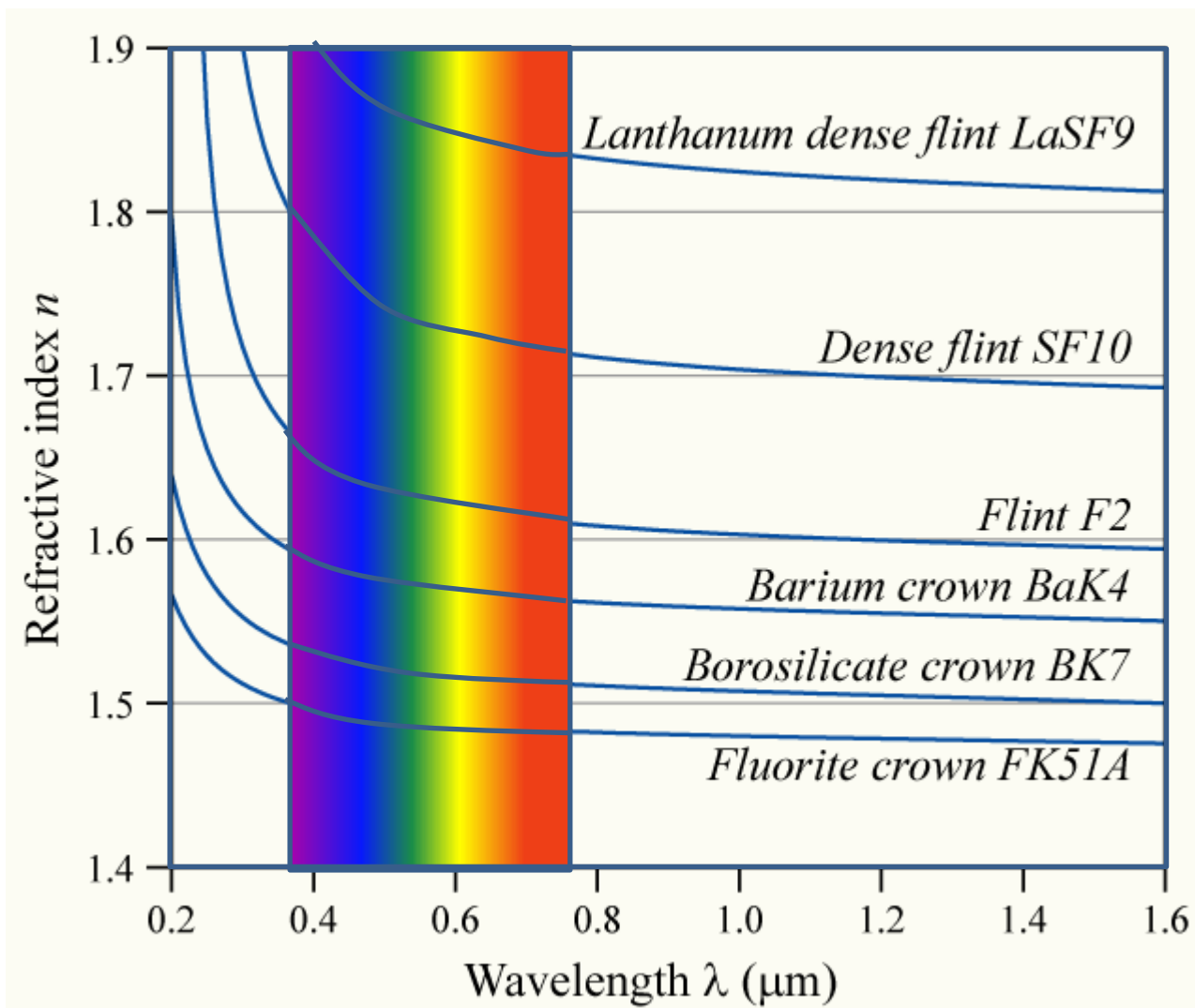
光在媒质中的传播速度或折射率随波长改变

正常色散、反常色散、经典色散理论



正常色散：

透明的介质的折射率 n 随波长 λ 的增加而减小



$n = n(\lambda)$ 可以用一些经验公式来描绘，
比如Cauchy 或 Sellmeier 公式。

Cauchy公式：

1836年，正常色散的经验公式：

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\lambda \text{ 是真空波长})$$



Augustin-Louis Cauchy
(1789–1857)

在可见光波段，在很多材料中，柯西公式相当准确地反映了实际色散曲线。

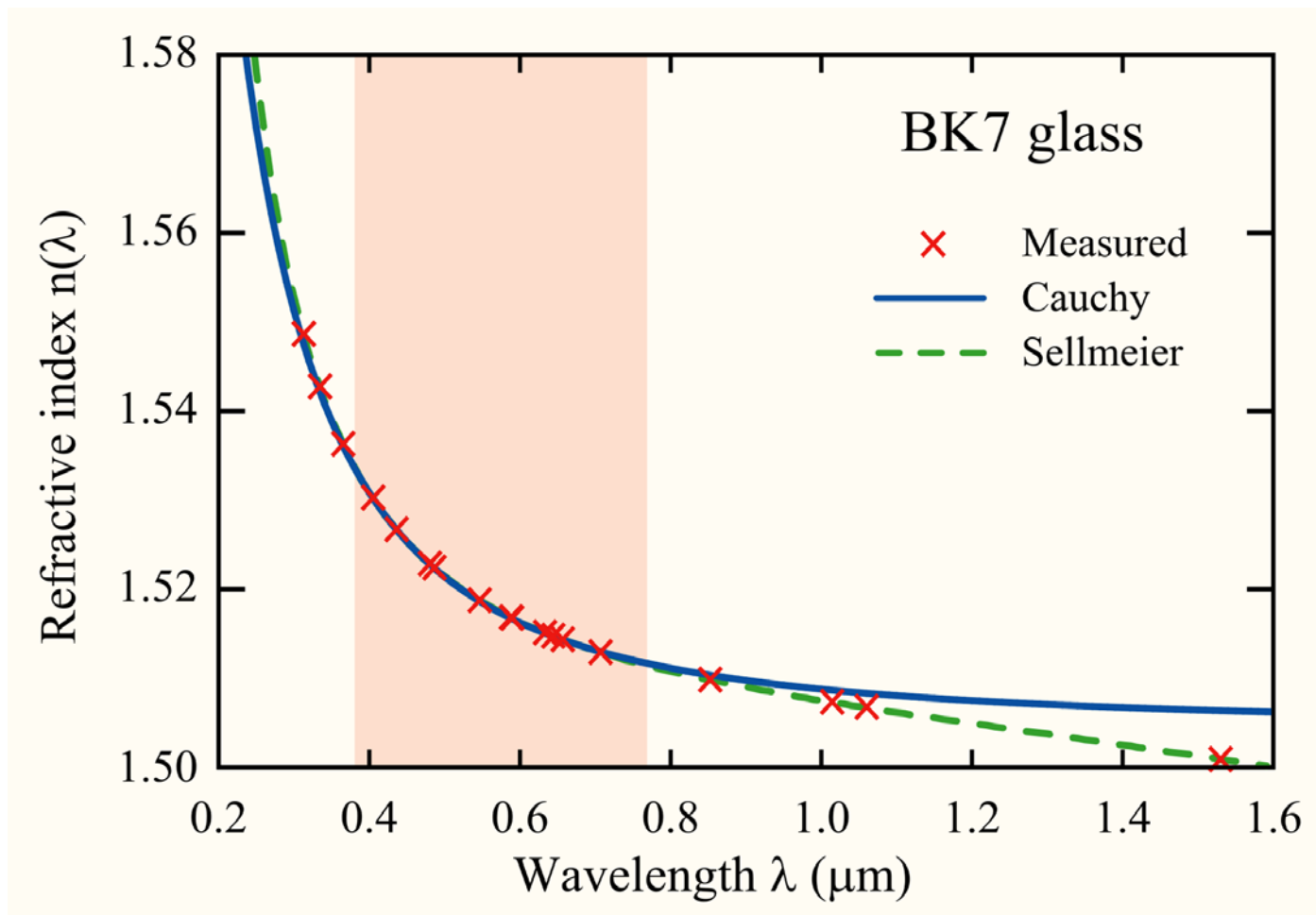
当考察的波长范围不太大时，柯西公式可以只取前两项：

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \qquad \frac{dn}{d\lambda} = -2 \frac{B}{\lambda^3}$$

表明紫段的色散效应比红段的要大。

常用的一些光学玻璃的参数

Material	A	B (μm^2)
Fused silica	1.4580	0.00354
Borosilicate glass BK7	1.5046	0.00420
Hard crown glass K5	1.5220	0.00459
Barium crown glass BaK4	1.5690	0.00531
Barium flint glass BaF10	1.6700	0.00743
Dense flint glass SF10	1.7280	0.01342



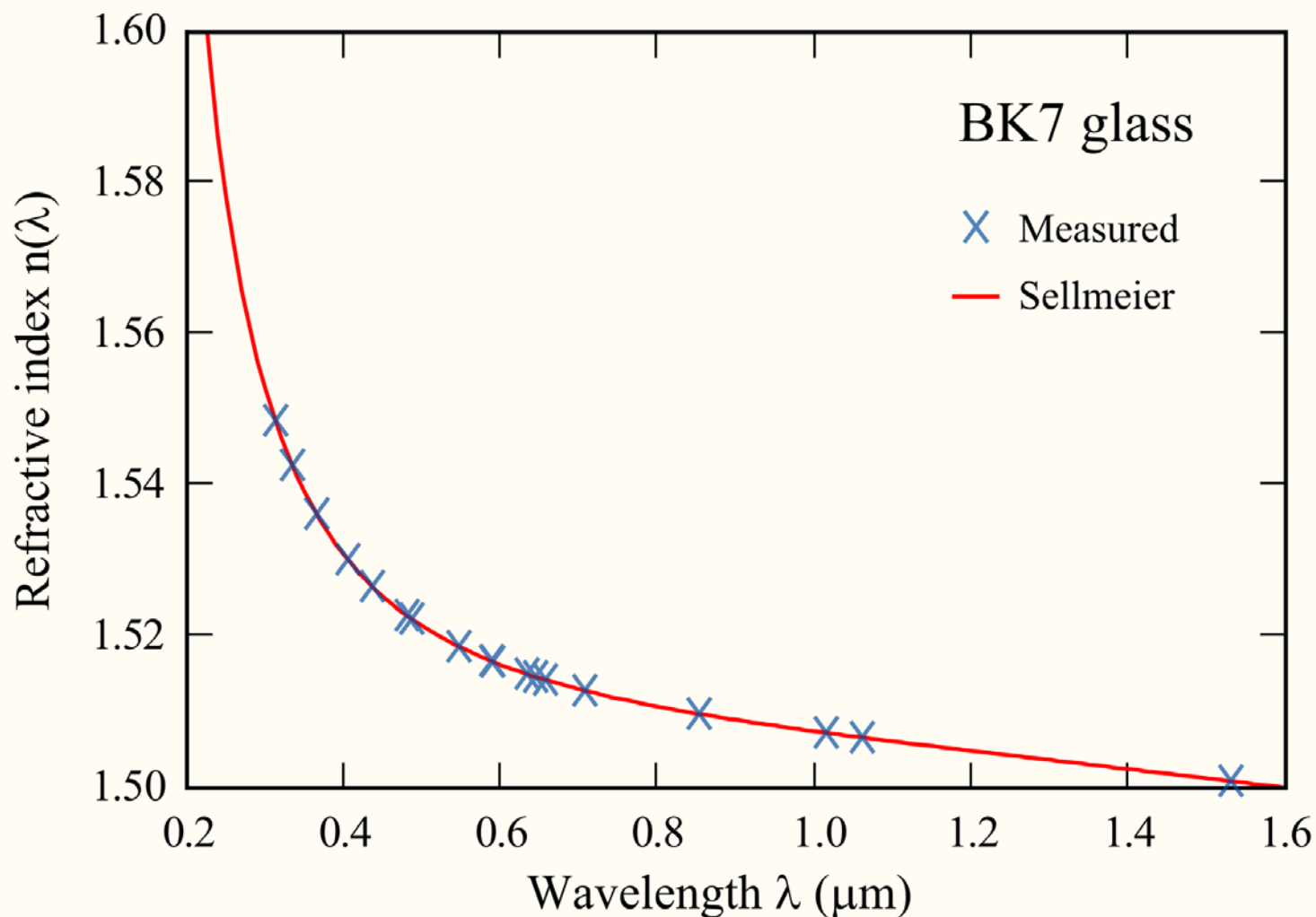
Cauchy公式形式非常简单，在可见光波段和实际情况吻合的比较好，红外波段误差较大。

W. Sellmeier 1871 年提出的Sellmeier公式，是继Cauchy公式之后发展的经验公式，可用于反常色散，从紫外到红外波段和实际数据都吻合的比较好。

$$n^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (\lambda \text{ 是真空波长})$$

Table of coefficients of Sellmeier equation

Material	B_1	B_2	B_3	$C_1/10^{-3}\mu\text{m}^2$	$C_2/10^{-2}\mu\text{m}^2$	$C_3/10^2\mu\text{m}^2$
borosilicate crown glass (BK7)	1.03961212	0.231792344	1.01046945	6.00069867	2.00179144	1.03560653
sapphire (o- wave)	1.43134930	0.65054713	5.3414021	5.2799261	1.42382647	3.25017834
sapphire (e- wave)	1.5039759	0.55069141	6.5927379	5.48041129	1.47994281	4.0289514
fused silica	0.69616630	0.40794260	0.89747940	4.67914826	1.35120631	0.979340025



Sellmeier公式从紫外到可见再到红外波段和实际数据都吻合的比较好。

反常色散：

在介质对光有强烈吸收的波段内(吸收带)，折射率随波长的增加而增大，色散率：

$$\frac{dn}{d\lambda} > 0$$

这与正常色散相反，故称反常色散。

F. -P. 勒鲁于1860年首先在碘蒸气棱镜内观察到反常色散现象。

波包的群速度和波包的展宽

问题的引出

折射率 n

光束在介质表面的折射

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_\theta = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

光束在介质中传播速度

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_v = \frac{v_1}{v_2}$$

迈克耳逊于1885年用钠黄光测定了液体CS₂的折射率（相对于空气），其结果为：

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_\theta = 1.64 \quad \neq \quad \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_v = 1.758$$

问题
解决

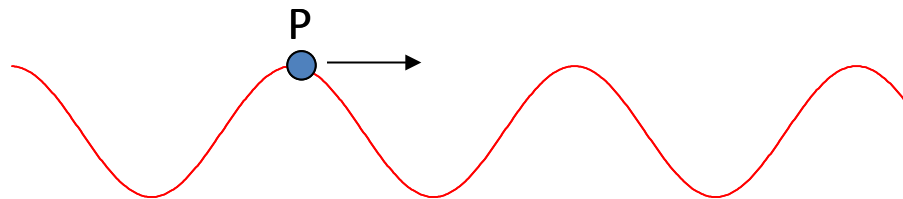
瑞利提出“群速度”

● 波拍的群速度

① 相速度

单色平面光波 $\tilde{U}(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$

点 (x_0, t_0) 的运动状态由它的相位 $(kx_0 - \omega t_0)$ 来刻画，
经历 dt 时间，该运动状态传播到 $(x_0 + dx)$ ；
显然，两个相位值相等。



$$k(x_0 + dx) - \omega(t_0 + dt) = kx_0 - \omega t_0$$

波速为单位时间里运动状态的传播距离： $v_p = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}$

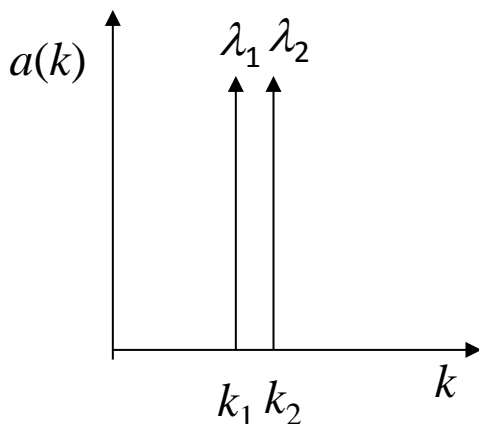
这个速度实际上是相位的传播速度，故称为相速度 Q3

②群速度

对理想单色光，相位的传播速度和能量的传播速度完全一致，故没有必要特意指出其为相速度。

但是，在非单色光的情况下会出现另外一个速度概念——**群速度**，此时才有必要将单色光波的速度称为**相速度**，以示区别。

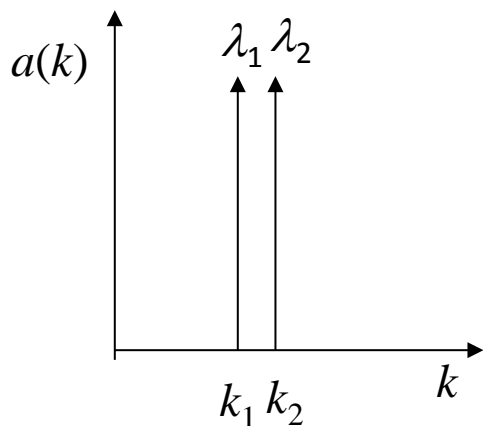
群速度是什么？



最简单的非单色光，含有两个波长 λ_1 和 λ_2 ，相应地含有两个 ω_1 和 ω_2 ， k_1 和 k_2

$$U_1(x, t) = A \cos(\omega_1 t - k_1 x)$$

$$U_2(x, t) = A \cos(\omega_2 t - k_2 x)$$



最简单的非单色光，含有两个波长
 λ_1 和 λ_2 ，相应地含有两个 ω_1 和 ω_2 ，
 k_1 和 k_2

$$U_1(x, t) = A \cos(\omega_1 t - k_1 x)$$

$$U_2(x, t) = A \cos(\omega_2 t - k_2 x)$$

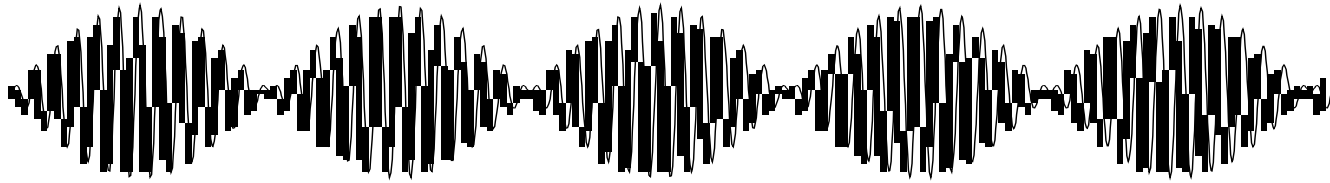
则合成波场为：

$$U(x, t) = U_1(x, t) + U_2(x, t)$$

$$= 2A \cos\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t - \frac{k_1 - k_2}{2} x\right) \cdot \cos\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t - \frac{k_1 + k_2}{2} x\right)$$

$$= 2A \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2} t - \frac{\Delta k}{2} x\right) \cdot \cos(\bar{\omega} t - \bar{k} x)$$

$$U(x, t) = 2A \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right) \cdot \cos(\bar{\omega}t - \bar{k}x) \text{ 形成波拍。}$$



波拍有两个相速度：

$$v_1 = \frac{\omega_1}{k_1} = \frac{c}{n(\lambda_1)}, \quad v_2 = \frac{\omega_2}{k_2} = \frac{c}{n(\lambda_2)} \quad \begin{array}{l} \text{在有色散的} \\ \text{介质中传播,} \\ \text{两者不相等。} \end{array}$$

接收器感受的是波拍带来的能量流，波拍运动的速度，可以由低频包络因子决定：

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \longrightarrow \text{群速度}$$

色散介质：

$$\begin{aligned}v_g &= \frac{\Delta\omega}{\Delta k} = \frac{v_1 k_1 - v_2 k_2}{k_1 - k_2} = v_1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} (v_1 - v_2) \\&= v_2 + \frac{k_1}{k_1 - k_2} (v_1 - v_2)\end{aligned}$$

The diagram illustrates the decomposition of the group velocity equation. It features three colored boxes with definitions and arrows pointing from the corresponding terms in the equation above:

- A red curved arrow points from the \bar{k} term to the pink box: $\bar{k} = \frac{1}{2}(k_1 + k_2)$ — 平均波数
- A green curved arrow points from the $\frac{\Delta v}{\Delta k}$ term to the green box: $\frac{\Delta v}{\Delta k} = \frac{(v_1 - v_2)}{(k_1 - k_2)}$ — 色散项
- A blue straight arrow points from the \bar{v} term to the blue box: $\bar{v} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)$ — 平均速度

$$\Rightarrow v_g = \bar{v} + \bar{k} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta k}$$

正常色散： $v_g < \bar{v}$ ； 无色散： $v_g = \bar{v}$ ； 反常色散： $v_g > \bar{v}$

三、散射

在高空没有多少尘粒，故以分子散射(瑞利散射)为主，散射光的光强与入射光的波长四次方成反比。短波长光波散射强烈，在高空的散射光便以青、蓝、紫光等为主，使天空呈蔚蓝色。

尘粒和水滴的尺度一般大于可见光波长，这里的散射以米散射为主，米散射和波长没有明显的关系，阳光被散射后基本上仍为白光，比如白云。

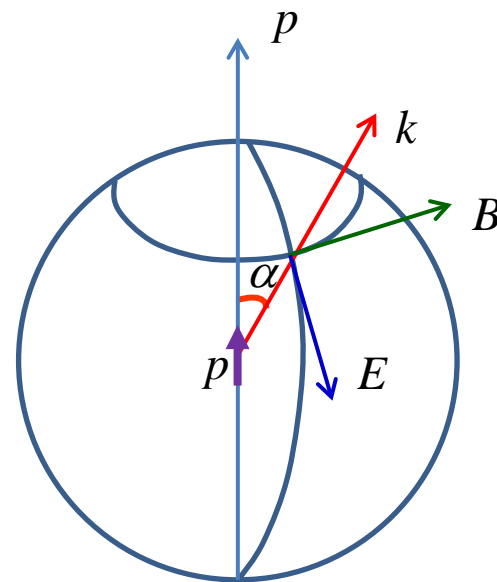
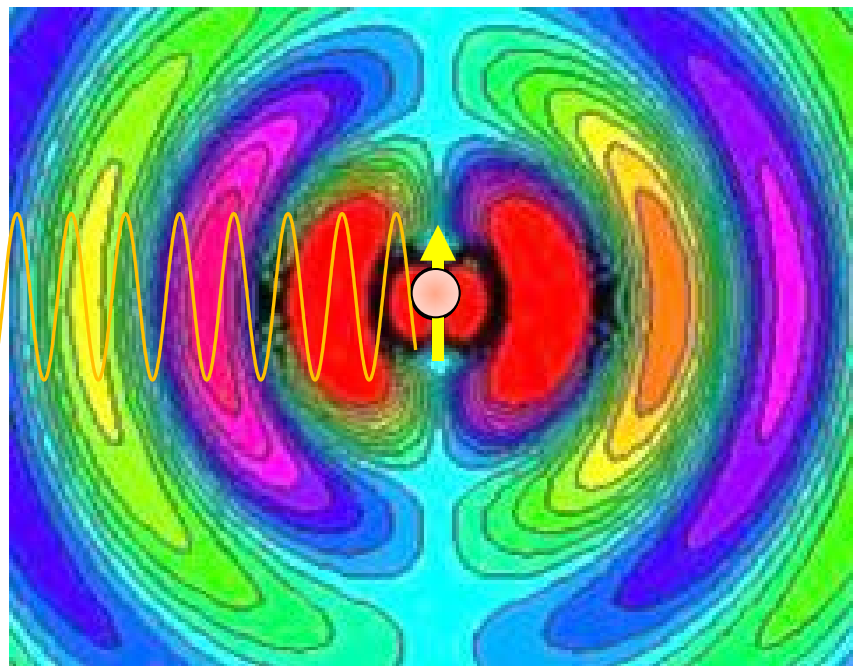
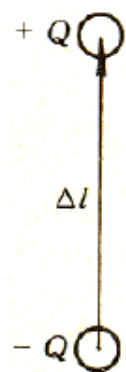
瑞利散射:

在入射光的激励下分子感生的电偶极矩为:

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_0 \cos \omega t$$

电偶极矩辐射:

$$\left\{ \begin{array}{l} B = \frac{1}{4\pi\epsilon c^3 R} |\ddot{p}| e^{ikR} \sin \alpha \\ \quad = \frac{-\omega^2}{4\pi\epsilon c^3 R} p_0 \sin \alpha \cdot \cos \omega t \cdot e^{ikR} \\ E = \frac{1}{4\pi\epsilon c^2 R} |\ddot{p}| e^{ikR} \sin \alpha \\ \quad = \frac{-\omega^2}{4\pi\epsilon c^2 R} p_0 \sin \alpha \cdot \cos \omega t \cdot e^{ikR} \end{array} \right.$$



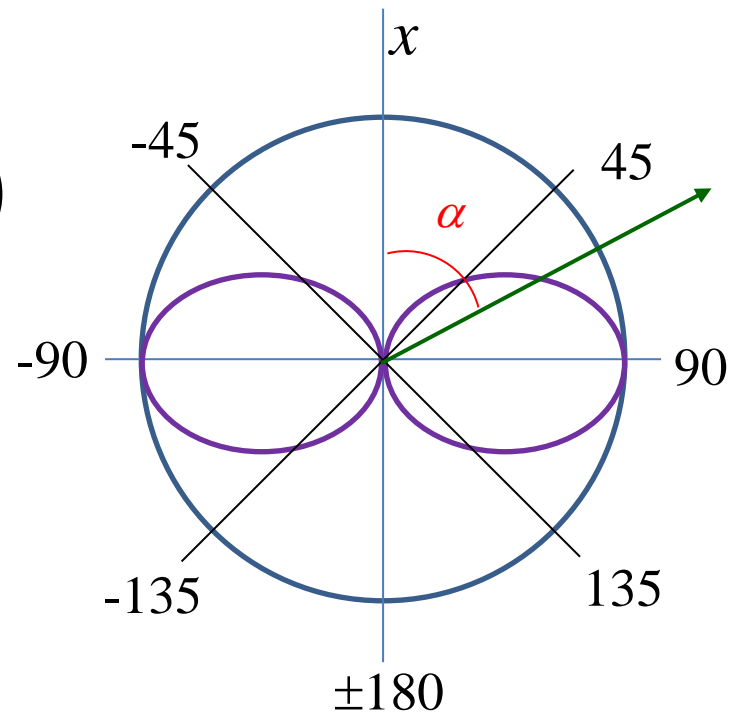
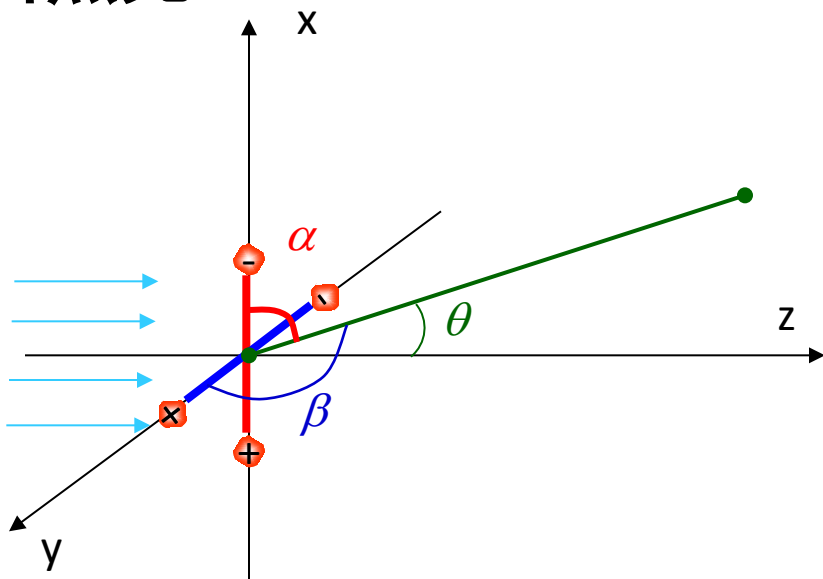
辐射光强:

$$I \propto E_0^2 = \frac{1}{16\pi^2 \varepsilon^2 c^4} \frac{\omega^4 p_0^2}{R^2} \sin^2(\alpha)$$

所以:

$$I \propto \omega^4 \sin^2(\alpha) \propto \frac{1}{\lambda^4} \sin^2(\alpha)$$

自然光:



$$\begin{cases} I_p \propto \omega^4 \sin^2(\alpha) \propto \frac{1}{\lambda^4} \sin^2(\alpha) \\ I_s \propto \omega^4 \sin^2(\alpha) \propto \frac{1}{\lambda^4} \sin^2(\beta) \end{cases}$$

散射光偏振和导航



太阳光本身并不是偏振光，但当它穿过大气层，受到大气分子或尘埃等颗粒的散射后，便变成了部分偏振光。根据天空偏振光的图形，就可以确定太阳的位置。

蜜蜂的偏光导航仪是在头部的复眼中。它的复眼是由6300只小眼组成的，每只小眼里有8个作辐射状排列的感光细胞，蜜蜂就是靠这些小眼来感受天空偏振光的。



散射在化学中的应用：

通过**动态光散射**的方法可以测量大分子和胶体粒子的流体力学半径分布情况；

通过**静态光散射**的方法可测量高聚物的重均分子量 MW (weight averaged molecular mass)，均方根旋转半径 R_g (radius of gyration) 和第二维里系数 B_2 (second osmotic virial coefficient)。该仪器可测粒子大小为几个 nm 至 $1\ \mu m$ ，并具有不破坏体系原有状态的特征，因此在高分子与胶体化学，材料科学，生命科学等方面都得到广泛应用。



动态光散射仪



蒸发光散射检测器



广角动静态激光光散射仪₃₃

米散射

瑞利散射定律适用于尺度约小于 $\lambda/10$ 的极小颗粒的散射。

当颗粒的尺度接近或大于波长时，采用米理论分析散射性质。Lorenz和Mie以小球为模型分析了电磁波的散射。



Lorenz

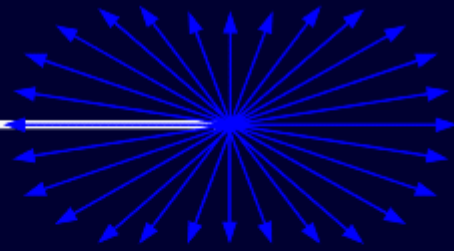
Ludvig Valentin Lorenz
(1829 - 1891)



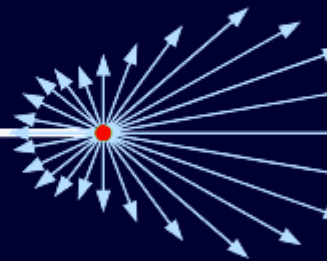
Gustav Adolf Feodor Wilhelm Ludwig Mie
(1869 - 1957)



Rayleigh
scattering



Mie Scattering,
small particle



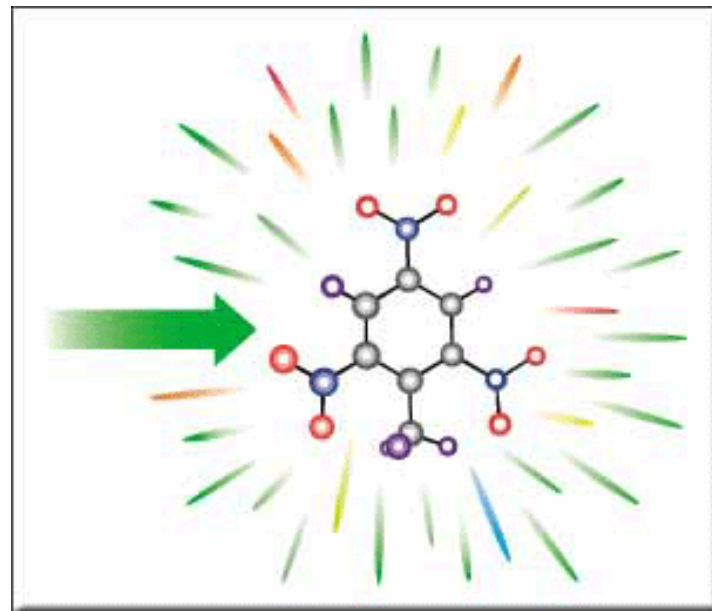
Mie Scattering,
large particle



拉曼散射

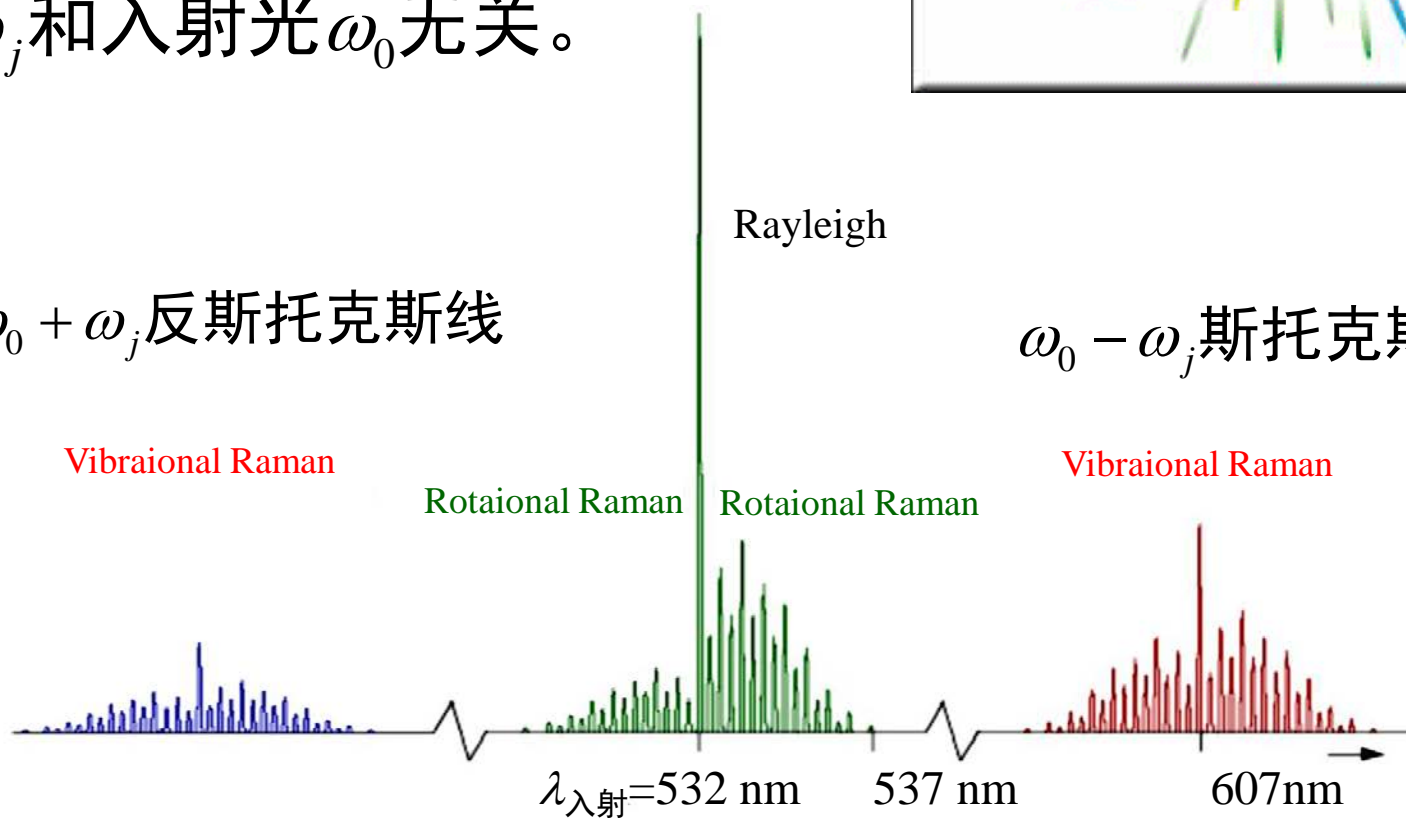
光散射中，还存在一种
散射光频率不同于入射光频
率的拉曼散射： $\omega_R = \omega_0 \pm \omega_j$ 。

ω_j 和入射光 ω_0 无关。



$\omega_0 + \omega_j$ 反斯托克斯线

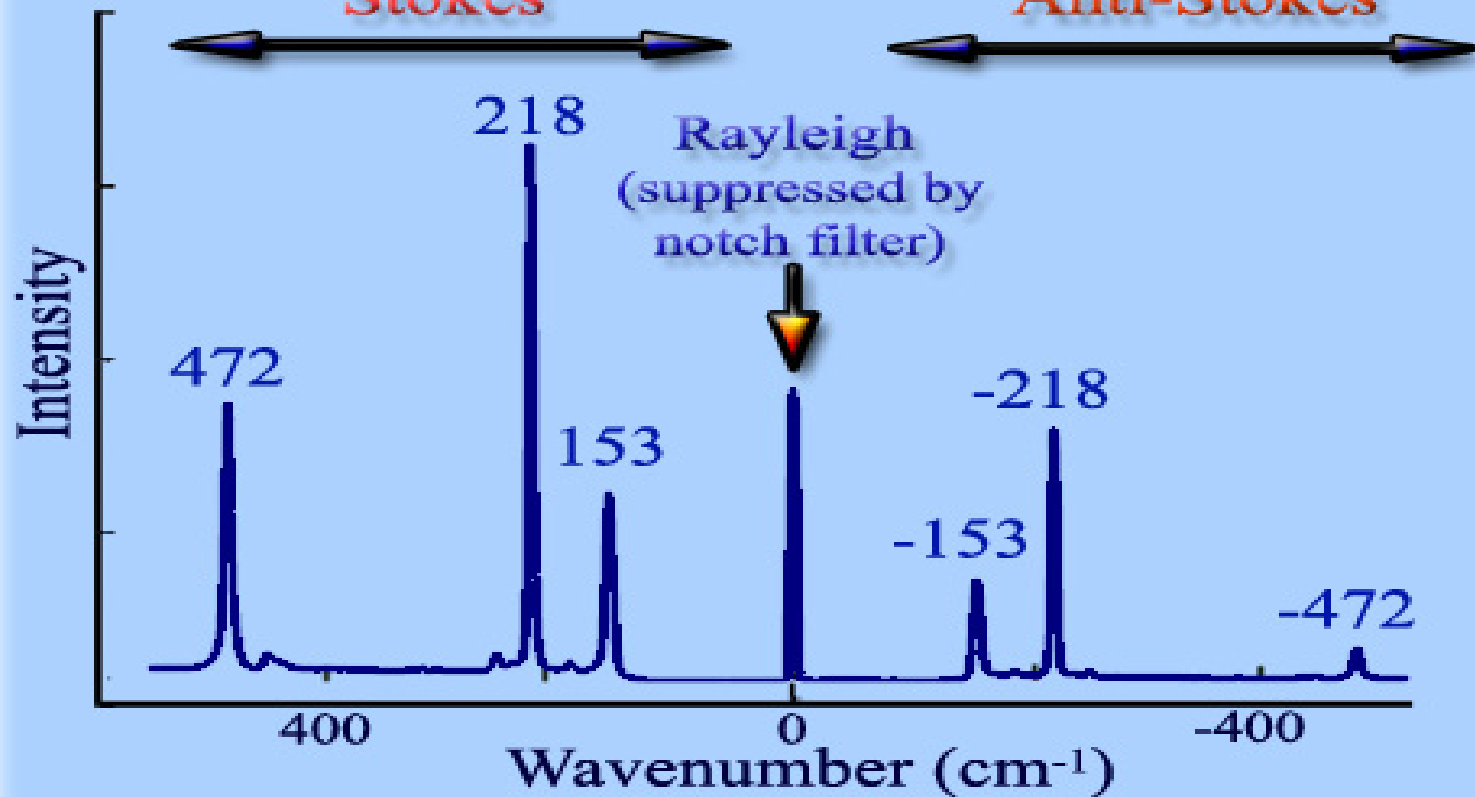
$\omega_0 - \omega_j$ 斯托克斯线



Raman spectrum of Sulfur

Raman
Stokes

Raman
Anti-Stokes



拉曼光谱常使用波数差为单位： $\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{Raman}}$



Kariamanickam Srinivasa Krishnan (1898 -1961) Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970)

1922年Raman提出拉曼散射的理论，
1928年Raman和Krishnan在四氯化碳、笨、甲苯、水
和其他液体中观察到拉曼散射。

1930年Raman获得Nobel Prize。



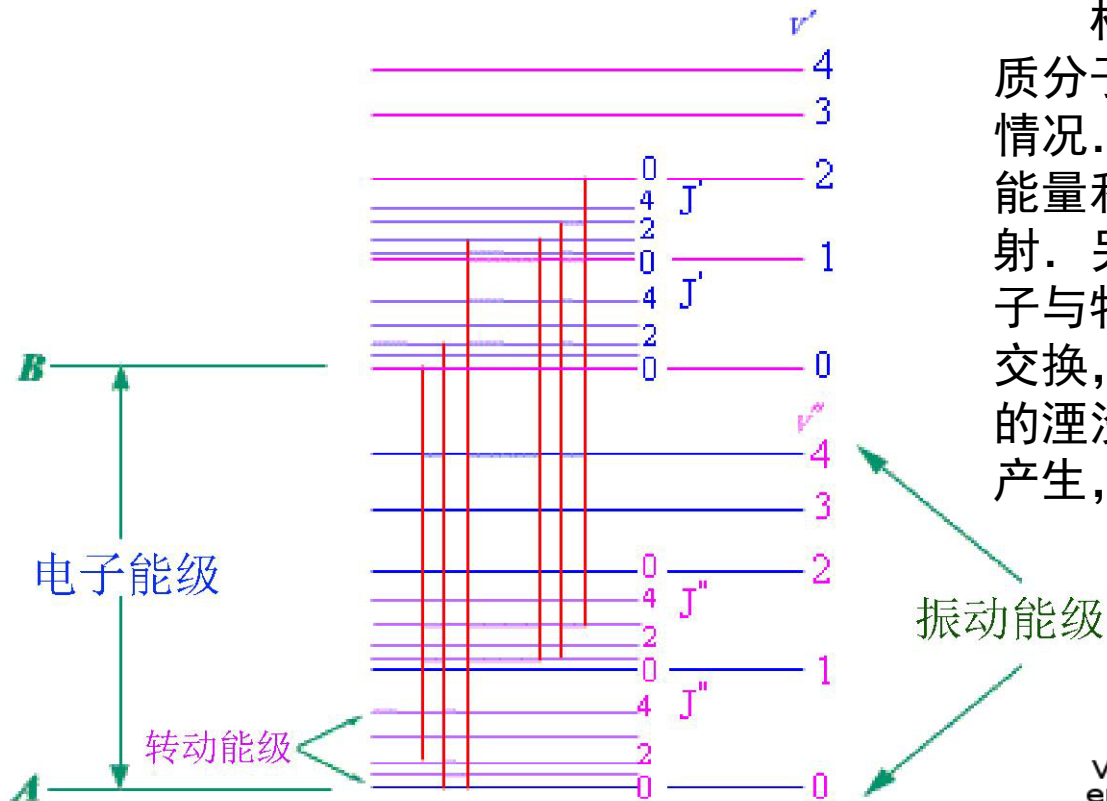
Grigory Samuilovich Landsberg
(1890-1957)



Leonid Isaakovich Mandelshtam
(1879 - 1944)

1928年Landsberg 和Mandel'shtam在晶体中独立地发现拉曼散射。

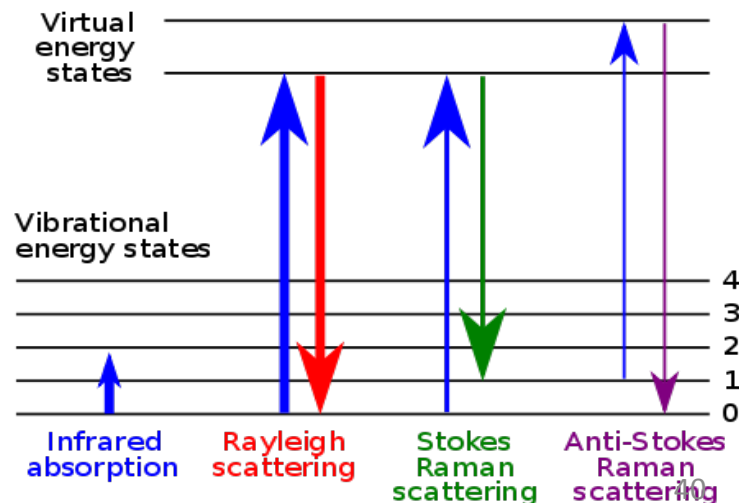
拉曼散射的量子解释



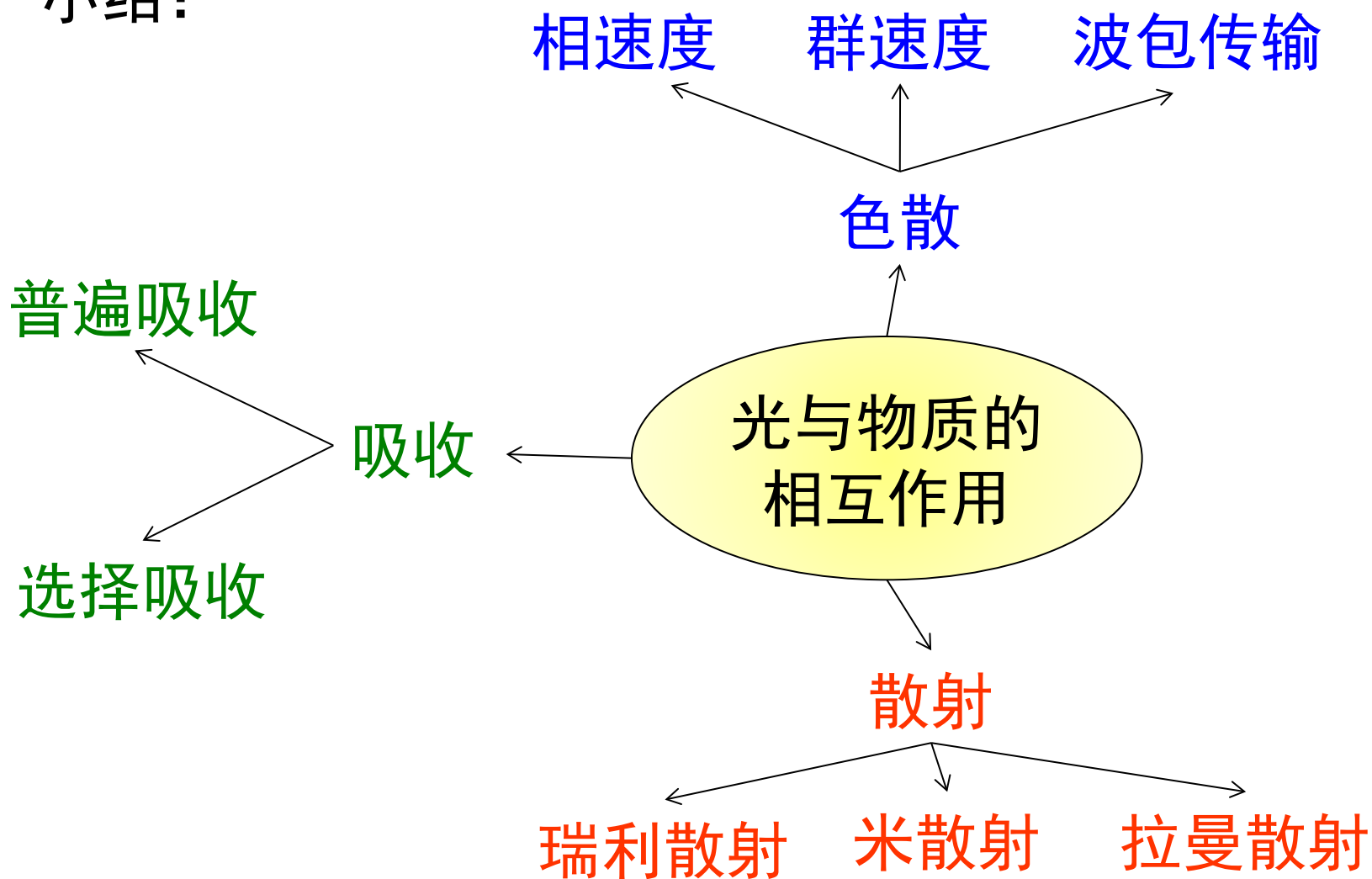
根据量子理论，单色入射光子与物质分子相互作用而散射时，有以下两种情况。一种是弹性散射。散射后光子的能量和频率没有改变，这就是瑞利散射。另一种是非弹性散射。这时入射光子与物质分子之间的相互作用导致能量交换，这个过程又可以看作是入射光子的湮没和另一个能量不同的散射光子的产生，与此同时分子状态发生了变化。

处于较低能级 E_1 的分子与能量为 $h\nu_0$ 的入射光子相互作用被激发，回到到较高的能级 E_2 ，散射光子能量为 $h\nu' = h\nu_0 - \Delta E$ 。（ $\Delta E = E_2 - E_1$ ）

若分子处于能级 E_2 ，激发后向下跃迁到较低能级 E_1 ，则散射光子能量为 $h\nu'' = h\nu_0 + \Delta E$ （反斯托克斯线）。



小结：



作业

1. 有一介质，吸收系数 $\alpha=0.32 \text{ cm}^{-1}$, 透射光强分别是入射光强的1%, 10%, 50%, 90%, 99%时, 问相应介质的厚度。
2. 一块光学玻璃对水银灯蓝、绿谱线波长435.8nm和546.1nm的折射率分别是1.65250和1.62450, 用此数据给出科西公式中的常量（只取前两项），并用它计算对钠黄线波长589.3nm的折射率 n 及色散率 $dn/d\lambda$ 。
3. 苯的Raman散射中较强的谱线与入射光的波数差为607, 992, 1178, 1586, 3047, 3062 cm^{-1} , 今以488nm激光入射, 计算各斯托克斯和反斯托克斯谱线的波长。（可网上查波数、斯托克斯和反斯托克斯的物理定义）