

# 光谱学

- **光谱**：辐射通量按波长（或光子能量）的分布
- 光谱学的基本操作：利用电磁辐射作为测量工具对分子进行测量。
- 光谱的种类：  
原子、分子、固体  
吸收、发射、散射

# 为什么光谱学非常重要？

- 基础研究：关于原子、分子的绝大部分认识都以光谱研究为依据
- 应用：天文学、化学、物质分析、环境科学、生物学... ..

# 第八章 光子的吸收和发射

8.1 吸收、受激辐射和自发辐射

8.2 选择定则

8.3 分立光谱和连续光谱

8.4 振子强度

8.5 跃迁几率

8.6 非线性吸收

8.7 电子态的振转结构与弗兰克-康登原理

# 光子数、能量和强度的关系

描述光子的多少：

$I$  = 平均能流密度 ( $\text{Wm}^{-2}$ )

(入射到单位面积上的光功率)

$\rho$  = 能量密度 ( $\text{J m}^{-3}$ )

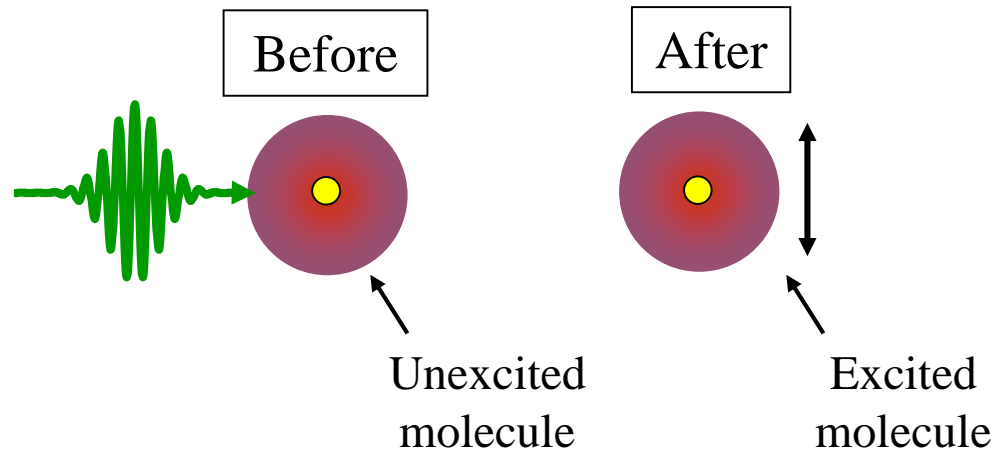
(空间中单位体积的辐射能)

$\phi$  = 光子密度 ( $\text{m}^{-3}$ )

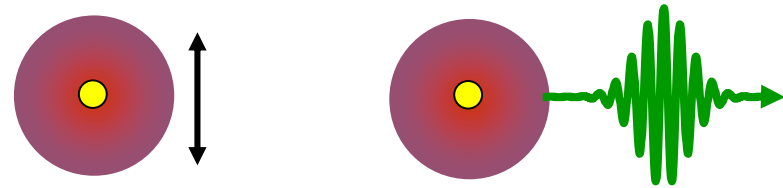
$$\begin{cases} I = \rho c \\ \rho = h\nu \cdot \phi \end{cases}$$

## 8.1 吸收、受激辐射和自发辐射

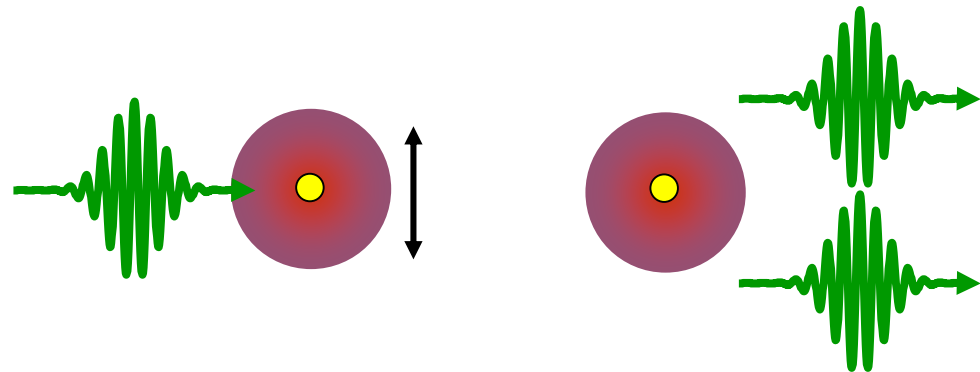
Absorption



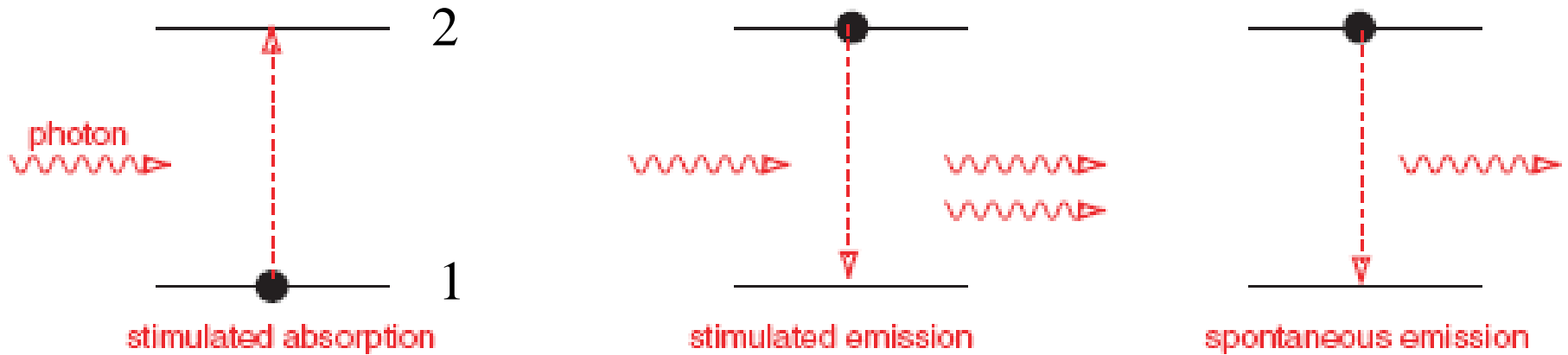
Spontaneous Emission



Stimulated Emission



## 二能级系统



- 每秒吸收一个光子的几率:  $dP_{12}/dt$
- 每秒受激发射一个光子的几率:  $dP_{21}/dt$
- 每秒自发辐射一个光子的几率:  $dP_{21}^{\text{spont.}}/dt$

吸收:  $\frac{d}{dt} P_{12} = B_{12} \rho(\nu)$   $B_{12}$ 为爱因斯坦吸收系数

受激辐射:  $\frac{d}{dt} P_{21} = B_{21} \rho(\nu)$   $B_{21}$ 为爱因斯坦受激辐射系数

自发辐射:  $\frac{d}{dt} P_{21}^{\text{spont.}} = A_{21}$   $A_{21}$ 为爱因斯坦自发辐射系数  
也叫作自发跃迁几率

$N$ : 单位体积内所有分子的总数

$N_i$ : 能级 $E_i$ 上的布居数密度

$$\sum_i N_i = N$$

在热平衡时布居数密度由波耳兹曼分布给出

$$N_i = (Ng_i / Z) \exp(-E_i / kT)$$

其中 $g_i$ 为 $E_i$ 能级的简并度

配分函数

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



总吸收速率为—— $N_1 B_{12} \rho(\nu)$

总的发射速率—— $N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21}$

热平衡时： $[B_{21} \rho(\nu) + A_{21}] N_2 = B_{12} N_1 \rho(\nu)$

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21} N_2}{B_{12} N_1 - B_{21} N_2} = \frac{A_{21} / B_{21}}{\frac{B_{12} N_1}{B_{21} N_2} - 1}$$

由玻耳兹曼分布得两能级粒子数之比：

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

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{B_{12}}{B_{21}} \exp(h\nu / kT) - 1}$$

热平衡时光谱能量密度由普朗克定律给出：

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

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}$$

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

对于跃迁  $E_i \rightarrow E_k$

跃迁电偶极矩  $\mathbf{M}_{ik} = \langle \mathbf{p}_{ik} \rangle$

$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau$$

$d\tau$ 是体积元

$$A_{ik}, B_{ik} \propto |\mathbf{M}_{ik}|^2$$

## 8.2 选择定则

选择定则：在辐射的影响下发生跃迁的规律

发生跃迁需要满足：

能量守恒  
角动量守恒  
对称性法则

对于电偶极跃迁： $\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau$

$$(M_{ik})_x = e \int \psi_i^* x \psi_k d\tau$$

$$(M_{ik})_y = e \int \psi_i^* y \psi_k d\tau$$

$$(M_{ik})_z = e \int \psi_i^* z \psi_k d\tau$$

如果三个分量都等于零，  
跃迁作为偶极跃迁而言是被禁戒的

电偶极跃迁的选择定则为：

总角动量量子数：  $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1,$

$$J = 0 \not\leftrightarrow J' = 0$$

磁量子数：  $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1,$

宇称量子数：  $\varepsilon' = -\varepsilon$  （不同宇称）

当轨道角动量 $\mathbf{L}$ 和自旋角动量 $\mathbf{S}$ 之间的耦合很弱时，  
存在如下选择定则：

$$\Delta L = 0, \pm 1,$$

$$\Delta S = 0.$$

其它不等于零的跃迁几率：

磁偶极矩

四极矩

感生偶极矩

碰撞相互作用

计算跃迁几率时用相应的物理量代替电偶极矩

磁偶极矩跃迁几率 $\sim$ 电偶极跃迁几率的 $10^{-5}$

四极跃迁几率 $\sim$ 电偶极跃迁几率的 $10^{-8}$

由于非电偶极跃迁的几率通常很小，不能作为偶极辐射而发生的那些跃迁，总是被看作禁戒跃迁

磁量子数 $M$ ：总角动量在特定方向的投影  
选择定则： $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$

当 $\Delta M = \pm 1$ 时，在特定方向增加或减少1个 $\hbar$



角动量守恒

光子必定在特定方向具有 $\pm \hbar$



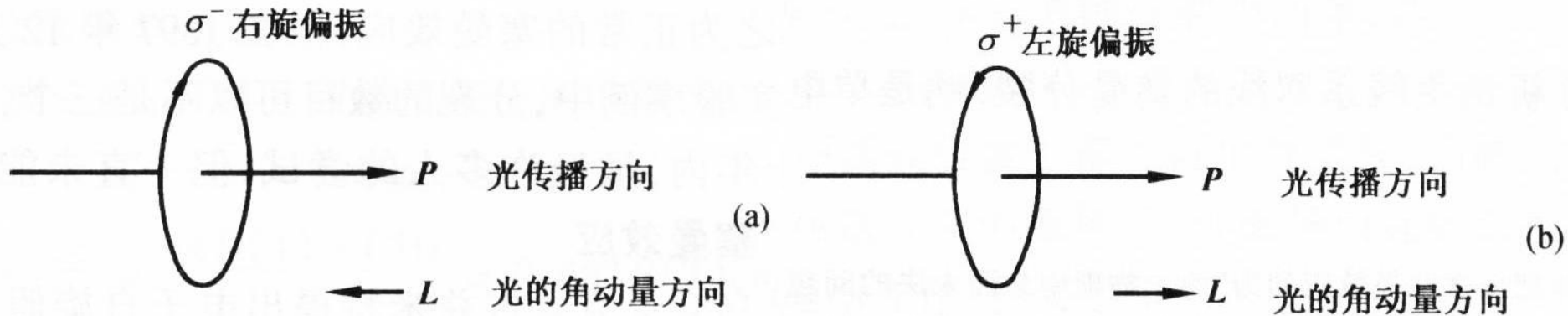
沿特定方向观察，所发的光子为左旋( $\sigma+$ )或右旋( $\sigma-$ )圆偏振

对于 $\Delta M = 0$ ，为了保持角动量守恒，所发的光子的方向一定垂直于特定方向，为线偏振。



贝思在1936年观察到圆偏振光具有角动量

When the rotation is **clockwise** with the observer looking opposite to the direction of propagation, the light is called **right-circularly polarized**; if the rotation is counterclockwise, the light is called left-circularly polarized. — 《Handbook of Optics》



偏振及角动量方向的定义

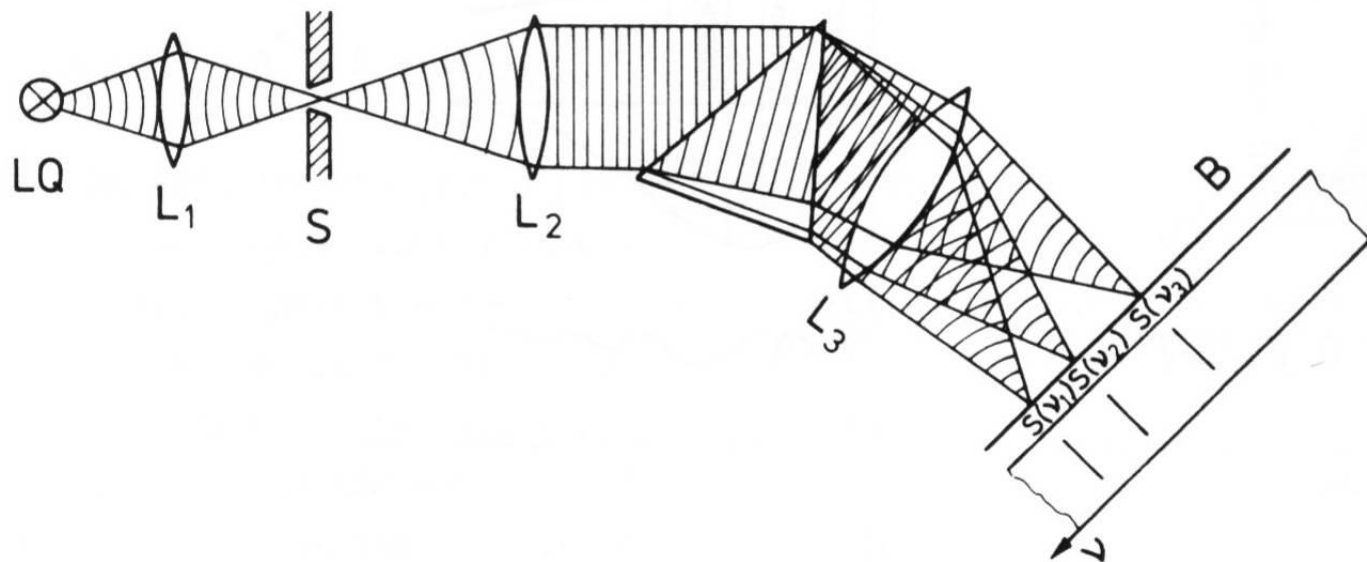
## 8.3 分立光谱和连续光谱

吸收谱：具有连续光谱的辐射通过原子或分子时入射功率光谱分布和透射功率光谱分布之差。

发射谱：处于激发态的原子或分子向低能级跃迁时发射的能量按波长的分布。

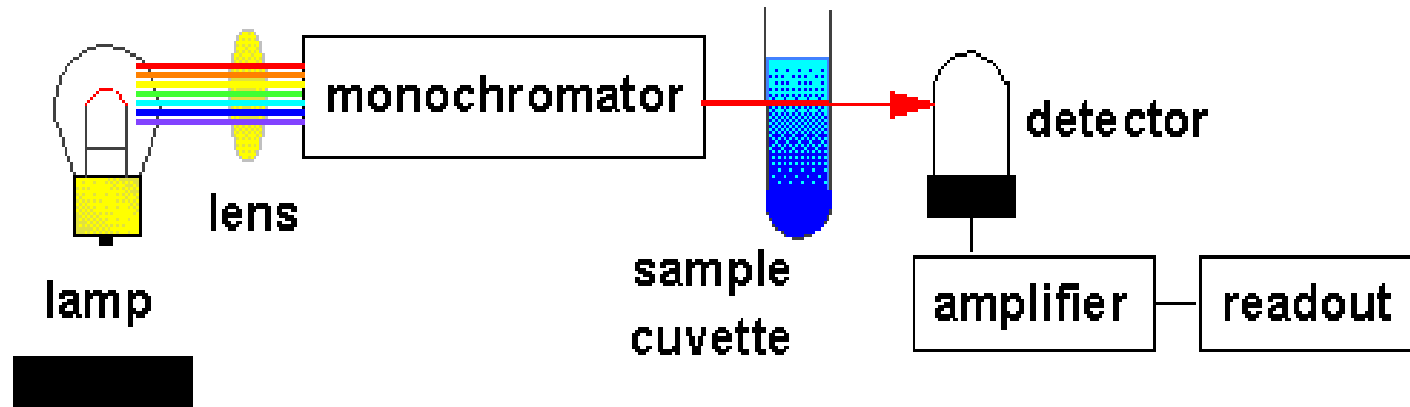
分立光谱：光谱分布为分立的线，也叫线光谱。

连续谱：光谱分布为连续的带，即使光谱仪有无限的分辨本领。



分立谱中作为摄谱仪入射狭缝的像的光谱线

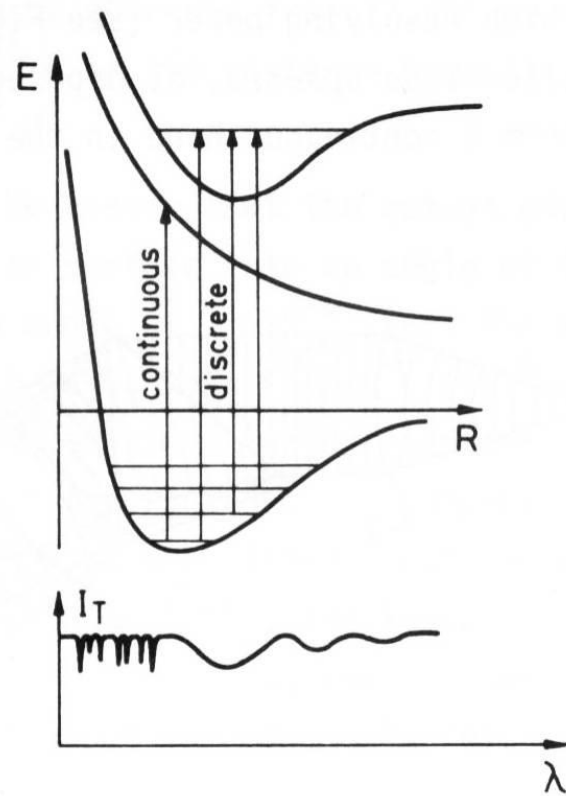
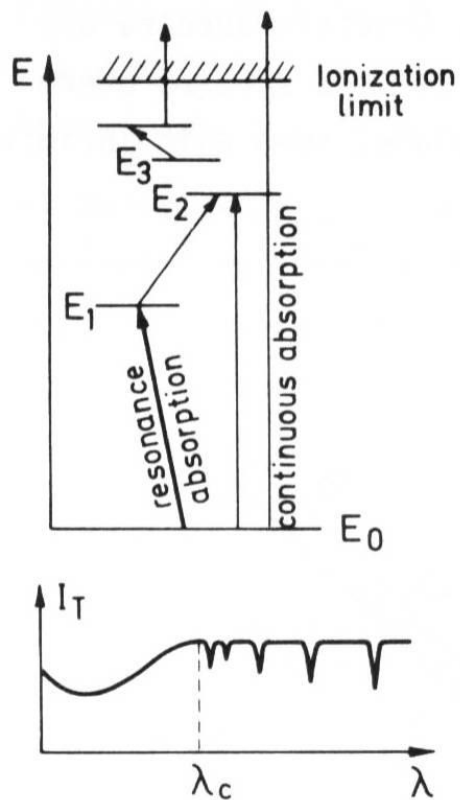
# 紫外和可见吸收光谱仪



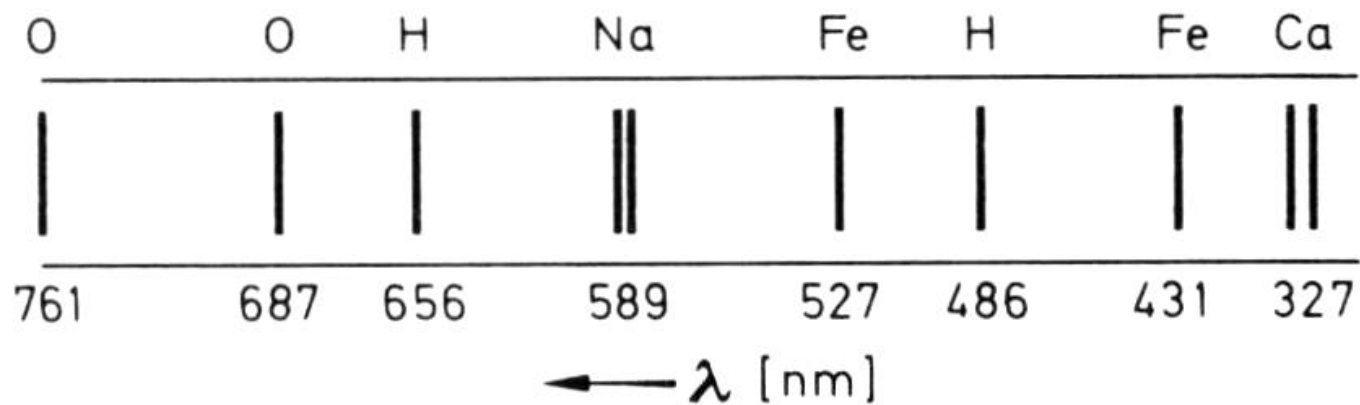
---

	UV	visible
<b>Light source</b>	Hydrogen discharge lamp	Tungsten-halogen lamp
<b>Cuvette</b>	QUARTZ	glass
<b>Detectors</b>	photomultiplier	photomultiplier

---



产生分立吸收和连续吸收光谱的示意图  
(a) 原子吸收光谱； (b) 分子吸收光谱



太阳中主要的夫朗和费线

吸收功率正比于能态 $E_i$ 中的分子密度 $N_i$

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

通常测量的是较低能级到高能级的吸收

测量高能级到更高  
能级的吸收

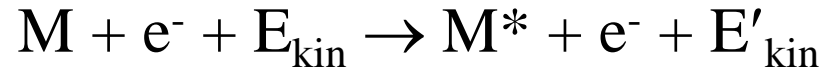


增加高能级的布居数,  
远离热平衡态

抽运机制：

1. 光抽运  $M + h\nu \rightarrow M^*$

2. 电子碰撞抽运



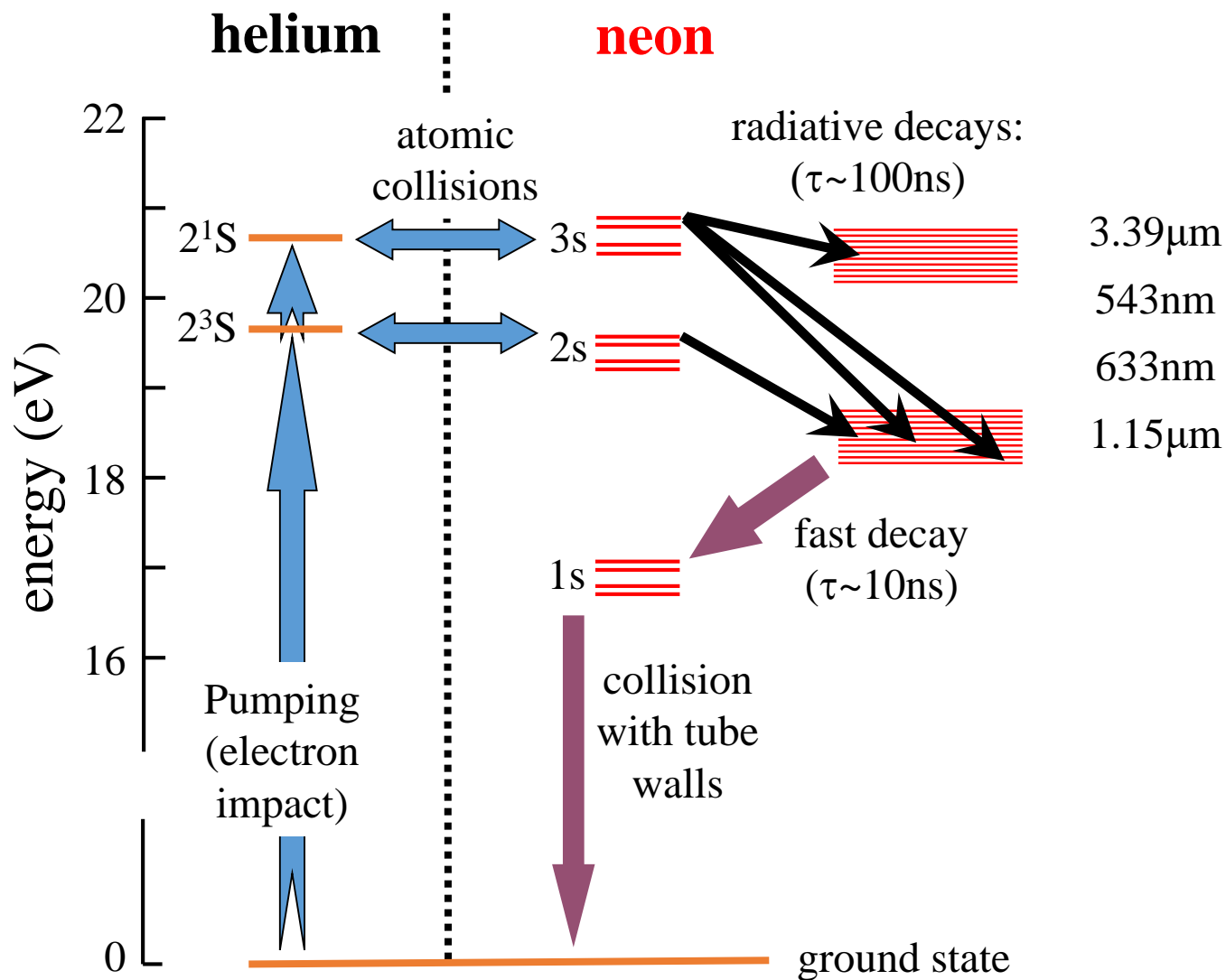
3. 能量转移

动能转移：  $A + B + E_{\text{kin}} \rightarrow A^* + B + \Delta E_{\text{kin}}$

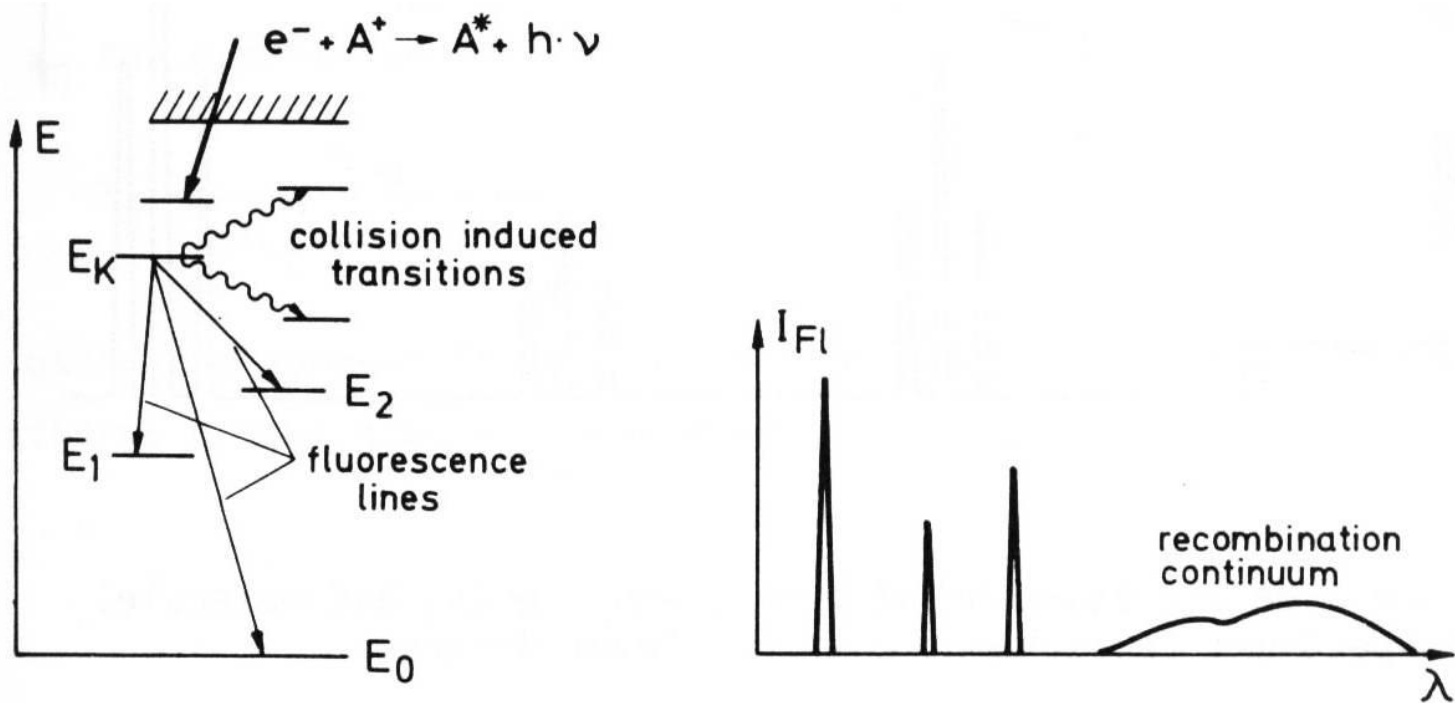
激发能转移：  $A + B^* \rightarrow A^* + B + \Delta E_{\text{kin}}$



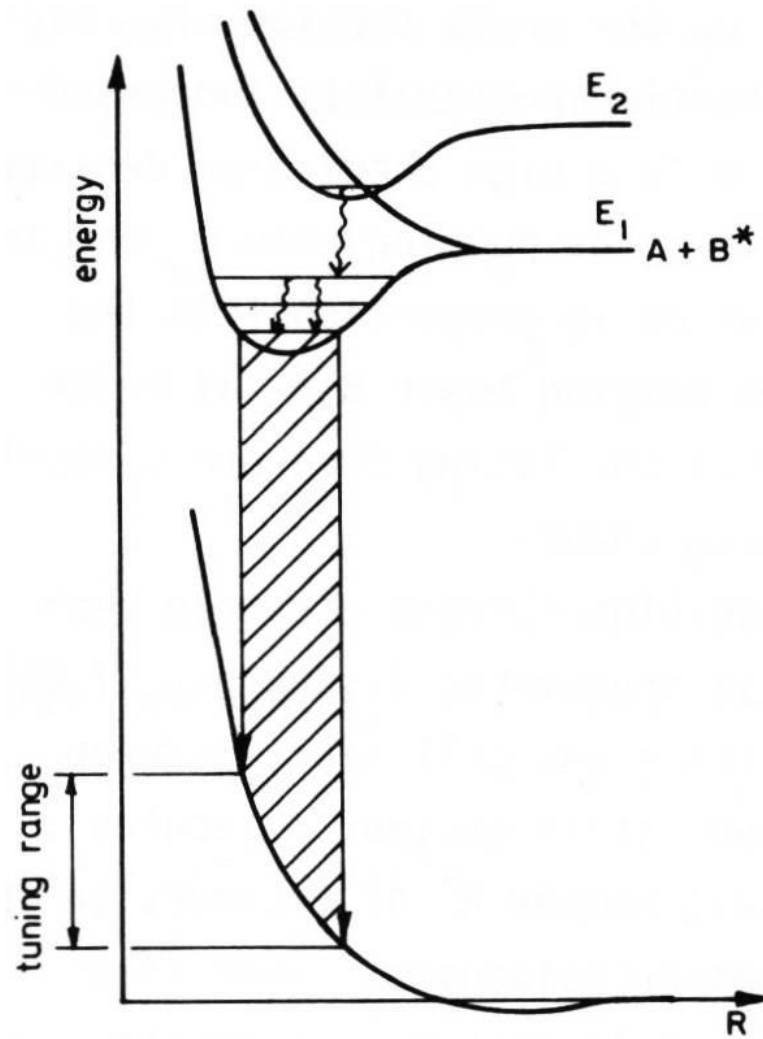
# 氦氖激光器能级图



受激分子释放能量的通道：自发辐射，碰撞淬灭



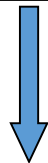
原子分立和连续发射谱及对应的能级



准分子的连续发射

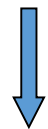
## 8.4 振子强度

原子和分子具有多个本征频率



振子强度

经典振子模型来描述实际原子的吸收



唯象地表达跃迁几率

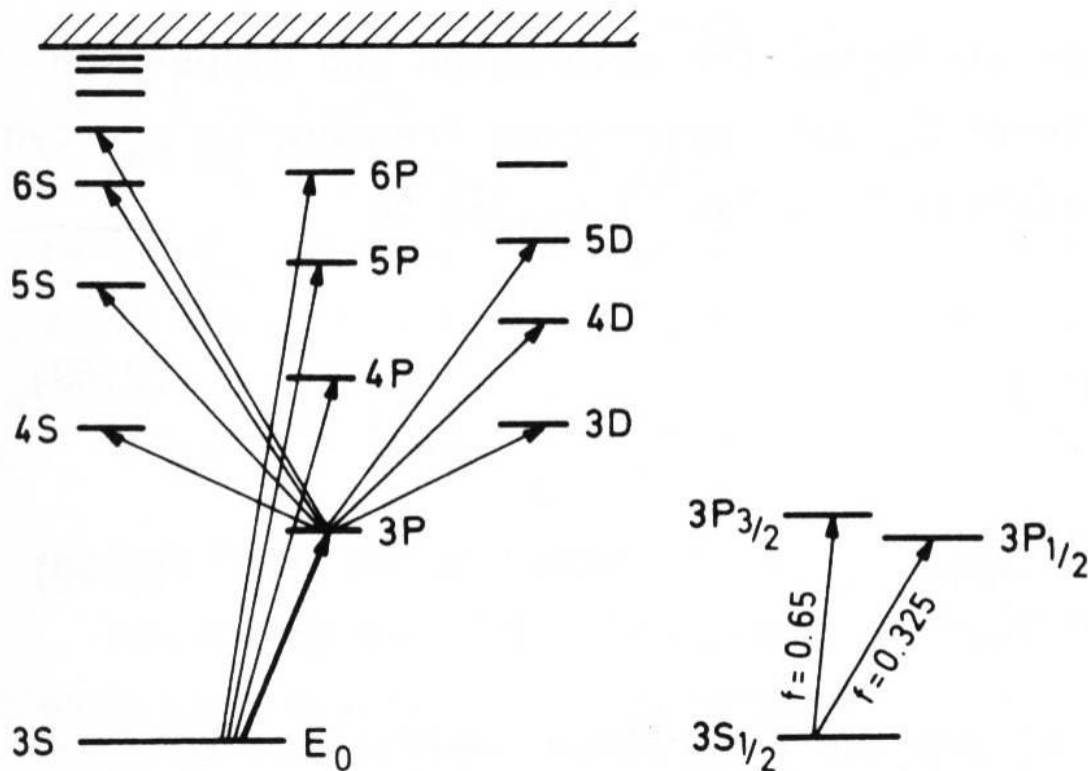


说明经典处理和量子力学处理的关系  
可以被直接测量

## 振子强度的意义：

- 总吸收决定于从能级 $E_i$ 向一切与其有光学联系的高能级 $E_k$ 的许多跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ （包括连续区）。
- 每个这种跃迁的贡献仅占总吸收的一部分 $f_{ik}$ ， $f_{ik} < 1$ ，称为 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁的振子强度。N个原子在跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 上的吸收，与 $f_{ik}N$ 个经典振子的吸收相等。
- $E_i > E_k$ 时对应的振子强度 $f_{ik}$ 为负。
- $f$  值描述在给定的跃迁中经典振子的能量比例。

# 钠原子的能级图



振子强度  $f(3s \rightarrow 3p)$  等于共振吸收线的强度比 
$$\frac{I(3s \rightarrow 3p)}{\sum_k I_k(3s \rightarrow kp)}$$

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

## 实验测量 $f$ ：

- 测量谱线的吸收线型和色散线型
- 测量受激能级的自发寿命求得跃迁几率和振子强度

# 实验测量 $f$ 办法1： 测量谱线的吸收线型和色散线型

稀薄气体中的折射率实部和虚部：

$$n = 1 + \frac{\omega_p^2}{2} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad \eta = \frac{\omega_p^2}{2} \cdot \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

能级 $E_i$ 上的吸收和色散：

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

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

吸收系数 $\alpha_i = 2k\eta_i$



## 实验测量 $f$ 办法2: 测量受激能级的自发寿命求得跃迁几率和振子强度

振子强度  $\rightarrow$  吸收 (经典) } 等价  $\rightarrow$  振子强度和爱因斯坦系数的关系  
爱因斯坦系数  $\rightarrow$  吸收 (量子)

$$f_{ik} = \frac{2m\varepsilon_0\hbar\omega_{ik}}{\pi e^2} B_{ik} \quad A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21}$$

吸收截面:  $\alpha_{ik} = \sigma_{ik} (N_i - N_k g_i / g_k)$

## 8.5 跃迁几率

跃迁：包含光子的参与——自发辐射，受激辐射

没有光子的参与——碰撞跃迁（淬灭）

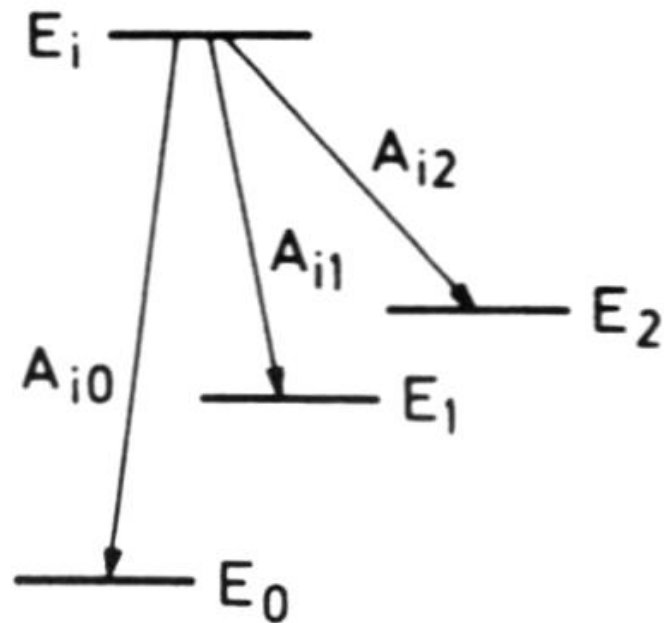
跃迁几率：决定能级寿命

分子从上能级 $E_i$ 跃迁到下能级 $E_k$ 的自发辐射几率:

$$dP_{ik}/dt = A_{ik}$$

有几个不同的下能级可以跃迁时, 总跃迁几率为:

$$A_i = \sum_k A_{ik}$$

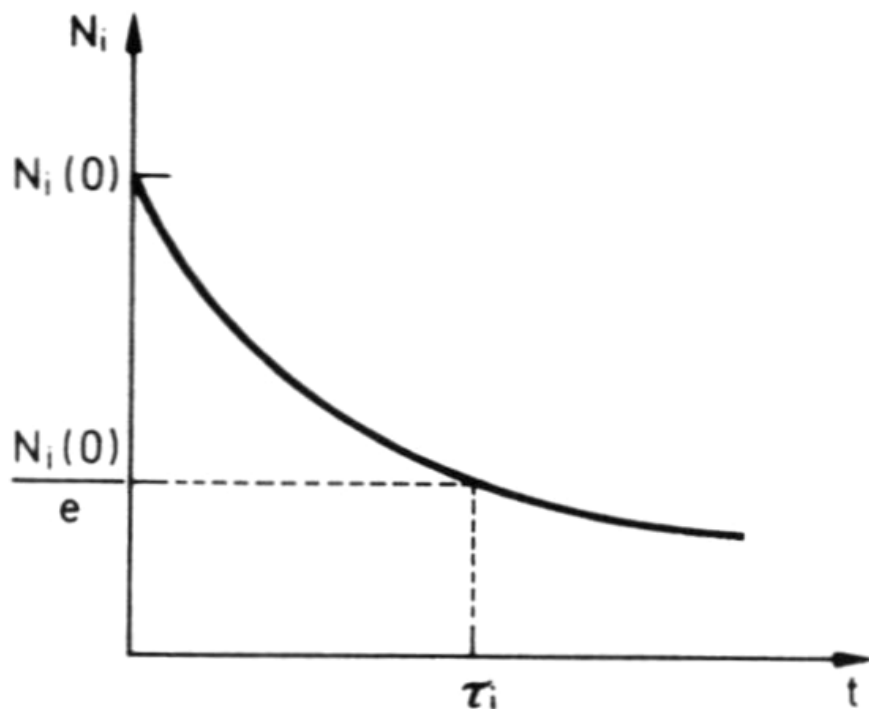


在时间间隔 $dt$ 内, 粒子数密度 $N_i$ 的变化:  $dN_i = -A_i N_i dt$

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t}$$

$N_{i0}$ 是 $t = 0$ 时的粒子数密度

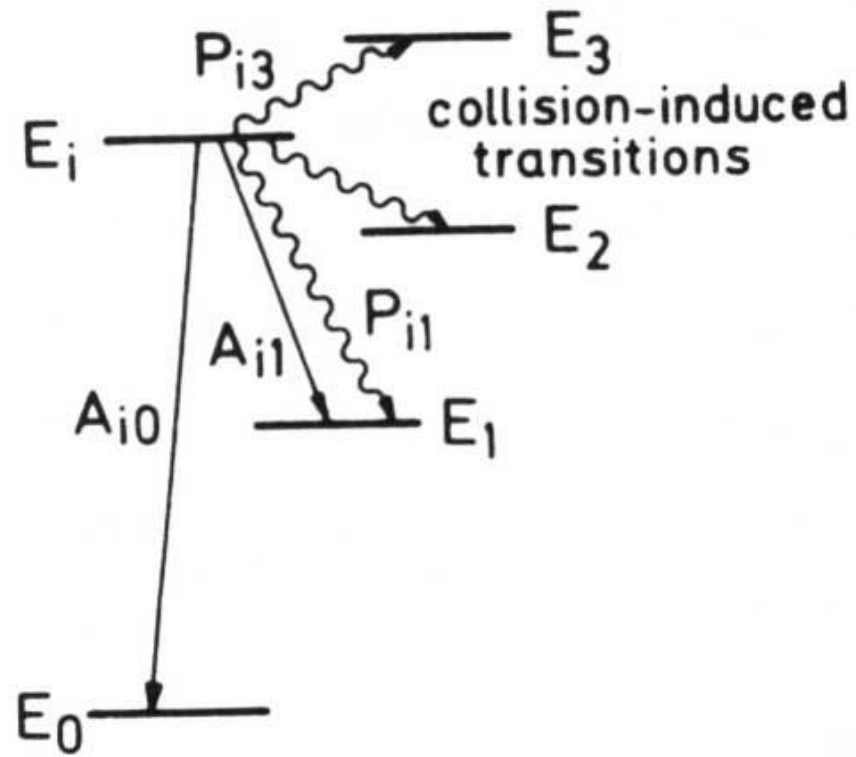
$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t}$$



$$\tau_i = 1/A_i$$

能级  $E_i$  的平均  
自发寿命

能级  $E_i$  的布居数的指数衰减



激发态布居数减少的途径

和A发生碰撞的B的密度 $N_B$

碰撞淬灭几率:

$$dP_{ik}^{coll} / dt = \bar{v} N_B \sigma_{ik}^{coll}$$

A与B间的平均速度

非弹性碰撞截面

在热平衡时, 相对速度服从麦克斯韦分布, 具有平均速度:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

当将激发态分子A置于强辐射场中, 受激辐射几率:

$$dP_{ik}^{sti} / dt = \rho(\nu_{ik}) B_{ik} [N_i - (g_i / g_k) N_k] / N_i$$

总跃迁几率：

$$1 / \tau_i^{eff} = \sum_k \left[ A_{ik} + \rho(v_{ik}) B_{ik} \left( 1 - \frac{N_k g_i}{N_i g_k} \right) + N_B \sigma_{ik}^{coll} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \right]$$

## 8.6 非线性吸收

吸收系数:  $dI = -I\alpha dz$

吸收截面:  $\alpha_{ik} = \sigma_{ik} (N_i - N_k g_i / g_k)$

$$dI = -I\sigma_{ik} [N_i - (g_i / g_k) N_k] dz$$

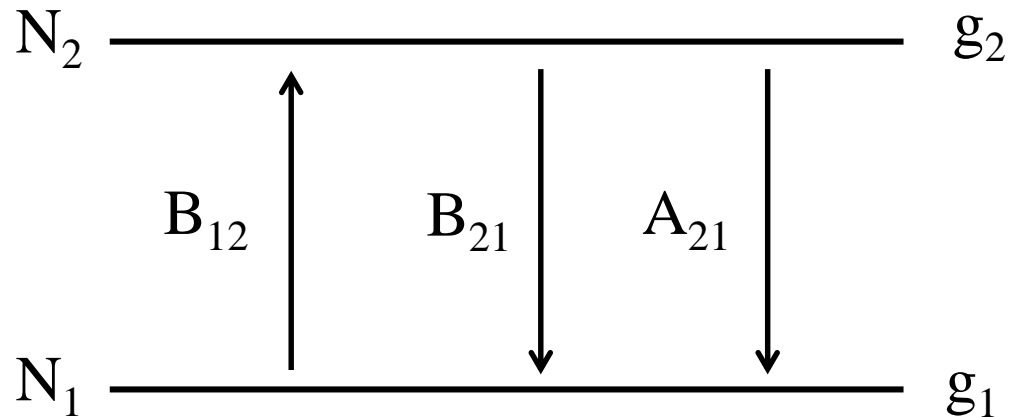
在光强  $I$  较大时,  $N_i(I)$  和  $N_k(I)$  是  $I$  的函数,  
 $dI$  不再正比于光强  $I$  —— 非线性吸收。



二能级系统:

$$g_1 = g_2 = 1$$

$$N = N_1 + N_2$$

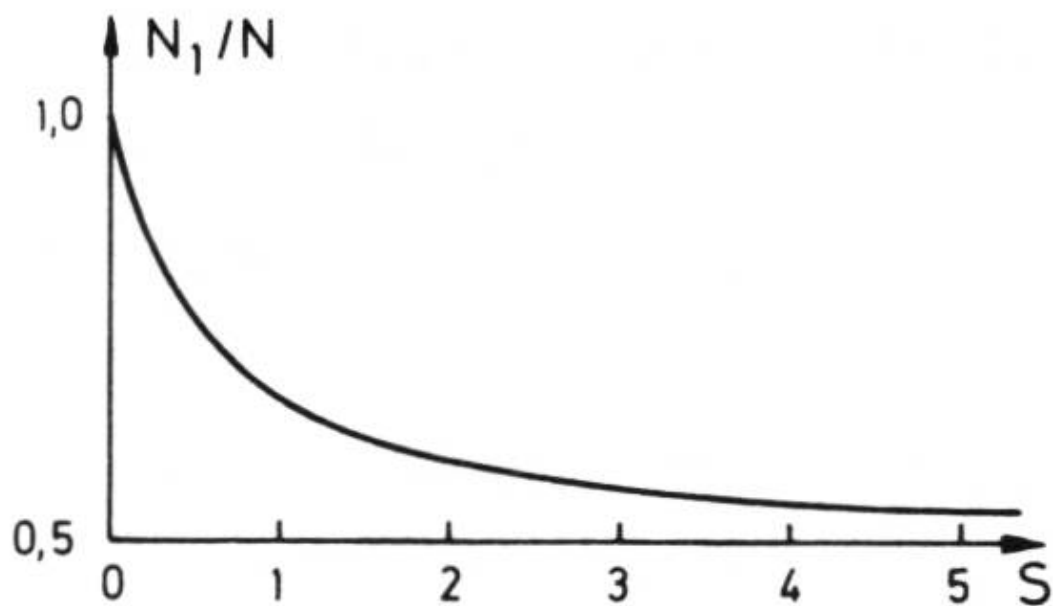


$$dN_1 / dt = -dN_2 / dt = -B_{12}\rho(\omega_{12})N_1 + B_{21}\rho(\omega_{12})N_2 + A_{21}N_2$$

稳态时上式为零, 由  $I(\omega) = c\rho(\omega)$ ,  $B_{21} = B_{12}$

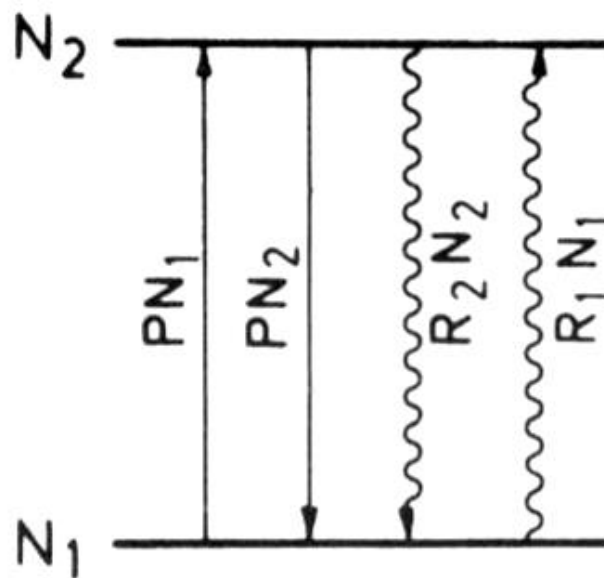
$$N_1 = N \frac{A_{21} + B_{21}I / c}{A_{21} + 2B_{21}I / c} = N \frac{1 + S}{1 + 2S}$$

饱和参量:  $S = \rho B_{21} / A_{21}$



二能级系统中 $N_1/N$ 随饱和参数 $S$ 的变化关系

二能级系统  
的弛豫通道：



$$dN_1 / dt = -dN_2 / dt = B_{12}\rho(N_2 - N_1) + R_2N_2 - R_1N_1$$

$$\Delta N = N_1 - N_2, \quad N = N_1 + N_2$$

稳态时：  $(2B_{12}\rho + R_1 + R_2)\Delta N = (R_2 - R_1)N$

$$\Delta N = \frac{(R_2 - R_1)N}{R_2 + R_1 + 2B_{12}\rho}$$

光强为0:

$$\Delta N_0 = N \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}$$

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + 2B_{12}\rho / (R_1 + R_2)} = \frac{\Delta N_0}{1 + S}$$

饱和参量:

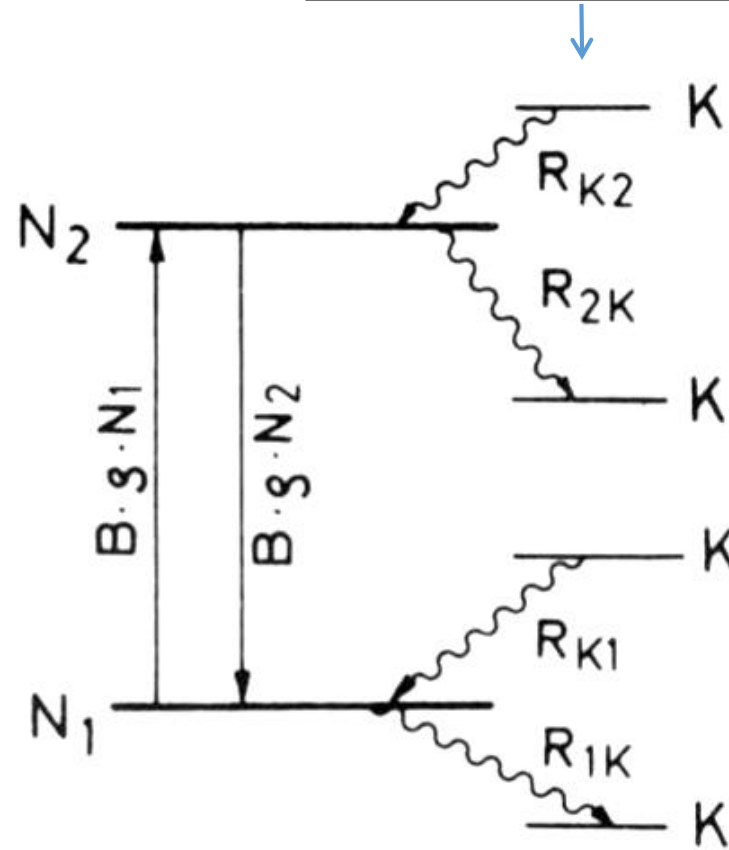
$$S = \frac{2B_{12}\rho(\omega)}{R_1 + R_2} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{R}$$

$S = I/I_s$ , 这里 $I_s$ 表示 $S = 1$ 时的光强

吸收系数 $\alpha$ 正比于 $\Delta N$ :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I / I_s}$$

如：存在振转能级时



二能级系统的驰豫通道

$R_{Ki}$ : 从所有其它能级 $E_K$ 布居到能级 $E_i$ 的总驰豫速率  
 $R_{iK}$ : 为相应的 $E_i$ 的布局数减少的速率

稳态布居:

$$dN_1 / dt = B_{12}\rho(N_2 - N_1) - R_{1K}N_1 + R_{K1} = 0$$

$$dN_2 / dt = B_{12}\rho(N_1 - N_2) - R_{2K}N_2 + R_{K2} = 0$$

$$N_1 = \frac{(R_{2K} + B_{12}\rho)R_{K1} + R_{K2}B_{12}\rho}{(R_{2K} + B_{12}\rho)(R_{1K} + B_{12}\rho) - (B_{12}\rho)^2}$$

当 $R_{K1} \rightarrow 0$ 和 $R_{K2} \rightarrow 0$ 时 $N_1 \rightarrow 0$

饱和时:  $\alpha_{12}(\omega) = (N_1 - N_2)\sigma_{12} = \Delta N(\omega) \sigma_{12}$



强烈依赖于吸收谱的展宽机制

## 8.7 电子态的振转结构与弗兰克-康登原理

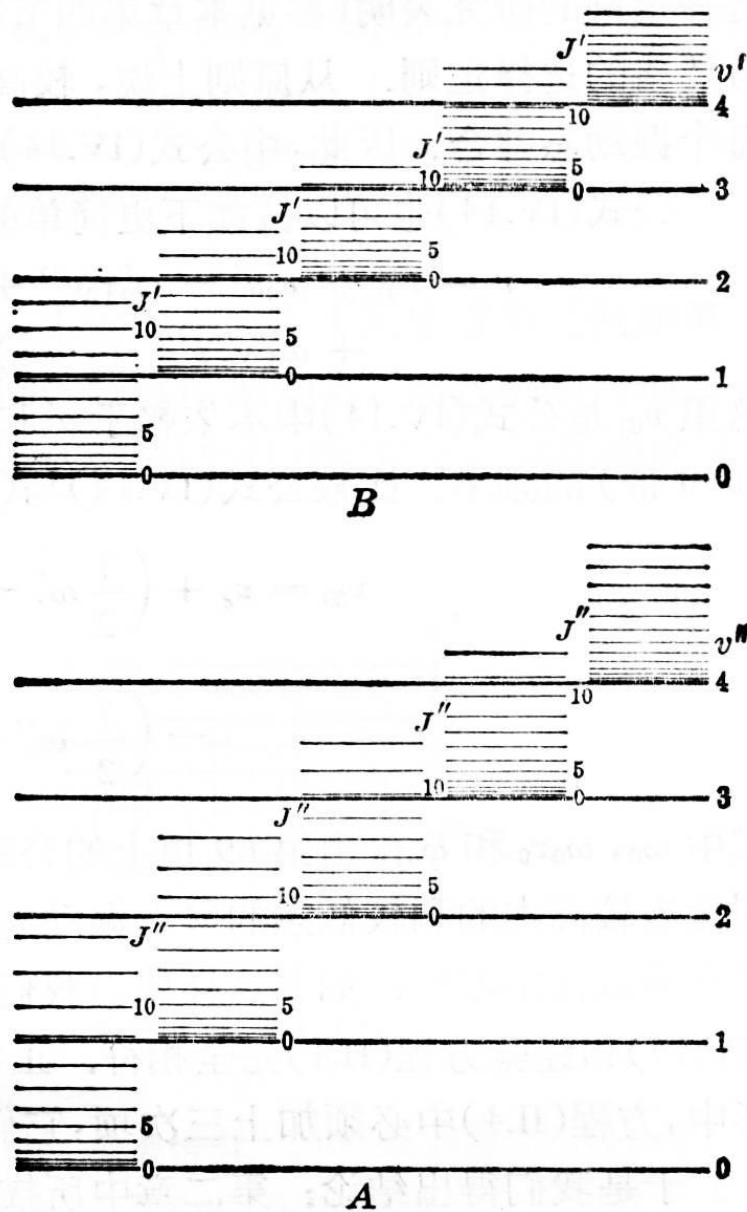
分子的总能量:  $E = E_e + E_v + E_r$

跃迁的频率:  $\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r$

$V$ : 振动量子数

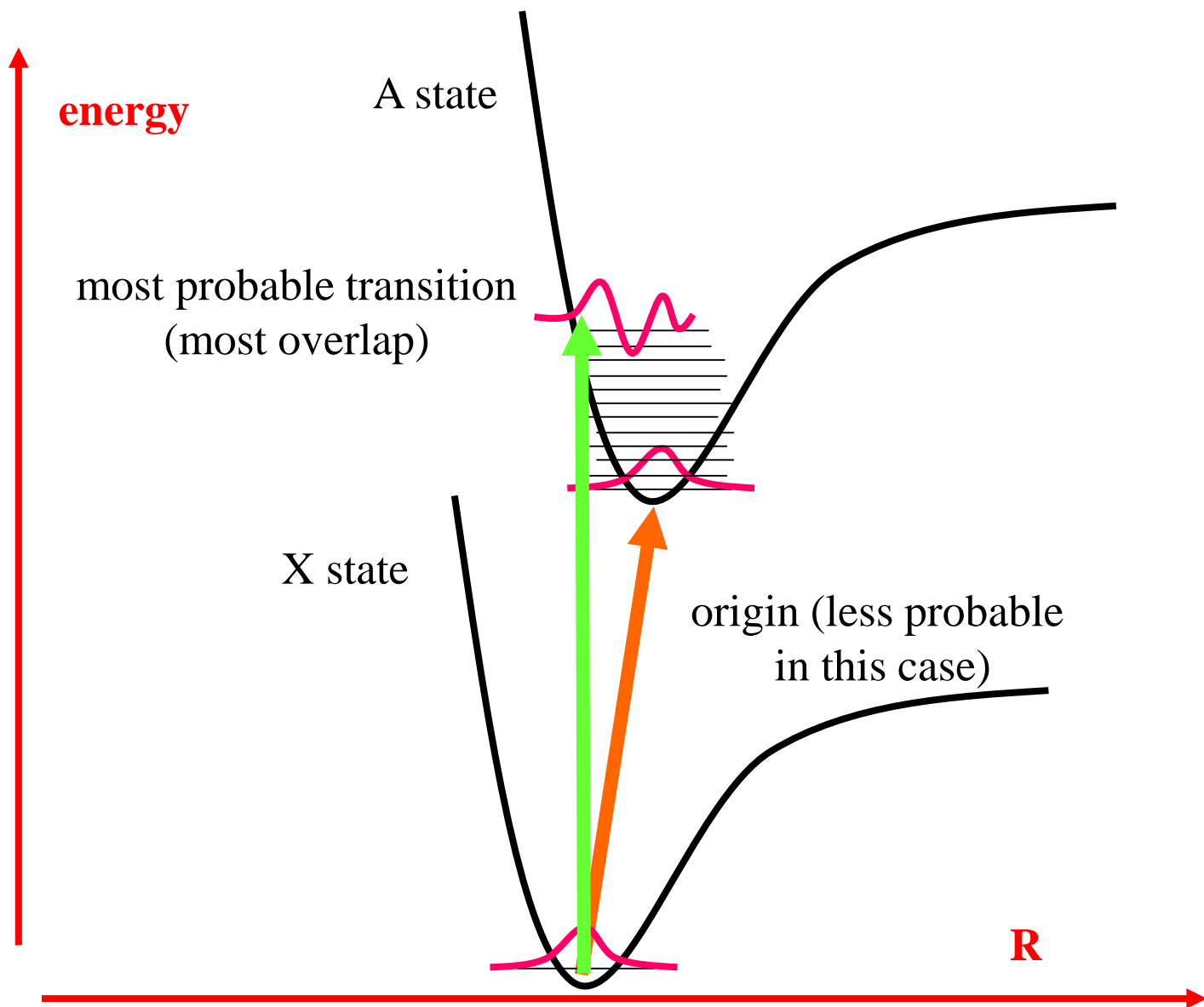
$J$ : 转动量子数



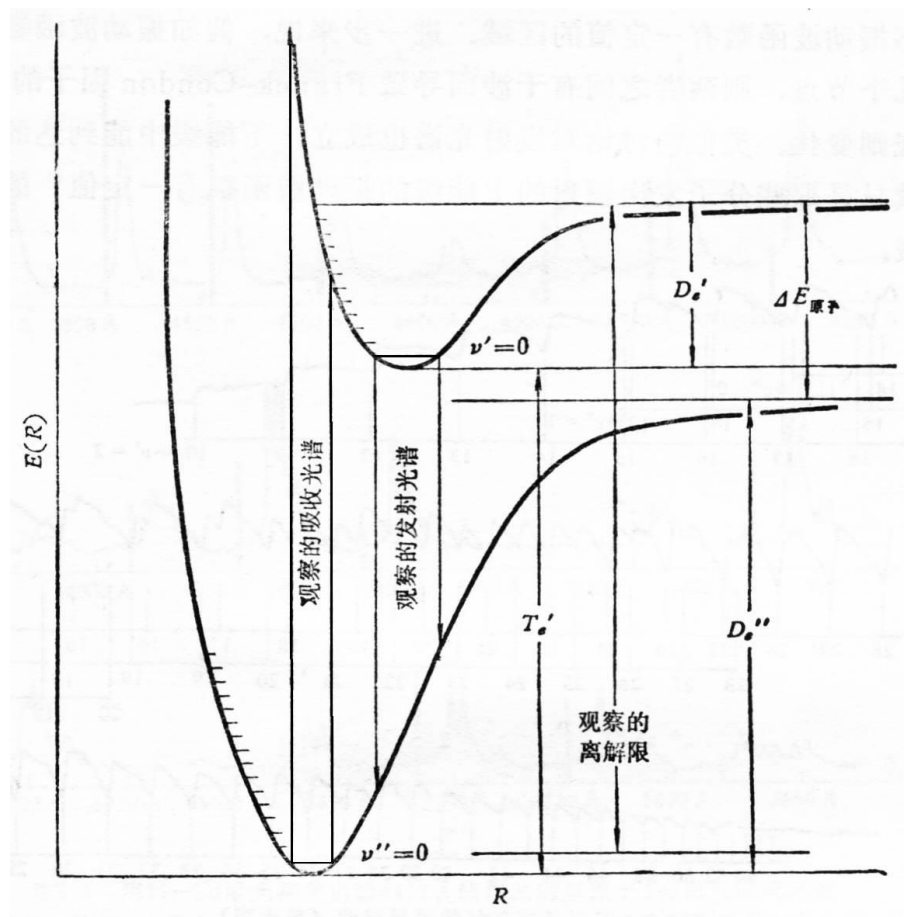


分子的两个电子态A和B的振动能级和转动能级示意图

# 弗兰克-康登原理



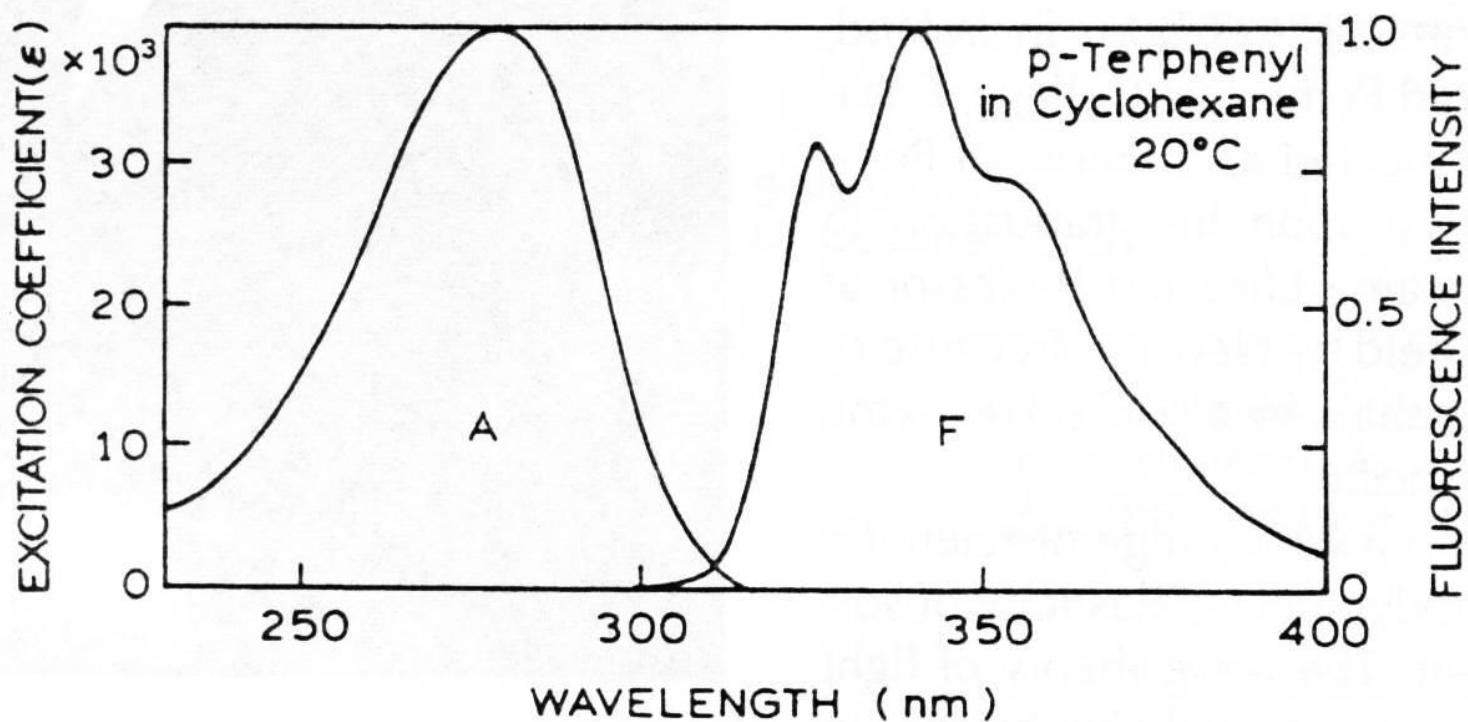
弗兰克 - 康登原理：分子中的电子跃迁比起振动来是非常之快的，以致在刚发生电子跃迁之后，两个原子核仍然具有与“跃迁”以前几乎完全相同的相对位置和速度。



两个电子态间弗兰克—康登原理允许的“垂直跃迁”

(  $D_e''$ : 基态离解能;  $T_e'$  : 电子项;

$\Delta E_{\text{原子}}$ : 分离原子的能量差 )



p-Terphenyl的吸收谱和发射谱