

能级自然宽度和谱线的自然宽度,只与能态的辐射跃迁速率有关, 是物理过程固有的。实际测量到的谱线宽度由于各种外在因素的影响 一定比自然宽度大,造成增宽。

多普勒(Doppler)增宽

对于发射情况:



设激发态分子以速度v相对静止观测者即光子探测器运动,当v <<c时,在非相对论近似下,发射前后能量守恒和动量守恒,可以 得到观察者测到的分子发射的光子频率v相对在分子坐标系中分子 发射线中心频率v₀的多普勒频移公式为:

$$v = v_0 + \frac{\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{v}}{2\pi}$$

式中k是发射光子的波矢,有关系k=2πν/c。

§4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



因此,当分子向着观测者(光子探测器)运动时,辐射方向k与分子运动速度v方向一致,k·v>0,则频率v增加;反之,当分子离开观察者运动时,k·v<0,则频率减小。

 $v = v_0 + \frac{k \cdot v}{2\pi}$







对于吸收情况:

设分子(观测者)以速度v相对光源v₀运动,则分子(观测者)吸收的光子频率v相对于光源的频率v₀的多普勒频移公式为:



当分子(观测者)向着光源运动时,辐射方向k与分子运动速度v方向相反,k·v <0,则频率v增加;反之,当分子顺着辐射方向即离开光源运动时,k·v>0,则频率减小。

§4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



不管分子是发射还是吸收,都存在同样的多普勒频移效应。 当分子向着光子探测器(对于发射辐射)或光源(对于辐射吸收)运 动时,得到的辐射频率增加;反之,当分子顺着运动时,频率 则减小。

我们以一维运动发射光子情况来讨论谱线的线形:

设分子沿z方向运动, $v = v_z$, 若光子沿+z方向, $k = k_z = 2\pi v_0/c$,

$$v = v_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \implies dv = \frac{v_0 dv_z}{c}$$



气体分子无规则热运动,在一定温度T下达到热平衡。气体分子遵循麦克斯韦速度分布,单位体积内具有速度分量在v_z到v_z+dv_z之间的分子数为

$$n(v_z) dv_z = N_0 \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{M v_z^2}{2k_B T}\right) dv_z$$

式中, k_B是玻尔兹曼常数, N₀是单位体积内的所有分子数。

$$v = v_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad \mathrm{d} v = \frac{v_0 \mathrm{d} v_z}{c}$$

$$n(v) \mathrm{d} v = \frac{N_0}{v_0} \left(\frac{Mc^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Mc^2}{2k_B T} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \right)^2 \right) \mathrm{d} v$$



$$n(v)dv = \frac{N_0}{v_0} \left(\frac{Mc^2}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Mc^2}{2k_B T} \left(\frac{v - v_0}{v_0}\right)^2\right) dv$$
频率 v 处的谱线强度:

$$I(v)dv \propto n(v)dv$$

有:
$$I(v) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{c(v-v_0)}{v_0 v_p}\right)^2\right]$$

其中 $v_p = (2k_BT/M)^{1/2}$ 高斯线形



 $I(\omega)$

 $\gamma_{\rm D}$

ω

高斯线形

在气体分子热运动情况下,由于多普勒效应造成的谱线 展宽又叫多普勒宽度₂₀,用FWHM表示,则为:

$$\gamma_{\rm D} = \nu_0 \sqrt{\frac{8\ln 2 \cdot k_B T}{Mc^2}} = \nu_0 \sqrt{\frac{8\ln 2 \cdot RT}{Ac^2}}$$

其中,A=N_AM是摩尔质量,即原子量或分子量,R=N_Ak_B是气体常数。

由此可见,多普勒宽度只与分子量 和分子所处温度有关,与分子的能级特 性无关,处于不同能级的分子有同样的 多普勒增宽。

§4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



 $\Gamma_{\rm D}$

 $E_1 E_0 E_2$

高斯线形

E

由能量和频率之间的关系可以得到能谱强度分布的多普勒宽度为

 I_0

 $I_{0}/2$

$$\Gamma_{\rm D} = h\gamma_{\rm D} = E_0 \sqrt{\frac{8\ln 2 \cdot k_B T}{Mc^2}} = E_0 \sqrt{\frac{8\ln 2 \cdot RT}{Ac^2}}$$

用多普勒宽度表示的按面积归一的高斯线形为

$$F_{\rm G}(\nu - \nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma_{\rm D}} \exp \left[-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_{\rm D}} \right) \right]$$

按峰值高度归一的高斯线形为

$$F_{G}^{*}(\nu - \nu_{0}) = \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu - \nu_{0}}{\gamma_{D}}\right)^{2}\right]$$

§4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



在常温下,原子分子价壳层电子激发谱通常可见与紫外 区域,多普勒线宽超过自然线宽约二个数量级;

但在远红外与微波段,即纯振动和转动光谱,随着能量很快下降,能级寿命增长很快,自然线宽减小很多,因而多普勒效应的相对作用更大。

对于亚稳态能级,能级寿命很长,自然宽度很小,多普勒 展宽更是远远超过自然宽度。



实际情况上,上述两种线宽同时存在。

当两者可比时,观测的线形既不是简单的洛仑兹线形,也不是简单的高斯线形。

由于能级有限的寿命(具有自然宽度),具有确定速度vz'的所有分子不是都以同一多普勒频率vo'=vo(1+vz'/c)辐射,而是围绕vo'为中心的洛仑兹线形分布。

再考虑到分子具有多普勒热运动速度分布,还要用热 分布的高斯线形来平均,因此总的强度线形是洛仑兹线形 和高斯线形卷积,称为沃伊特 (Voigt)线形

§4.3 谱线宽度和线形—沃伊特线形





§4.3 谱线宽度和线形—碰撞增宽



实际体系原子分子不是孤立的:

每个原子分子都有可能与周围的其它原子分子、电子、离 子发生碰撞,不仅会改变谱线的宽度,还会改变谱线的位置。 由于这样的原因产生的谱线增宽,称为碰撞增宽;碰撞的几 率与样品气体压力有关,所以又称压力增宽。

非弹性碰撞

激发态的原子或分子发生非弹性 碰撞,即非辐射退激发,相当于激 发态寿命变短,能级宽度变宽,相 应的谱线增宽。

$$\omega_{ba} = \left(E_b - E_a\right)/\hbar$$



设两次非弹性碰撞之间的平均时间为原子激发态能级的 寿命 τ_c ,根据气体分子运动论: $\tau_c = \frac{s}{\overline{v}} = \frac{1}{N_0 \sigma \overline{v}}$

式中, s为两次非弹性碰撞间的原子的平均自由程,

$$\overline{v} = \left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{1/2}$$
是原子的平均速度,

N₀为单位体积中的原子数, σ为碰撞截面。

由此产生的谱线线形与自然线形一样,只是能级的平均寿命换成平均碰撞时间。

 $\gamma = \Gamma_c / h$

$$I(v) = \frac{I_0(\gamma/2)^2}{(v - v_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

§4.3 谱线宽度和线形一碰撞增宽



弹性碰撞

弹性散射同样会使谱线增宽, 激发,但会影响原子能级。

当一个具有能级*E_i和E_k*的原子A接近另一个原子或分子B时,由于A、B之间相互作用,A的能级会发生移动。

这个移动ΔE依赖A和B的电 子态和它们之间的相互作用与距 离R(A,B)。

此时碰撞不会引起无辐射退



A原子的能级受碰撞原子B的影响



原子A的两个能级所处的原子态可以不同,受到B原子的作用也会不同,因而,两能级的势能曲线*E_i*(*R*)和*E_k*(*R*)随*R*的变化一般说来也会不同,它们之间的差值随*R*会改变。

如果原子A在碰撞时发生辐射跃迁,吸收或发射的辐射能量:

 $hv(R) = E_i(R) - E_k(R)$

E(R)

假设辐射跃迁发生的持续时间比碰撞时间短很多,以至于跃 近时距离不改变,即 发生垂直跃迁,测得的谱线会发生移动。



§4.3 谱线宽度和线形—碰撞增宽



在实际气体中,原子作无规则运动,两个原子A和B之间的距离不象固体那样是固定的,而是偶然起伏的,围绕平均值*R_m*有一个分布,*R_m*决定于压力和温度。

因而辐射谱线除了固有的自然宽度以外,还会围绕最可 几值hv(R_m)有一分布,从而造成测得的谱线分布增宽。





最可几能量相对未发生碰撞的原子A的辐射能量hv₀也可能有一个移动:

$$\Delta h \nu = h \nu_0 - h \nu (R_m) = \left[E_i(\infty) - E_k(\infty) \right] - \left[E_i(R_m) - E_k(R_m) \right]$$



若*R*_m很大(稀薄气体), *A*,*B*相互作用小,则相应于各个距离的能量移动很小,谱线增宽很小,峰位移动*△hv*也很小,这是**软碰撞**情况。 若*R*_m很小, *A*,*B*相互作用大,在*R*_m附近二能级*E*_i和*E*_k相对变化很大, 因而各个*R*值的辐射能量移动很大,谱线增宽也很大;但峰位的移动则 要视*A*,*B*相互作用的具体情况而定,这是<mark>硬碰撞</mark>情况。



(自发辐射)谱线强度I(v)取决于:

(1) 与B相距R处的原子A的两个能级的能量差: $E_i(R) - E_k(R);$

(2) 跃迁的自发辐射速率A_{ik}(R);

(3) 单位时间内A,B之间距离处于R到R+dR范围内的概率P(R)。

 $I(\nu) \propto \int A_{ik}(R) P(R) [E_i(R) - E_k(R)] dR$

但是要具体算出来是很困难的。本质上,与非弹性碰撞一样, 谱线的线形也是<u>洛仑兹形</u>的。



综合而言,碰撞增宽线形是一种纯粹的洛仑兹线形,碰 撞造成谱线自发辐射的洛仑兹谱线宽度增加和中心频率移 动。考虑了碰撞效应的洛仑兹线形为:

$$I(E) = I_0(E) \frac{\left(\Gamma_n + \Gamma_c\right)^2 / 4}{\left(E - E_0 - \Delta h\nu\right)^2 + \left(\Gamma_n + \Gamma_c\right)^2 / 4}$$

总的宽度等于自然宽度 Γ_n 加碰撞 增宽 Γ_c :

 $\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_c$





均匀增宽: 自然展宽和碰撞增宽,所有原子分子 有相同的效应。各原子分子有相同频率的吸收或发射。 线型为洛仑兹型。

非均匀增宽:多普勒增宽,各原子分子有不同的 效应。在多普勒增宽中,不同原子分子吸收和发射的 频率不同。线型为高斯型。 §4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



 E_k

 E_i

频率为v、强度为I(v)的平面波在z方向通过厚为dz的吸收样品后的减弱dI(v)正比于I(v)和dz,有

$-dI(v) = \alpha I(v)dz$

比例系数 α 称为吸收系数,对于一个确定的从态i到态k的吸收跃迁过程,吸收系数 α 依赖二能级布居和原子吸收截面 σ_{ik} 。 $\alpha(v) = \sigma_{ik}(v) \left(N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right)$

 $N_k \pi N_i$ 分别是态 $k \pi \delta i$ 单位体积内原子数, $g_k \pi g_i$ 是它们的统计权重,即简并度。

设上下能级的简并度均为1,则

 $\alpha(\nu) = \sigma_{ik}(\nu)(N_i - N_k) = \sigma_{ik}(\nu)\Delta N$

§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



线性吸收

激励率:单位时间内由于辐射场存在而发生的跃迁概率 $P = \sigma_{ik}I(v)$

弛豫率: 单位时间内的自发辐射和碰撞引起的跃迁概率 R

如果辐射场的光强度足够小,跃迁的激励率 << 激发态的弛豫率,处于吸收能级的原(分)子数目*N*_i变化不大。

有N_k<<N_i时,上式简化为:

 $\alpha_0(\nu) \simeq \sigma_{ik}(\nu) N_i$



两能级系统的辐射吸收

吸收系数与处于吸收能级的原(分)子数目成正比,这是 线性吸收,相应的系数称为线性吸收系数,是常数。

§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



饱和吸收

但如果辐射场的强度很大,吸收跃迁的激励率增大到能够与弛豫率可比时,会造成吸收能级布居显著减少,从而造成辐射吸收系数的减小,这就是饱和吸收现象,它也能产生附加的 谱线增宽。

设N_i, N_k是上下能级的布居数密度,设P是激励率,由于爱因斯坦吸收系数和受激辐射系数相等,所以上下能级的激励率也相等。

设R_i和R_k分别是上下能级的驰豫率。



两能级系统的辐射吸收



单位时间内能级i的布居数密度变化:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_k}{dt} = -PN_i + PN_k - R_iN_i + R_kN_k$$

 $设N = N_i + N_k, 在平衡条件下(dN_i/dt = 0)$ 有

$$N_i = N \frac{P + R_k}{2P + R_i + R_k}$$

$$N_k = N \frac{P + R_i}{2P + R_i + R_k}$$

$$E_{k} \xrightarrow{PN_{i} PN_{k}} R_{k} \xrightarrow{R_{i}N_{i}} R_{i} \xrightarrow{R_{i}N_{i}}$$

$$E_{i} \xrightarrow{PN_{i} PN_{k}} R_{i} \xrightarrow{R_{i}N_{i}} \xrightarrow{R_{i}$$

两能级系统的辐射吸收



§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



在没有辐射场(P=0)情况下, 热平衡的布居数密度为

 $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$

E

 $R_k N_k$

两能级系统的辐射吸收

 $R_i N_i$

$$N_{i0} = N \frac{R_k}{R_i + R_k}$$

$$N_{k0} = N \frac{R_i}{R_i + R_k}$$

§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



记 *ΔN=N_i-N_k*, *ΔN₀=N_{i0}-N_{k0}*, 分别是存在与不存在辐射场时, 两能级的热平衡布居数密度差:

$$\Delta N(v) = N_i - N_k = N \frac{P + R_k}{2P + R_i + R_k} - N \frac{P + R_i}{2P + R_i + R_k} = N \frac{R_k - R_i}{2P + R_i + R_k}$$
$$\Delta N_0 = N_{i0} - N_{k0} = N \frac{R_k}{R_i + R_k} - N \frac{R_i}{R_i + R_k} = N \frac{R_k - R_i}{R_i + R_k}$$
$$E_k \frac{P_{N_i}}{P_{N_i}} \frac{P_{N_k}}{P_{N_k}} \frac{R_k N_k}{R_k N_k} \frac{R_i N_i}{P_k}$$

§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽





称为饱和参量,等于激励率P与平均弛豫率 \overline{R} 的比值。





§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽

如不存在碰撞诱导跃迁(稀薄气体),上能级k的自发辐射 是唯一的弛豫机制。

则有 $R_i = 0$, $R_k = A_{ki}$ **一** $\overline{R} = A_{ki} / 2$

A_{ki}是爱因斯坦自发辐射系数。

此时饱和参量:

$$S(\nu) = \frac{2P}{A_{ki}} = \frac{2\sigma_{ik}I(\nu)}{A_{ki}}$$



§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



$$S(\nu) = \frac{2P}{R_i + R_k} = \frac{P}{\overline{R}} = \frac{\sigma_{ik}I(\nu)}{\overline{R}}$$

对于给定的分子,在气压不变的情况下, *o_{ik}*和弛豫率不随光强变化,所以 *S* 与光强 *I* 成正比。

在弱辐射场时,I很小, $S \rightarrow 0$, $\Delta N(\nu) \rightarrow \Delta N_0$,能级布居数密度不随光强变化,这就是不饱和吸收即线性吸收情况。

弱辐射场下的不饱和吸收系数



$$\alpha_0(\nu) \simeq \sigma_{ik}(\nu) \Delta N_0(\nu) \simeq \sigma_{ik}(\nu) N_{i0}(\nu)$$

§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽



 $S(\nu) = \frac{2P}{R_i + R_{\nu}} = \frac{P}{\overline{R}} = \frac{\sigma_{ik}I(\nu)}{\overline{R}}$

光强变大后,激励率变大,S增大,在强辐射场下,S大 到对 $\Delta N(\nu)$ 的影响明显,即光强影响能级布居数密度,这是 饱和吸收情况。 $\Delta N(\nu) = \frac{\Delta N_0}{1+2P/(R_1+R_2)} = \frac{\Delta N_0}{1+S(\nu)}$

强辐射场下的饱和吸收系数

$$\alpha_{s}(\nu) = \sigma_{ik}\Delta N(\nu) = \frac{\sigma_{ik}\Delta N_{0}}{1+S(\nu)} = \frac{\alpha_{0}(\nu)}{1+S(\nu)}$$

显然,在强辐射场饱和吸收情况下,光强越大,S就越大,吸收能级上的布居数就越少,饱和吸收系数也就越小。

极端情况,辐射场完全饱和, $\Delta N(\nu) \rightarrow 0$,介质不再吸收, 完全透明。



 v_0

ν

> 考虑只有均匀增宽的情况

吸收谱的强度分布取决于吸收截面 oik 或吸收系数 a

弱辐射场下,线性吸收的不饱和吸收系数

 $\alpha_{0}(v) = \sigma_{ik}(v)\Delta N_{0}(v) = \alpha_{0}(v_{0})\frac{(\gamma/2)^{2}}{(v-v_{0})^{2} + (\gamma/2)^{2}} = \alpha_{0}(v_{0})F_{L}(v-v_{0})$

 $\alpha_0(v_0)$ 是中心频率 v_0 的不饱和吸收系数。





强辐射场下,考虑饱和吸收:

饱和参数
$$S(v) = \frac{\sigma_{ik}I(v)}{\overline{R}}F_L(v-v_0)$$

 $S(v) = S_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\gamma/2)^2}$

 $(v - v_0)^2 + (\gamma/2)^2$

其中 $S_0 = S(v_0) = \frac{2\sigma_{ik}I}{\pi \gamma R}$ 是中心频率处的饱和参数。

面积归一化的洛仑兹线形 $F_{L}(v-v_{0}) = \frac{\gamma/2\pi}{(v-v_{0})^{2} + (\gamma/2)^{2}}$ $F_{L}(v-v_{0}) = \frac{(\gamma/2)^{2}}{(v-v_{0})^{2} + (\gamma/2)^{2}}$



由此得到饱和吸收系数为

$$\alpha_{s}(v) = \frac{\alpha_{0}(v_{0})(\gamma/2)^{2}}{(v-v_{0})^{2} + (\gamma/2)^{2}} \frac{1}{1+S(v_{0})}$$

$$= \frac{\alpha_0(\nu_0)(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_s/2)^2}$$



饱和吸收均匀增宽

所以,在均匀增宽情形下,由于饱和吸收效应,饱和吸收 系数仍是洛仑兹线形,只是线宽增加了一个因子

 $\alpha_{s}(v) = \frac{\alpha_{0}(v)}{1 + S(v)}$

$$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0}$$



> 考虑存在不均匀增宽的情形

由于多普勒效应,上、下能级的分子布居数 $N_k(v_z)$ 和 $N_i(v_z)$ 随分子速度 v_z 的分布将是以 $v_z = 0$ 为中心的高斯分布。

单色波 $E = E_0 \cos(2\pi vt - kz)$ 沿z方向传播的通过气体分子样品。

只有那些速度能使在运动分子坐标系内多普勒频移后的频 率 $v' = v - k \cdot v/2\pi = v - k v_z/2\pi$ 落在静止分子中心吸收频率 v_0 附近 的自然线宽 γ 内(即 $v' \propto v_0 \pm \gamma$ 内)的分子才能显著地贡献到吸收 内。

§4.3 谱线宽度和线形—饱和增宽—不均匀增宽情形



考虑到多普勒频移后的中心频率变为v₀+kv_z/2π,具有速度 分量v_z的分子发生跃迁*i*→k的不饱和吸收截面为

$$\sigma_{ik}(v, v_z) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(v - v_0 - kv_z/2\pi)^2 + (\gamma/2)^2}$$

其中, σ_0 是在分子跃迁线中心(即 $v = v_0 + kv_z/2\pi$)的最大吸收截面。



当饱和吸收效应起作 用时,由于激厉率大到与 弛豫率相当,在速度v_z=2π (ν-ν₀)/k处的自然线宽γ内, 即速度间隔*dv_z=2π*//k内, 下能级*i*的布居数密度 *N_i*(v_z)*dv_z*将减少而出现一个 洞,而上能级*k*的布居密度 *N_k*(v_z)*dv_z*将增加而出现一个 峰。



饱和吸收不均匀增宽

 $\Delta N(\nu, \nu_z) = \Delta N_0(\nu_z) \left[1 - \frac{\overline{R}S_0(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0 - k\nu_z/2\pi)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right]$



其中,第一项 $\Delta N_0(v_z)$ 是没有辐射场时具有不同速度分量 v_z 的分子的布居数密度差(等于上图没有峰和洞的差),因而是 多普勒增宽的高斯线形。

第二项是辐射场造成的对布居数密度差的贡献,是洛仑 兹线形。

因而,虽然整个速度分布是高斯线形,但在 $v_z = 2\pi (v-v_0)/k$ 处也会出现一个极小,称为贝立特洞(Bennet hole),这一现象常称烧孔。

在贝立特洞处是洛仑兹均匀线形,这个线形由于饱和吸收效应而宽度增加,增加后的宽度为:

$$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0}$$



速度分量vz~vz+dvz的分子对吸收系数的贡献:

$$d\alpha(v,v_z) = \Delta N(v,v_z)\sigma_{ik}(v,v_z)dv_z$$

对速度积分,得到总的吸收系数:

$$\alpha(\nu) = \int \Delta N(\nu, \nu_z) \sigma_{ik}(\nu, \nu_z) d\nu_z$$

显然是高斯线形和洛伦兹线形的卷积,即Voight线形。



饱和吸收不均匀增宽



贝立特洞能用特殊技术探测,从而可减少多普勒增宽效应 的影响,实现高分辨激光光谱学。

用两束激光,一束是强的饱和泵浦激光,其频率v₁(或波 矢k₁)固定,从而烧出一个洞。另一束是弱的探测激光,不 会产生更多饱和,其频率v(或波矢k)可调。可以近似计算出 它的吸收系数为