



## § 4.3 谱线宽度和线形

谱线位置  $\omega_{ba} = (E_b - E_a) / \hbar$      $E_0 = E_b - E_a$

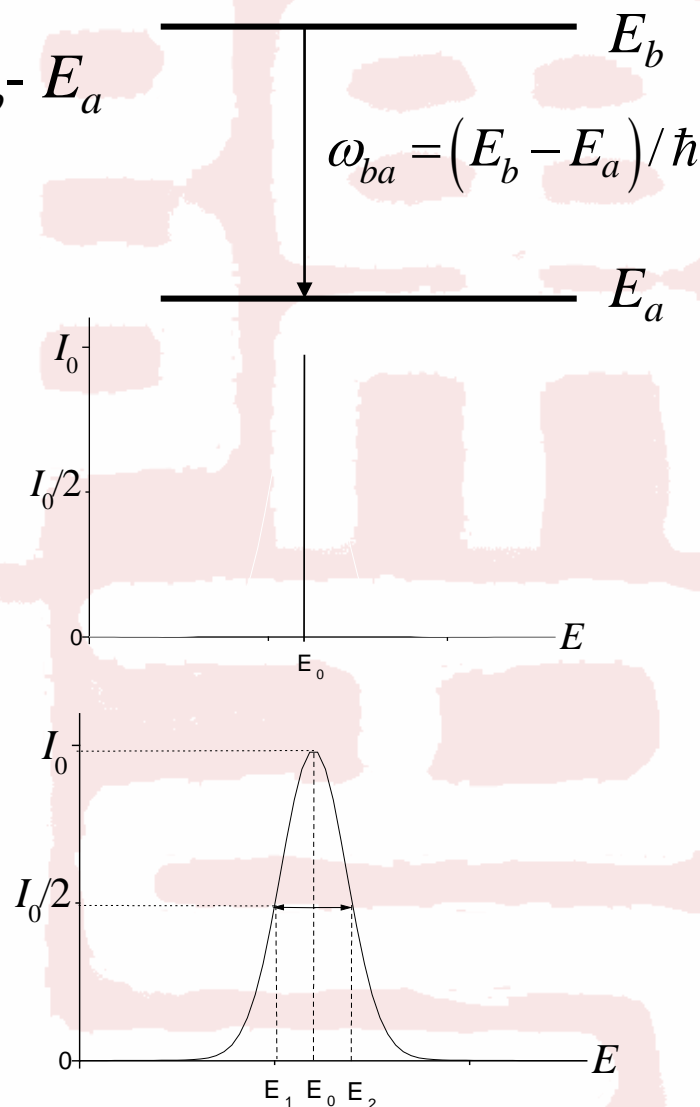
谱线强度  $I = I(E) \propto W_{ba}$

$$W_{ba} \propto \left| \int \psi_{n'l'm'}^* (-e\mathbf{r}) \psi_{nlm} d\tau \right|^2$$

谱线强度围绕中心能量  $E_0 = E_b - E_a$  附近的分布函数叫线形。

中间部分的线形叫线身，两边部分叫线翼。

半高度全宽  
(FWHM, Full Width at Half Maximum)



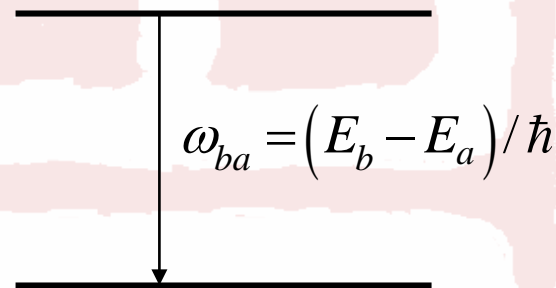
## 能级寿命和能级宽度

在没有外界辐射场，且原子(或分子)间也没有碰撞无辐射跃迁的情况下，处在激发态的原子(或分子)仍可以通过自发辐射过程退激发。

每个原子的退激发是独立进行的，激发态存在的时间的长短是随机的。但退激发的速率是确定的，因而大量原子的退激发服从统计规律。

$$N_b(t) = N_{b0} \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = \frac{1}{N_{b0}} \int_{N_{b0}}^0 t(-dN_b) = \lambda_{ba} \int_0^\infty t \exp(-\lambda_{ba}t) dt$$



非相对论量子力学无法解释自发辐射：当原子在初始时刻处于某激发能级的定态上，如没有外界作用，原子的哈密顿量是守恒的，原子应该保持在该定态，电子不会跃迁到较低能级。原子定态含时间薛定谔方程的解：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-iEt / \hbar)$$

$E$ 是体系的能量，是实数，所以：

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

在非相对论量子力学的框架下，定态的电子概率密度是不随时间变化的。

实际有自发辐射存在，应有：

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 e^{-t/\tau}$$

为了在非相对论量子框架下，为了解释衰变规律，我们在

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-iEt / \hbar)$$

的指数 $E$ 中增加一个小的虚部，即令

$$E = E_0 - \frac{i\Gamma}{2}$$

则  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-iE_0 t / \hbar) \exp(-\Gamma t / 2\hbar)$

该函数仍是原子定态含时间薛定谔方程的解。

## § 4.3 谱线宽度和线形--自然宽度和洛仑兹线形



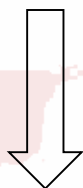
于是  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 e^{-\Gamma t / \hbar}$

对比  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 e^{-t/\tau}$

得  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \hbar \lambda_{ba}$

能量虚部的物理意义

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-iE_0 t / \hbar) \exp(-\Gamma t / 2\hbar)$$



傅立叶变换：  
从时域变换到频域(能量)

$$\Psi(\mathbf{r}, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{r}) e^{-i(E_0 - i\Gamma/2)t/\hbar} e^{iEt/\hbar} dt$$

$$\Psi(\mathbf{r}, E) = \frac{\psi(\mathbf{r})}{2\pi} \frac{\hbar}{i(E - E_0) + \Gamma/2}$$

## § 4.3 谱线宽度和线形--自然宽度和洛仑兹线形



$$|\Psi(\mathbf{r}, E)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \frac{(\hbar / 2\pi)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2}$$

对能量部分归一化

$$|\Psi(\mathbf{r}, E)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2}$$

## § 4.3 谱线宽度和线形--自然宽度和洛仑兹线形

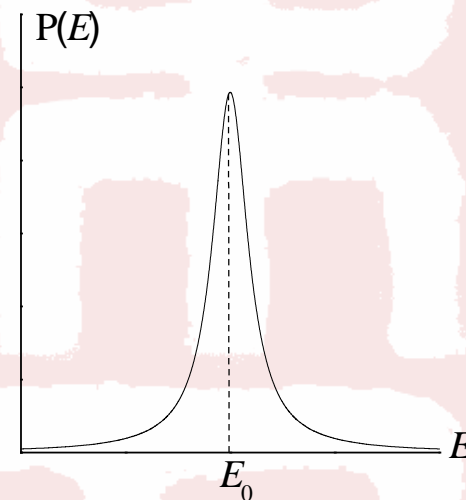


原子处在该定态的能量分布函数为：

$$P(E) = \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2}$$

如图所示，分布的最大值在 $E = E_0$ ，  
当 $E = E_0 \pm \Gamma/2$ 时， $P(E)$ 为最大值的一半。

所以，能级的能量分布函数的FWHM =  $\Gamma$



$\Gamma$ 称为能级宽度。

$$\Gamma \tau = \hbar$$

符合能量和时间的测不准关系。

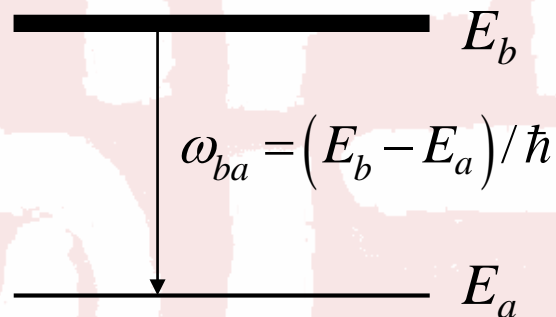


## § 4.3 谱线宽度和线形--自然宽度和洛仑兹线形



对于稳定的基态,  $\tau = \infty$ , 相应的  $\Gamma = 0$ 。

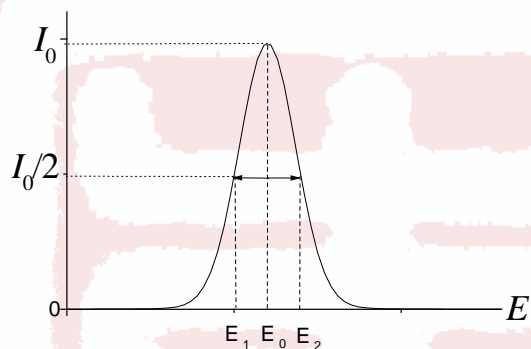
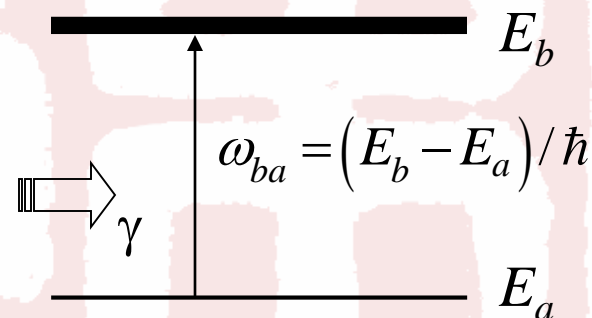
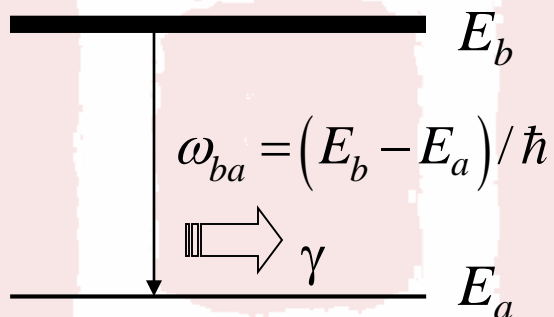
原子分子的低激发态的能级寿命一般在  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  s, 相应的能级宽度为  $\Gamma = 10^{-8} \sim 10^{-7}$  eV。



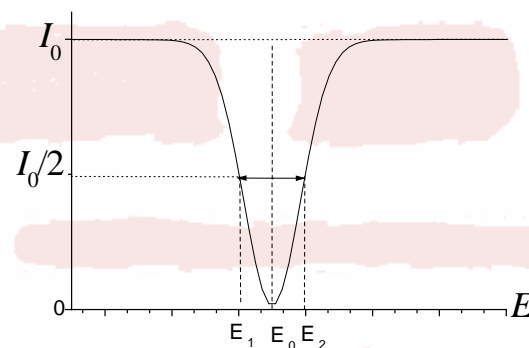
# § 4.3 谱线宽度和线形--自然宽度和洛仑兹线形



## 自发辐射谱和吸收谱的洛仑兹线形



自发辐射



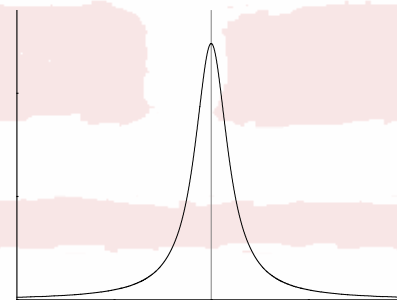
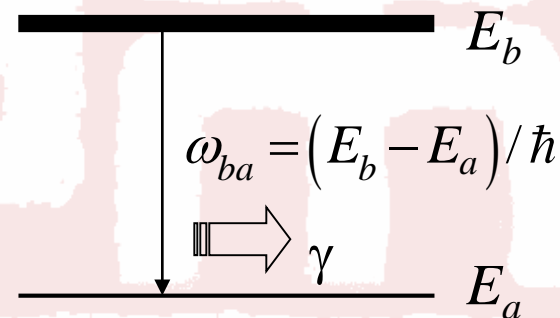
吸收

自发辐射的谱线强度随频率的分布为

$$P(E) = \frac{\Gamma / 2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2}$$

$$I(\nu - \nu_0) = \frac{I_0(\gamma / 2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma / 2)^2}$$

其中  $\gamma = \Gamma / h$



## 自发辐射的经典模型—阻尼振子

激发态电子可以看作一个有阻尼的谐振子

$$\ddot{x} + 2\pi\gamma\dot{x} + 4\pi^2\nu_0^2x = 0$$

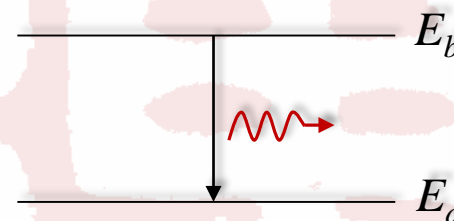
其中 $\gamma$ 是阻尼常数， $\nu_0$ 是本征频率。 $h\nu_0 = E_b - E_a$

方程的解为

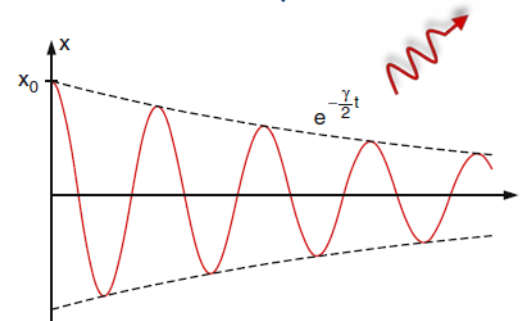
$$x(t) = x_0 e^{-2\pi\gamma t/2} e^{-i2\pi\nu_0 t}$$

↓ 傅立叶变换

$$\begin{aligned} A(\nu) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x(t) e^{i2\pi\nu t} dt \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x_0 e^{i2\pi[(\nu-\nu_0)+i\gamma/2]t} dt \\ &= \frac{A_0}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\gamma/2 + i(\nu-\nu_0)}{(\nu-\nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \end{aligned}$$



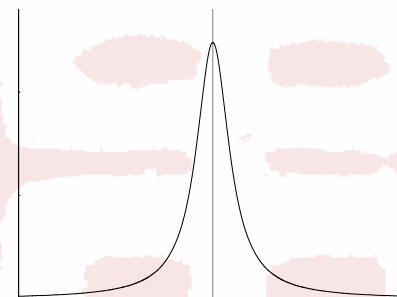
自发辐射



阻尼振子不再是单色的

洛仑兹线形

$$I(\nu) = |A(\nu)|^2 = \frac{A_0^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$



峰值归一化的洛仑兹线形:

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

面积归一化的洛仑兹线形:

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

## 吸收谱线的强度分布

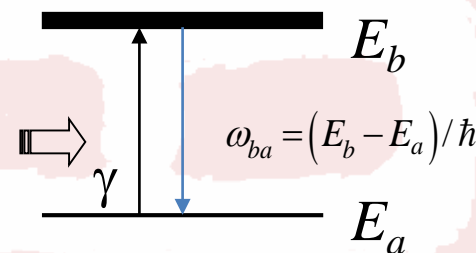
频率为 $\nu$ 、强度为 $I(\nu)$ 的平面波在 $z$ 方向通过厚为 $dz$ 的吸收样品后的减弱 $dI(\nu)$ 正比于 $I(\nu)$ 和 $dz$ ，有

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

比例系数 $\alpha$ 称为吸收系数，对于一个确定的从态 $a$ 到态 $b$ 的吸收跃迁过程，吸收系数 $\alpha_{ab}$ 依赖二能级布居和原子吸收截面

$\sigma_{ab}$ 。

$$\alpha_{ab}(\nu) = \sigma_{ab}(\nu) \left( N_b - \frac{g_a}{g_b} N_a \right)$$



$N_b$ 和 $N_a$ 分别是态 $b$ 和态 $a$ 单位体积内原子数， $g_b$ 和 $g_a$ 是它们的统计权重。当 $N_b \ll N_a$ 时，上式简化为：

$$\alpha_{ab}(\nu) = \sigma_{ab}(\nu) N_a$$

于是  $-dI(\nu) = \sigma_{ab}(\nu) N_a I(\nu) dz$

实验上, 使光强不随频率变化, 则吸收谱的强度分布取决于吸收截面  $\sigma_{ab}$  或吸收系数  $\alpha_{ab}$

$$\sigma_{ab}(\nu) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

$$\gamma = \Gamma / h$$

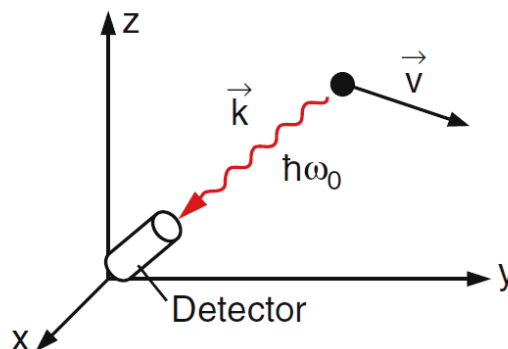
也是洛仑兹线形。

能级和谱线的自然线宽。

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 $\mathbf{v}$ 相对静止观测者即光子探测器运动，当 $v \ll c$ 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 $\nu$ 相对在分子坐标系中分子发射线中心频率 $\nu_0$ 的多普勒频移公式为：

$$\nu = \nu_0 + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{2\pi}$$

式中 $\mathbf{k}$ 是发射光子的波矢，有关系 $k = 2\pi\nu/c$ 。

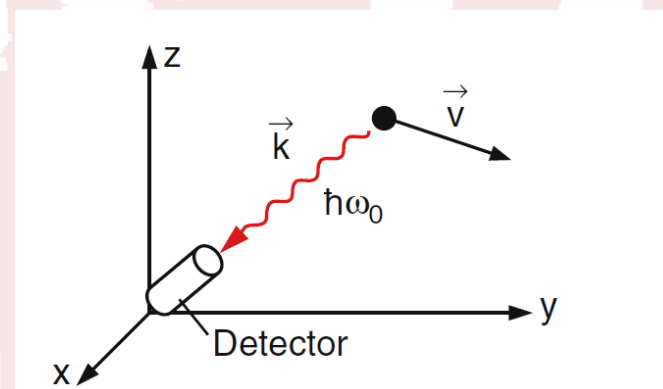


## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



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

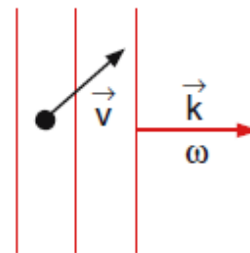
$$\nu = \nu_0 + \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}}{2\pi}$$



对于吸收情况：

设分子(观测者)以速度 $\mathbf{v}$ 相对光源 $\nu_0$ 运动，则分子(观测者)吸收的光子频率 $\nu$ 相对于光源的频率 $\nu_0$ 的多普勒频移公式为：

$$\nu = \nu_0 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{2\pi}$$



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

## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

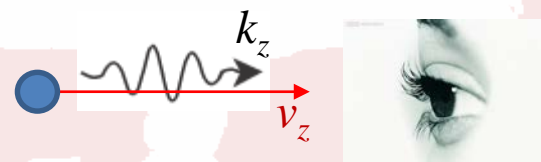


不管分子是发射还是吸收，都存在同样的多普勒频移效应。当分子向着光子探测器(对于发射辐射)或光源(对于辐射吸收)运动时，得到的辐射频率增加；反之，当分子顺着运动时，频率则减小。

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， $k = k_z = 2\pi\nu_0/c$ ，

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right) \longrightarrow d\nu = \frac{\nu_0 dv_z}{c}$$



## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



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

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

式中， $k_B$ 是玻尔兹曼常数， $N_0$ 是单位体积内的所有分子数。

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



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

## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



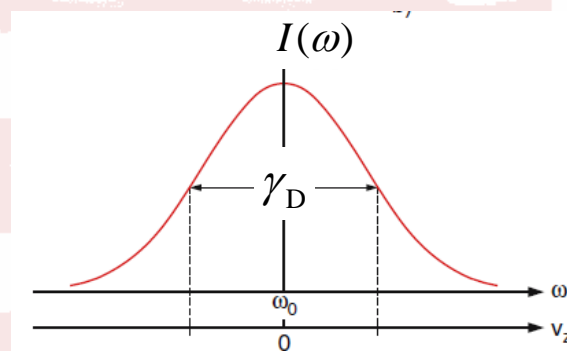
$$n(\nu)d\nu = \frac{N_0}{\nu_0} \left( \frac{Mc^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{Mc^2}{2k_B T} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right) d\nu$$

频率  $\nu$  处的谱线强度:

$$I(\nu)d\nu \propto n(\nu)d\nu$$

有: 
$$I(\nu) = I_0 \exp \left[ -\left( \frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0 \nu_p} \right)^2 \right]$$

其中  $\nu_p = (2k_B T / M)^{1/2}$



高斯线形

## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形

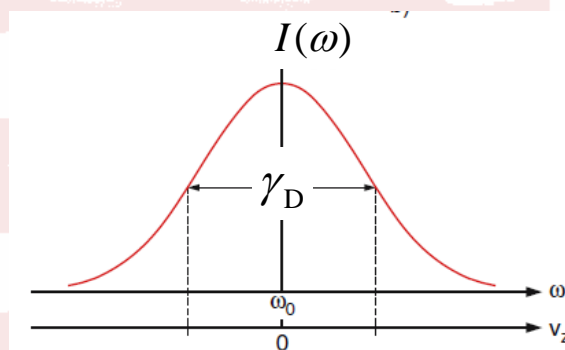


在气体分子热运动情况下，由于多普勒效应造成的谱线展宽又叫多普勒宽度 $\gamma_D$ ，用FWHM表示，则为：

$$\gamma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot k_B T}{M c^2}} = \nu_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot R T}{A c^2}}$$

其中， $A=N_A M$ 是摩尔质量，即原子量或分子量， $R=N_A k_B$ 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。



高斯线形

## § 4.3 谱线宽度和线形—多普勒增宽和高斯线形



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

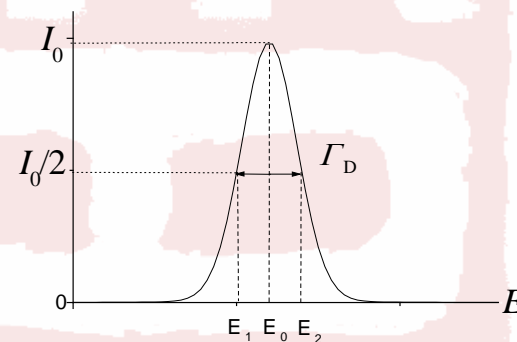
$$\Gamma_D = h\gamma_D = E_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot k_B T}{Mc^2}} = E_0 \sqrt{\frac{8 \ln 2 \cdot RT}{Ac^2}}$$

用多普勒宽度表示的按面积归一的高斯线形为

$$F_G(\nu - \nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma_D} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2\right]$$

按峰值高度归一的高斯线形为

$$F_G^*(\nu - \nu_0) = \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2\right]$$



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；

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 $v_z'$ 的所有分子不是都以同一多普勒频率 $\nu_0' = \nu_0(1 + v_z'/c)$ 辐射，而是围绕 $\nu_0'$ 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



按面积归一

$$I(\nu, \gamma_L / \gamma_G) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu')^2 + \gamma_L^2 / 4} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\gamma_G \sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{4 \ln 2 (\nu' - \nu_0)^2}{\gamma_G^2}\right\} d\nu'$$

其中， $\gamma_L$ 为洛仑兹线形半宽度， $\gamma_G$ 为高斯线形半宽度。佛伊特线形由 $\gamma_L / \gamma_G$ 比确定。

