

原子与原子核谱线宽度

赖睿然

中山大学 物理学院, 广州 510275

摘要: 本文利用阻尼振子模型, 结合电动力学理论, 推导出原子跃迁谱线的自然宽度, 结果与量子力学理论一致。除了自然谱线宽度外, 本文还推导了原子的热运动与多普勒效应导致的谱线多普勒展宽, 并列举了其他影响谱线宽度的因素。最后, 本文介绍了测量原子核跃迁谱线宽度的一种间接方法—— γ 射线共振吸收与广泛应用于原子核精密测量的穆斯堡尔效应。

关键词: 谱线宽度; 多普勒效应; γ 射线共振吸收; 穆斯堡尔效应

1 引言

根据量子力学的不确定性原理, 原子或原子核从具有一定寿命的能级跃迁到其他能级时, 发射的谱线会有自然能量展宽, 本文利用阻尼振子模型, 结合电动力学理论, 推导出与量子力学理论一致的自然谱线宽度。除了自然宽度外, 由于原子的热运动与多普勒效应, 谱线还存在多普勒展宽, 本文使用麦克斯韦速度分布率推导出谱线的多普勒展宽, 还列举了一些影响谱线宽度的其他因素。

和原子相同, 原子核跃迁产生的谱线也有一定宽度, 目前的 γ 谱仪分辨率远不够测量谱线的宽度, 通常采用 γ 射线共振吸收这一间接方法测量, 为解决原子核反冲导致 γ 射线共振吸收难以观察的问题, 穆斯堡尔于 1958 年提出了穆斯堡尔效应, 大大提高测量精度, 现已成为研究原子核周围环境的灵敏探针, 本文对 γ 射线共振吸收与穆斯堡尔效应做了简要介绍。

2 自然谱线宽度 [1]

经典理论中, 通常认为电子在原子中做谐振运动, 把原子当作谐振子处理, 这就是原子的谐振子模型。谐振子在没有受到任何阻尼力时, 其辐射频率就是振子的振荡频率, 谱线频率是单一的。而实际上原子在辐射时会受到辐射阻尼力作用:

$$\mathbf{F}_r = \frac{q^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{\mathbf{v}} \quad (1)$$

在辐射阻尼力作用下谐振子作阻尼振动, 谐振是衰减的, 其辐射频率不再是单一的, 而呈现一定的频率分布宽度, 这就是原子谱线的自然宽度。

设电子电荷为 e , 质量为 m , 其运动方程为

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -kr + \frac{q^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{\mathbf{r}} \quad (2)$$

令 $\omega_0^2 = k/m$, 则上式可写为

$$\ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 m} \ddot{\mathbf{r}} \quad (3)$$

式中, ω_0 为电子的固有振动频率。在原子辐射时, 电子所受辐射阻尼比静电库仑力小得多, 可视作微扰, 因此可采用逐级近似方法求解上述方程, 零级近似式(3)变为:

$$\ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = 0 \quad (4)$$

由此可得零级近似解:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{i\omega_0 t} \quad (5)$$

考虑辐射阻尼作用时, 得到一级近似方程为:

$$\ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} + \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 mc^3} \dot{\mathbf{r}} = 0 \quad (6)$$

令衰减常数 γ 为:

$$\gamma = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 mc^3} \quad (7)$$

式6写为：

$$\ddot{\mathbf{r}} + \gamma \dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = 0 \quad (8)$$

在 $\gamma \ll \omega_0$ 时，方程的解为：

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{-i\omega_0 t} \quad (9)$$

振子的能量为：

$$W = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2} k r^2 = \frac{1}{2} m r_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} = W_0 e^{-\gamma t} \quad (10)$$

可见，振子具有阻尼振动特点。通常把振子能量衰减为 W_0 的 $1/e$ 所经历的时间称为振子的寿命，因此，振子的寿命为

$$\tau = 1/\gamma \quad (11)$$

由偶极辐射公式可知振子激发的电磁场随时间的变化规律与振子的坐标随时间的变化规律相同，即辐射场的场强与 r 成正比，所以

$$\mathbf{E}(t) = \begin{cases} E_0 e^{-\gamma t/2} e^{-i\omega_0 t} & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (12)$$

由傅里叶变换，得辐射场的频谱：

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt \\ &= \frac{E_0}{2\pi} \int_0^\infty e^{-\gamma t/2} e^{i(\omega - \omega_0)t} dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{E_0}{\frac{\gamma}{2} - i(\omega - \omega_0)} \end{aligned} \quad (13)$$

因为频谱强度 $I(\omega) \propto |E(\omega)|^2$ ，所以辐射强度的频谱为

$$I(\omega) = \frac{I_0(\gamma/2\pi)}{\gamma^2/4 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (14)$$

$I(\omega)$ 是共振型分布，为洛伦兹分布。令 $\frac{dI(\omega)}{d\omega} = 0$ ，可得当 $\omega = \omega_0$ 时， $I(\omega)$ 有极大值：

$$I_0(\omega_0) = \frac{2I_0}{\pi\gamma} \quad (15)$$

当 $\omega = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2}$ 时：

$$I\left(\omega_0 \pm \frac{\gamma}{2}\right) = \frac{I_0}{\pi\gamma} = \frac{1}{2} I_0(\omega_0) \quad (16)$$

可见在 $\omega = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2}$ 处， $I(\omega)$ 降为极大值的一半，如图1。

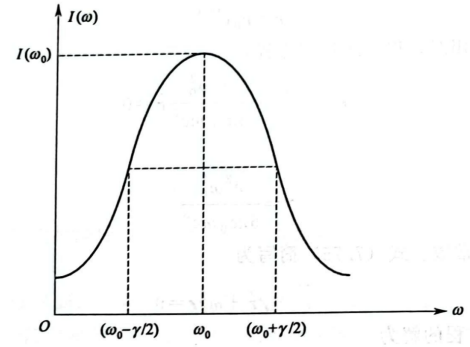


图1 辐射角频谱示意图

规定谱线强度降为最大值的一半时所对应的频率宽度为谱线的自然宽度。故

$$\Delta\omega = \left(\omega + \frac{\gamma}{2}\right) - \left(\omega - \frac{\gamma}{2}\right) = \gamma \quad (17)$$

或表示为：

$$|\Delta\lambda| = \left|\Delta\left(\frac{2\pi c}{\omega}\right)\right| = \frac{2\pi c}{\omega^2} |\Delta\omega| = \frac{2\pi c}{\omega^2} \gamma \quad (18)$$

辐射阻尼所引起的宽度与原子状态无关，不受温度、压力等的影响，称为光谱线的自然宽度。上面运用经典电动力学理论推导的谱线自然宽度与用量子力学导出的布莱特-维格纳 (Briet-Wigner) 公式18一致 [2]：

$$P(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2\pi)^2} \quad (19)$$

其中， $P(E)$ 为出射粒子处于能量 E 的概率密度， $\Gamma = \lambda\hbar = \hbar/\tau$ 为谱线自然宽度 (τ 为能级寿命)。

3 多普勒展宽 [2]

激发原子以速度 $\mathbf{v} = v_x, v_y, v_z$ 相对静止观察者运动，观察者测到的原子辐射频率 ν 相对在原子坐标系中原子发射线中心频率 ν_0 有多普勒 (Doppler) 频移，当 $|\mathbf{v}| \ll c$ 时，为

$$\nu = \nu_0 + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}}{2\pi} \quad (20)$$

可见，若原子向着观测者运动，辐射方向 $\mathbf{k}$ 与原子运动速度 $\mathbf{v}$ 方向一致，则 ν 增加。原子离开观察者运动，则 ν 减小。原子的热运动会致多普勒展宽，以一维运动辐射情况讨论，设光沿 $+z$ 方向， $\mathbf{k} = \{0, 0, k_z\}$ ， $|\mathbf{k}| = 2\pi\nu_0/c$ ，代入式20，有

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right), \quad d\nu = \frac{\nu_0}{c} dv_z \quad (21)$$

在热平衡下, 气体原子遵循麦克斯韦速度分布。在温度 T 下, 单位体积内具有速度分量在 v_z 到 $v_z + dv_z$ 之间的处于能级 E_i 的原子数为

$$n_i(v_z) dv_z = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z \quad (22)$$

$v_p = (2kT/M)^{1/2}$ 是最概然速度, M 是原子质量, k 是玻尔兹曼常量, $N_i = \int n_i(v_z) dv_z$, 是单位体积内处于能级 E_i 上的所有原子数。代入上述 ν 与 v_z , $d\nu$ 与 dv_z 的关系, 则有

$$n_i(\nu) d\nu = N_i \frac{c}{\nu_0 v_p \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0 v_p} \right)^2 \right] d\nu \quad (23)$$

由于辐射强度 $I(\nu) d\nu \propto n_i(\nu) d\nu$, 多普勒效应造成的谱线强度分布即谱线的线形为

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0 v_p} \right)^2 \right] \quad (24)$$

这是高斯线形。它的半高度全宽度 (FWHM) 称为多普勒宽度 δ_D

$$\begin{aligned} \delta_D &= 2 |\nu_{1/2} - \nu_0| = \frac{2\sqrt{\ln 2} \nu_0 v_p}{c} \\ &= \nu_0 \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{Mc^2}} = \nu_0 \sqrt{\frac{8RT \ln 2}{Ac^2}} \end{aligned} \quad (25)$$

其中, $A = N_A M$ 是摩尔质量, 即原子量或分子量, $R = N_A k$ 是气体常量。能谱强度分布的多普勒宽度为

$$\Delta_D = h\delta_D = E_0 \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{Mc^2}} \quad (26)$$

半高宽相等的高斯线形与洛伦兹线形的形状如图2, 实际上谱线的展宽一般同时由多普勒展宽与自然宽度贡献, 总的强度线形是洛伦兹线形和高斯线形卷积, 称为佛克脱 (Vogit) 线形。

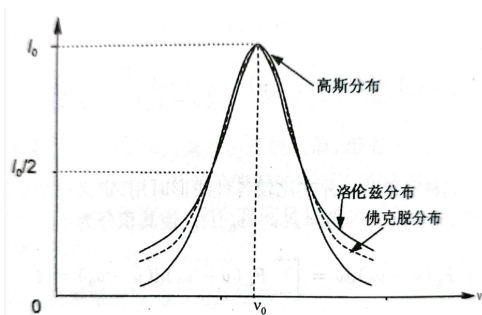


图2 洛伦兹线形和高斯线形

以 Na 的 $3p \rightarrow 3s$ 偶极允许跃迁为例子, 直观地比较自然宽度与多普勒宽度的大小, $\lambda = 589 \text{ nm}$, $\nu_0 = 5.1 \times 10^{14} \text{ Hz}$, $E_0 = 2.12 \text{ eV}$; $\tau = 16 \text{ ns}$, $\Gamma_n = 4.14 \times 10^{-8} \text{ eV}$; $A = 23$, 在 $T = 500 \text{ K}$ 下, $\delta_D = 1.70 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\Delta_D = 7.03 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 。多普勒宽度比自然宽度大两个数量级。

对于原子分子价壳层激发, 在室温下和可见与紫外区域, 它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, 多普勒效应的相对作用更大。至于偶极禁戒跃迁, 能级寿命很长, 自然宽度很小, 多普勒宽度更是远远超过自然宽度。

4 其他影响谱线宽度的因素 [2]

除了谱线自然宽度与多普勒增宽, 还有如下几个因素会影响原子谱线宽度, 这里省略详细推导, 仅作列举。

- (1) 碰撞增宽: 当两个原子相互接近时, 原子的能级会发生移动, 能级的移动依赖于两个原子的电子组态, 与它们之间相互作用力和距离。
- (2) 饱和增宽: 考虑吸收跃迁, 当足够大的激光强度下, 激励率 (单位时间内一个原子发生跃迁的概率) 增大到能与弛豫率 (单位时间内自发辐射跃迁概率加上碰撞诱导退激发概率) 相比较时, 会造成吸收布居数显著减小, 辐射吸收系数减小, 这就是饱和吸收现象, 能产生附加谱线增宽。
- (3) 仪器增宽: 仪器分辨率带来的谱线增宽, 通常是高斯线性。

5 γ 射线共振吸收 [3]

与原子相同, 原子核跃迁形成的谱线也有宽度, 现有的 γ 谱仪分辨率远不够观测这么窄的宽度。因此常用间接方法来测量能级宽度, 方法之一是 γ 射线的共振吸收。当入射 γ 射线的能量等于原子核激发能级的能量时, 就会发生 γ 射线的共振吸收, 但由于原子核发射或吸收 γ 射线时的反冲作用, 共振吸收并不容易观察到, 即本来是静止的处于激发态的原子核, 当它通过放射 γ 光子跃迁到基态时, 将激发能 E_0 的绝大部分交给 γ 光子外, 还有很小一部分变成了反冲原子核的动能 E_R 。根据能量和动量守恒定律可以得出考虑反冲效应后

的 γ 射线的能量:

$$E_{\gamma e} = E_0 - E_R = E_0 - \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (27)$$

式中 m 是原子核的质量。可见, 这时 γ 射线能量并不等于激发能 E_0 , 而是等于激发能 E_0 与反冲能量损失 $\frac{E_0^2}{2mc^2}$ 之差。

同样道理, 处于基态的同类原子核吸收 γ 光子时也会发生同样大小的反冲。因此, 要把原子核激发到能量为 e_0 的激发态, γ 射线的能量 $E_{\gamma e}$ 必须大于 E_0 ,

$$E_{\gamma e} = E_0 + E_R = E_0 + \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (28)$$

这样, 同一激发态的 γ 射线发射谱和吸收谱, 其平均能量相差 $2E_R$, 见图3。显然, 只有相应发射谱和吸收谱的重叠部分, 即图3中的阴影区, γ 射线的共振吸收才能发生。所以, 有显著共振吸收的必要条件是 $E_R \lesssim \Gamma$ 。如果 $E_R \gg \Gamma$, 发射谱和吸收谱就不可能有重叠, 当然就不可能发生共振吸收。对于原子情形, 由于光子能量很小, 因而反冲能量损失总是小于原子的能级宽度。例如, 对钠原子的 D 线, 能谱宽度 $\Gamma \approx 10^{-8} \text{eV}$, 而反冲能量损失 $E_R \approx 10^{-11} \text{eV}$ 。所以实验上容易观察到共振吸收。原子核的情形则不然, 通常 $E_R \gg \Gamma$ 。例如, 对 ^{191}Ir 的 129keV 的 γ 跃迁, $E_R = 0.047 \text{eV}$, $\Gamma = 4.6 \times 10^{-6} \text{eV}$, 反冲能量损失比能级宽度大很多, 实际上不能观察到原子核的 γ 射线共振吸收。

由此可见, 为了观测到 γ 射线的共振吸收, 必须想法补偿反冲能量损失。一个办法是利用高速机械转动, 使放射性原子核向吸收体运动。根据多普勒 (Doppler) 效应, 放射源与接收器有相对运动时, 接收器测得的 γ 射线的能量 E'_γ 和放射源放出的 γ 射线能量 $E_{\gamma e}$ 不同, 两者相差一个微量

$$E'_\gamma - E_{\gamma e} = E_{\gamma e} (v/c) \quad (29)$$

式中 v 是放射源与接收器的相对运动的速度。两者面向运动时, 即 $v > 0$, 则 $E'_\gamma > E_{\gamma e}$; 两者背向运动时, 即 $v < 0$, 则 $E'_\gamma < E_{\gamma e}$ 。因此, 若将放射源放在一个高速旋转的转子上, 面向吸收体有一相对运动, 选择合适的相对运动速度 v , 使 $(E'_\gamma - E_{\gamma e})$ 值刚好等于 $2E_R$, 那么, 共振条件可以完全恢复。另一个办法是增加放射源或吸收体或两者的温度, 使两者原子核之间有一合适的相对速度, 从而达到补

偿反冲能量损失的目的。

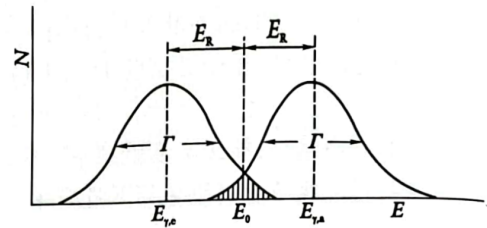


图3 γ 射线的发射谱和吸收谱

6 穆斯堡尔效应 [3]

1958 年穆斯堡尔 (Mössbauer) 发现, 可以采用另一个更为可行的办法消除反冲, 穆斯堡尔提出, 可将原子放入固体晶格以便尽可能使其固定, 即将放射 γ 光子的原子核与吸收 γ 光子的原子核束缚在晶格中。这时遭受反冲的不是单个原子核, 而是整块晶体。与单个原子核的质量相比, 晶体的质量大得不可比拟。所以反冲速度极小, 反冲能量几乎等于零, 整个过程可看作无反冲的过程。这种效应称为穆斯堡尔效应。因此, 穆斯堡尔效应也被称为无反冲共振吸收。

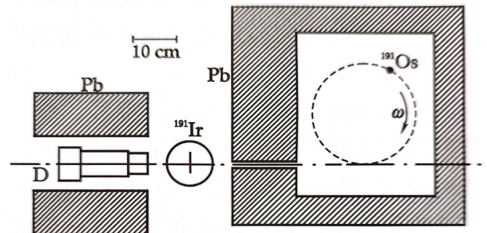


图4 穆斯堡尔效应首次实验示意图

历史上首次用来观察无反冲共振吸收的是 ^{191}Ir 的 129keV 的能级。该能级是由放射源 ^{191}Os 经 β^- 衰变后形成的。实验装置的示意图见图 ref 穆斯堡尔效应首次实验示意图。放射源 ^{191}Os 放在转盘上, 通过准直孔的 γ 射线透过吸收片 ^{191}Ir 后被闪烁计数器 D 记录。放射源和吸收体都放在低温恒温器中, 冷却到 $T = 88 \text{K}$ 。当转盘的转速为零时, 无反冲共振吸收最强, 探测器的计数率降到最低。当放射源相对吸收体的运动速度为 v 时, 由于多普勒效应 γ 射线能量改变 $\frac{v}{c} E_0$, 共振吸收减小。在改变的范围超过能级宽度时, 探测器的计数率迅速上升。图5 是实验得到的共振吸收与相对运动速度 v 的关系。从谱线的半宽度可以得到能级宽度 $\Gamma = 4.6 \times 10^{-6} \text{eV}$ 。

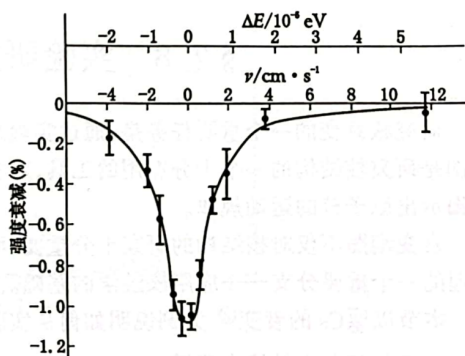


图 5 穆斯堡尔共振吸收谱线

参考文献

- [1] 韩奎, 王伟华, 陆万利. 电动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.3.
- [2] 徐克尊. 高等原子分子物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.9.
- [3] 卢希庭, 江栋兴, 叶沿林. 原子核物理 [M]. 北京: 原子能出版社, 2000.10.
- [4] R.V.Pound and G.A.Rebka, Phys.Rev.Letters,4,274(1960).

穆斯堡尔效应具有极高的能量分辨本领, 例如对 ^{191}Ir , $\frac{\Gamma}{E_0} = 4 \times 10^{-11}$ 。可以直接利用该效应观测核能级超精细结构以及验证广义相对论。

广义相对论预言, 在重力场作用下, 光子的频率会发生改变, 即谱线红移。它是指在较弱的重力场处观测从较强的重力场处发射的谱线所得的频率比在重力场相同的两点间测得的低一些, 即向长波方向移动, 因而光子离开地球表面时频率将逐渐降低, 1960 年庞德 (R.V.Pound) 和里布卡 (G.A.Rebka) 利用穆斯堡尔效应在实验室内测量了光子在重力场中的频率变化 [4], 理论与实验值一致。

由于穆斯堡尔效应的高精度, 它可以作为研究原子核周围环境的灵敏探针, 广泛应用于各基础学科的研究, 已发展成一门学科——穆斯堡尔谱学。

7 总结

使用电动力学阻尼振子模型推导出的原子与原子核跃迁产生谱线的自然宽度的结果, 与量子力学跃迁理论相符合。除了自然宽度外, 由于原子或原子核热运动导致的多普勒效应对谱线的增宽更加显著, 多普勒宽度一般超过自然谱线宽度约两个数量级, 另外影响谱线宽度的因素还有碰撞增宽、饱和增宽与仪器增宽等。 γ 射线共振吸收是测量谱线宽度的有效方法, 为解决原子核的反冲效应导致观察不到 γ 射线共振吸收的问题, 可以将原子核固定在晶格中, 即利用穆斯堡尔效应消除反冲, 穆斯堡尔效应具有极高的能量分辨本领, 已被用于观测核能级的超精细结构与验证广义相对论, 现已发展为一门学科——穆斯堡尔谱学。