激光光谱测量技术

陈扬 杨晓华 编著

JiGuangGuangPuCeLiangJiShu

激光光谱测量技术

华东师范大学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

激光光谱测量技术



陈扬骏　杨晓华　编著

华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

激光光谱测量技术/陈扬骎,杨晓华编著. —上海:华东师范大学出版社, 2005.12
ISBN 7-5617-4536-2

Ⅰ.**激**... Ⅱ.①**陈**... ②**杨**... Ⅲ.**激光光谱-测量** Ⅳ.0433.1

中国版本图书馆 CIP **数据核字**(2005)**第** 146721 **号**

华东师范大学教材出版基金资助出版

激光光谱测量技术

编　　著 陈扬骎　杨晓华
特约编辑 蒋可玉
封面设计 卢晓红
版式设计 蒋　克

出版发行 华东师范大学出版社
市场部 电话 021-62865537
门市(邮购)电话 021-62869887
门市地址 华东师大校内先锋路口
业务电话 上海地区 021-62232873
华东 中南地区 021-62458734
华北 东北地区 021-62571961
西南 西北地区 021-62232893
业务传真 021-62860410　62602316
http://www.ecnupress.com.cn
社　　址 上海市中山北路 3663 号
邮编 200062

印 刷 者 □□□□□□□□印刷厂
开　　本 787×1092　16 开
印　　张 13.75
字　　数 341 千字
版　　次 2006 年 1 月第一版
印　　次 2006 年 1 月第一次
印　　数
书　　号 ISBN 7-5617-4536-2/T·012
定　　价 21.00 元

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社市场部调换或电话 021-62865537 **联系)**

前　言

自 1960 年激光问世以来，光谱测量技术已经发生了根本的变化。随着激光光源的更新，各种新的激光光谱技术不断出现，使光谱测量的探测灵敏度，光谱的频率和波长分辨率以及时间和空间的分辨本领都提高了几个数量级。光谱测量技术不仅极大地推动了微观物理学，如原子分子物理学的发展，还渗透到化学、生物学、光电子学、医学、环境科学、材料科学、等离子体物理学、天文学和计量科学等方面的研究中以及工农业和国防的现代化建设中。各学科间的交叉渗透，反过来又促进了激光光谱技术的不断发展。近 20 年中，采用激光光谱技术实现了对原子分子的冷却和囚禁；采用锁模激光实现光学频率合成器和光学频率的精密测量；采用超快飞秒脉冲激光用于对化学转变态的研究；采用腔衰荡光谱技术结合分子束技术对瞬态分子高灵敏光谱的研究以及采用高分辨光谱技术对超流现象的微观解释等等，都说明了激光光谱技术已经成为一种科学研究中普遍采用的实验手段。

本书的目的是从开展激光光谱学实验工作的技术层面出发，介绍基本的方法和技术，给从事激光光谱的实验工作者、研究生和本科大学生提供基础的参考。因此，在叙述上避免繁琐的数学推导，尽可能给出简洁的结果和物理图像，以及开展激光光谱实验的基本仪器设备、技术技巧和注意事项。本书的介绍将以普通物理学的光学、激光原理和光电子学作为预备知识。由于激光光谱技术的覆盖面很广，其发展又日新月异，因此本书只能给出基本的内容和粗略的轮廓。另外，在附录 1 中列出了一些重要的参考书目，读者可以根据情况选择阅读。

最后，编者非常感谢华东师范大学光谱学与波谱学教育部重点实验室一起工作的同志们，感谢他们的真诚的合作和无私的帮助。编者之一陈扬骎曾经在中国科学院武汉物理与数学研究所工作过多年，在此也对在该所合作过的许多同事和同行表示感谢，感谢他们的许多帮助和合作。编者也感谢历届研究生在激光光谱实验研究方面所做出的出色成果，它丰富和加深了我们在这方面的经验和理解。

由于编者的水平有限，本书一定会有许多不妥和错误之处，恳请各位专家、同行和读者们批评指正。

编　者

2005 年 9 月于华东师范大学 光谱学与波谱学教育部重点实验室

目 录

1 第 1 章 光谱学的基本概念
1 1.1 自发辐射、受激辐射和受激吸收
2 1.2 自发辐射几率与能级的有效寿命
3 1.3 线性吸收与非线性吸收
5 1.4 光与物质相互作用的半经典理论
8 1.5 跃迁谱线的线型与线宽

13 第 2 章 光电探测器
13 2.1 光辐射探测器的主要指标
17 2.2 真空管光电探测器
24 2.3 半导体光电探测器
28 2.4 热电探测器
30 2.5 列阵探测元件

36 第 3 章 光谱仪和干涉仪
36 3.1 光谱仪
44 3.2 干涉仪
52 3.3 傅立叶光谱仪

55 第 4 章 光谱测量中的调制技术
55 4.1 信号调制的基本原理
61 4.2 电光调制器件
71 4.3 声光调制器
75 4.4 对原子分子特性的调制

81 第 5 章 微弱信号检测技术
81 5.1 锁相放大器
86 5.2 信号平均器
96 5.3 光子计数器

101 第 6 章 激光单元技术
101 6.1 激光的单频、单模和频率调谐

需要全本请访问 www.ertongbook.com

106 6.2 激光的稳频技术
109 6.3 光学非线性效应与激光的倍频技术
117 6.4 激光的调 Q 技术
120 6.5 激光的锁模与腔倒空技术

127 第 7 章 几种激光系统介绍
127 7.1 Coherent 599－21 染料激光系统
129 7.2 YG580 型 YAG 激光器及 TDL50 染料激光系统
132 7.3 CR899－29 激光系统
133 7.4 Verdi V10 激光系统
134 7.5 PY61－10 Nd:YAG 激光系统
135 7.6 飞秒超快激光系统
140 7.7 DL100 型半导体激光器

144 第 8 章 光的绝对波长和相对波长测量
144 8.1 光谱仪和干涉仪对波长和波长间隔的测量
149 8.2 激光波长计
152 8.3 CR899－29 激光系统的波长计

155 第 9 章 光辐射的时间测量
155 9.1 时间相关单光子计数法
156 9.2 条纹照相机
157 9.3 光学相关检测技术

161 第 10 章 分子束光谱技术
161 10.1 超声分子束的基本概念
165 10.2 超声分子束光谱
167 10.3 超声分子束光谱的应用

172 第 11 章 几种基本的激光光谱测量技术
172 11.1 探测辐射荧光的光谱技术
175 11.2 吸收光谱测量技术
179 11.3 时间分辨光谱测量技术
182 11.4 无多普勒增宽的高分辨光谱技术
186 11.5 腔衰荡光谱技术
188 11.6 飞秒激光光谱技术的应用——光梳

193 **第 12 章　真空技术**
193 12.1 **真空的基本概念**
194 12.2 **各类真空泵**
200 12.3 **真空材料和器件**
201 12.4 **真空的测量和检漏**

205 **附录 1　参考书目**
208 **附录 2　部分相关网站**
209 **附录 3　物理学基本常数**
211 **附录 4　能量单位转换表**
212 **附录 5　空气折射率表**

第 1 章　光谱学的基本概念

1.1　自发辐射、受激辐射和受激吸收

光与物质相互作用的经典解释是：原子和分子在光波的电磁场作用下，所产生的诱导电偶极矩在外场作用下作受迫振动，从而发出电磁次波。利用经典理论可以解释物质对光的吸收和色散等现象，并给出很直观的物理图像。但是经典理论无法解释光与物质相互作用的微观机制。例如，对于黑体辐射现象的解释就是经典理论所遇到的一大困难。另外，经典理论也无法建立一个稳定的原子和分子的模型以及解释原子分子光谱的规律，因此必须引入量子理论。

1. 普朗克的量子论

量子力学的解释起源于 1900 年普朗克(Max Planck，1858—1947 年，德国物理学家，因提出量子假设为量子论诞生做出奠基性的贡献而获得 1918 年的诺贝尔物理学奖)的量子论。在对黑体辐射的研究中，普朗克认为辐射能量是不连续的，提出有关电磁振子能量量子化的假设，从理论上导出了著名的普朗克公式。普朗克公式描述了在热平衡条件下辐射能量密度(energy density)分布函数的形式：

$$\rho(\nu,\ T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\mathrm{d}\nu \tag{1.1-1}$$

式中 $\rho(\nu,\ T)$ 表示温度为 T 时，在频率为 $\nu \to \nu + \mathrm{d}\nu$ 范围内，辐射场的辐射能量密度的频率分布，其单位为 $\mathrm{J/Hz \cdot m^3}$。必须注意普朗克公式只适用于处于热平衡状态下的辐射源。例如，在激光光源中，由于激光介质处于“粒子数反转”的状态，并不属于热平衡状态，因而不能采用普朗克公式来描述。

2. 爱因斯坦的辐射理论

爱因斯坦(Albert Einstein，1879—1955 年，美国物理学家，因发现光电效应定律和提出光量子概念而获得 1921 年的诺贝尔物理学奖。20 世纪最伟大的物理学家，相对论的创始人) 于 1907 年首先提出光辐射的三种可能过程，即自发辐射、受激辐射和受激吸收。

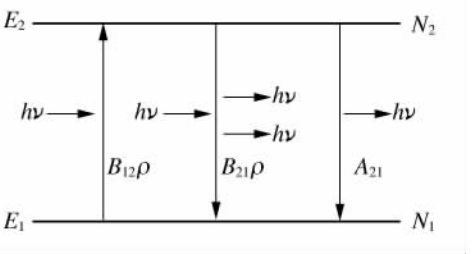


图 1.1　原子分子二能级系统辐射与吸收的示意图

在一个二能级系统中(见图 1.1)，原子分子吸收一个光子，在满足玻尔(Niels Bohr，1885—1962 年，

丹麦物理学家，因在原子结构和原子辐射方面的研究成果而获得 1922 年诺贝尔物理学奖）共振条件（Bohr condition）时，即满足 $h\nu = E_2 - E_1$ 时，在每秒钟内产生受激吸收的几率（或称受激吸收速率）为

$$\frac{\mathrm{d}P_{12}}{\mathrm{d}t} = B_{12}\rho(\nu) \tag{1.1-2}$$

每秒钟内产生受激辐射的几率为

$$\frac{\mathrm{d}P_{21}}{\mathrm{d}t} = B_{21}\rho(\nu) \tag{1.1-3}$$

每秒钟产生自发辐射的几率为

$$\frac{\mathrm{d}P_{21}^{\mathrm{sp}}}{\mathrm{d}t} = A_{21} \tag{1.1-4}$$

式中 A_{21}、B_{12} 和 B_{21} 分别为爱因斯坦自发辐射系数（Einstein coefficient of spontaneous emission）、爱因斯坦受激吸收系数（Einstein coefficient of induced absorption）和爱因斯坦受激辐射系数（Einstein coefficient of induced emission），$\rho(\nu)$ 为特定频率 ν 的辐射能量密度。通过以上三个公式和普朗克公式，可以导出三个系数之间的关系为

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1}B_{21} \tag{1.1-5}$$

以及

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}B_{21} \tag{1.1-6}$$

式（1.1-5）中的 g_1 和 g_2 为能级 E_1 和 E_2 的简并度，如果 $g_1 = g_2$，则有 $B_{12} = B_{21}$。（1.1-6）式说明自发辐射几率与频率的三次方成正比，频率越高自发辐射几率越大。因此，在可见光或紫外波段的光谱测量中，由于有较大的自发辐射几率，经常可以采用基于自发辐射的荧光光谱探测方法；而在红外或微波波段，自发辐射几率相对较低，因而经常采用吸收光谱的测量方法。

1.2 自发辐射几率与能级的有效寿命

上节的（1.1-4）式给出在二能级原子分子系统中，上能级自发辐射几率可以用爱因斯坦自发辐射系数来描述。如果有多个下能级态的情况（如图 1.2），自发辐射几率应对所有下态进行求和：

$$A_i = \sum_k A_{ik} \tag{1.2-1}$$

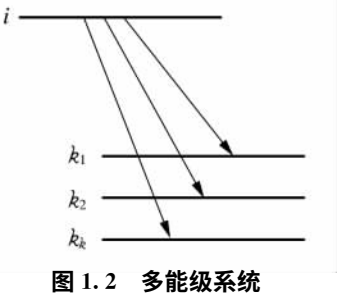


图 1.2 多能级系统

在 $\mathrm{d}t$ 时间内，由于自发辐射使 i 能级粒子数减少了 $\mathrm{d}N_i = -A_iN_i\mathrm{d}t$，因此可以导出 i 能级的粒子数随时间的变化关系为

$$N_i(t) = N_{i0}\mathrm{e}^{-A_it} \tag{1.2-2}$$

其中 N_{i0} 为 $t=0$ 时 i 能级的粒子布居数目。$\tau_i = \frac{1}{A_i}$ 称为 i 能级

的平均自发辐射寿命，与 A_i 成反比，表示经过时间 τ_i 后，i 能级的粒子数下降到初始值的 $1/e$。

实际情况中除了自发辐射外，还须考虑受激辐射和碰撞产生的无辐射弛豫跃迁对能级粒子布居数所产生的影响。单位时间内由原子分子间碰撞产生的跃迁几率为

$$\frac{dP_{ik}^{coll}}{dt} = \bar{\upsilon} N_B \sigma_{ik}^{coll} \tag{1.2-3}$$

式中 N_B 为碰撞对象的粒子数密度，σ_{ik}^{coll} 为碰撞截面，$\bar{\upsilon}$ 为 A 粒子与 B 粒子的平均相对速度。$\bar{\upsilon}$ 可以由下式给出：

$$\bar{\upsilon} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \tag{1.2-4}$$

其中 $\mu = \dfrac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ 为碰撞粒子对的折合质量。

再考虑 i 能级到 k 能级的受激辐射跃迁对 i 能级粒子布居数的影响，它与上下态的粒子数差值成正比：

$$\frac{dN_{ik}^{st}}{dt} = \rho(\nu_{ik}) B_{ik} \left[N_i - \left(\frac{g_i}{g_k} \right) N_k \right] \tag{1.2-5}$$

综合考虑了自发辐射、受激辐射和碰撞的影响，i 能级的有效寿命 τ_i^{eff} 为

$$\frac{1}{\tau_i^{eff}} = \sum_k \left[A_{ik} + \rho(\nu_{ik}) B_{ik} \left(N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} \right) + N_B \sigma_{ik} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \right] \tag{1.2-6}$$

1.3　线性吸收与非线性吸收

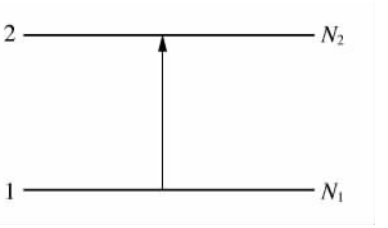
介质对光的吸收可以用 Beer-Lambert 定律来描述：

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \tag{1.3-1}$$

其中 I_0 是入射光强，$I(z)$ 是经过距离为 z 的吸收介质后的透射光强，α 为吸收系数（单位为 $1/cm$），它与原子分子的跃迁电偶极矩以及跃迁上下态粒子布居数有关。α 可以比较方便地用截面 σ 的形式来表示而与布居数无关：

$$\alpha_{12} = \sigma_{12} \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \tag{1.3-2}$$

N_2 和 N_1 为上下态粒子布居数，g_2 和 g_1 为上下态的能级简并度。入射光强较弱时，对上下态粒子布居数不会产生影响，始终维持热平衡状态下的波尔兹曼（Ludwig E. Boltzmann，1844—1906 年，奥地利物理学家，在分子运动论和统计力学方面有杰出贡献）分布，因此吸收系数为一常数，与入射光强无关。在这种弱吸收条件下，(1.3-1)式可以近似为



$$I = I_0 (1 - \alpha z) \tag{1.3-3}$$

表示经过距离 z 后，被吸收掉的光强

$$\mathrm{d}I = I_0 \alpha z \tag{1.3-4}$$

上式表明被吸收的光强 $\mathrm{d}I$ 与入射光强 I_0 成线性正比，这种情况称为线性吸收。

如果光强足够强，上下态粒子布居数将受到影响。以一个二能级系统为例，可以用速率方程(rate equation)导出上下态粒子数差值与入射光辐射能量密度 $\rho(\omega_{12})$ 的关系为

$$\Delta N = \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2}N_2\right) = \frac{\Delta N_0}{1 + \dfrac{2B_{12}\rho(\omega_{12})}{(R_1 + R_2)}} = \frac{\Delta N_0}{1+S} \tag{1.3-5}$$

其中 $\Delta N_0 = N(R_2 - R_1)/(R_1 + R_2)$ 为无辐射时（即 $\rho(\omega_{12}) = 0$）的粒子数差值，$N = N_1 + N_2$ 为上下态的总粒子数，$R_2 = A_{21} + C_{21}$ 和 $R_1 = C_{12}$ 为弛豫系数，包括了自发辐射系数 A_{21} 和碰撞弛豫几率 C_{12} 和 C_{21} 的影响，S 为饱和参数，表达式为

$$S = \frac{2B_{12}\rho(\omega_{12})}{R_1 + R_2} = \frac{B_{12}\rho(\omega_{12})}{\overline{R}} \tag{1.3-6}$$

其物理意义为受激辐射几率 $B_{12}\rho(\omega_{12})$ 和平均弛豫几率（包括自发辐射几率和碰撞弛豫几率）$\overline{R} = \dfrac{R_1 + R_2}{2}$ 之比。

利用光强 $I(\omega)$ 和光能密度 $\rho(\omega)$ 的关系 $I(\omega) = c\rho(\omega)$，可以导出上下态粒子数差值与光强 I 的关系为

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + \dfrac{B_{12}I(\omega_{12})}{c\overline{R}}} = \frac{\Delta N_0}{1 + \dfrac{I}{I_S}} \tag{1.3-7}$$

其中 I_S 为饱和光强。(1.3-7)式表示当入射光达到饱和光强 I_S 时，上下态粒子数差值下降到无光照时粒子数差值的一半。如果入射光强非常强，即 $I \gg I_S$，则 $\Delta N = 0$，表示上下态粒子数相等。在这种情况下，介质不再吸收入射光而变得完全透明，称为被“漂白”(bleached)了。

利用 $\alpha = \sigma \Delta N$ 可以导出介质的吸收系数与光强的关系为

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1+S} = \frac{\alpha_0}{1 + \dfrac{I}{I_S}} \tag{1.3-8}$$

由上式可见，当入射光强达到饱和光强时，介质的吸收系数将下降一半。(1.3-8)式表明吸收系数与光强有关，被吸收的光强不再如(1.3-4)式所表示的与入射光强成线性关系，因此这种现象称为非线性吸收，而线性吸收可以看成是它在弱光条件下的一种近似。非线性吸收是激光光谱学中的重要概念，是无多普勒增宽的高分辨率激光光谱测量技术中的重要基础。在激光技术中，如调 Q 技术和锁模技术中也都会涉及到饱和吸收的概念，我们将会在后面的章节中详细介绍。

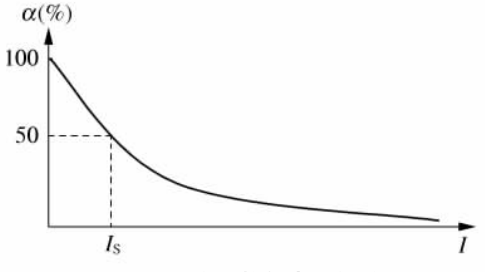


图 1.3 吸收系数与光强的关系

需要全本请访问 www.ertongbook.com

在多能级原子分子系统中，可能有多个辐射和衰减通道，在特定的条件下利用饱和吸收可以实现某些能级间的粒子数反转；但在二能级系统中，即使光强达到无穷大，上下态粒子数至多达到相等。

1.4　光与物质相互作用的半经典理论

半经典理论是指在处理光辐射与原子分子相互作用的过程中，用经典的麦克斯韦（James Clerk Maxwell，1831—1879 年，英国物理学家，电磁场理论的创始者，英国剑桥大学卡文迪许实验室第一任主任）电磁场理论来处理辐射光场，用量子力学理论来处理原子和分子。考虑一个二能级的原子或分子系统（图 1.4），其能级的能量可以用不含时间的定态薛定谔方程 $\hat{\mathrm{H}}\varphi_n = E_n\varphi_n$ 来求出，$\hat{\mathrm{H}}$ 为能量算符，E_n 为 n 态能级的能量本征值，上下态的波函数为 φ_2 和 φ_1。

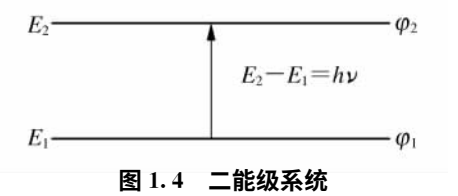


图 1.4　二能级系统

考虑具有电偶极矩为 $\boldsymbol{\mu}$ 的原子分子与光的相互作用（主要考虑与光场的电矢量 $\boldsymbol{E}(t)$ 的作用），在满足波尔共振条件 $E_2 - E_1 = h\nu$ 时，可以用含时微扰来处理。微扰哈密顿量（Hamltonian）

$$\hat{\mathrm{H}}' = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}(t) = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}_0\cos(\boldsymbol{kr}-\omega t) \tag{1.4-1}$$

上式表示了原子分子的电偶极矩与入射光场电矢量之间的相互作用，电矢量选为 z 方向。由于光波长 λ 远大于原子分子尺度，可以选 $z=0$，(1.4-1)式变为

$$\hat{\mathrm{H}}' = -\mu_z E_{0z}\cos\omega t = -\mu E\cos\omega t \tag{1.4-2}$$

由无微扰的含时薛定谔方程可以解出上下态的波函数分别为

$$\Psi_1 = \varphi_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_1 t} \text{ 和 } \Psi_2 = \varphi_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_2 t}\text{，其中 } \omega_i = E_i/\hbar。$$

微扰系统的波函数应为 Ψ_1 和 Ψ_2 的线性组合：

$$\Psi(t) = a_1\varphi_1\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_1 t} + a_2\varphi_2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_2 t} \tag{1.4-3}$$

在初始条件为 $a_2(t=0)=0$，$a_1(t=0)=1$ 时，可以解出上下态能级在光场作用下的布居几率随时间的变化关系为

$$\begin{aligned} |a_2(t)|^2 &= \frac{\omega_{\mathrm{R}}^2}{\Omega^2}\sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ |a_1(t)|^2 &= 1-|a_2|^2 = 1-\frac{\omega_{\mathrm{R}}^2}{\Omega^2}\sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{aligned} \tag{1.4-4}$$

其中 $\omega_{\mathrm{R}} = \dfrac{M_{21}E}{\hbar}$ 称为 Rabi（Isidor Issac Rabi，1898—1969 年，美国物理学家，因发明核磁共振技术获得 1944 年诺贝尔物理学奖）频率，它与共振光场强度成比例，$M_{21} = M_{12} = \langle\varphi_2|\mu|\varphi_1\rangle$ 为跃迁电偶极矩，$\Omega = [(\omega_{\mathrm{R}})^2 + \Delta^2]^{1/2}$，$\Delta = \omega - \omega_{21}$ 称为失谐频率（ω 为光场频

率，$\omega_{21}=\omega_2-\omega_1$为两个能级间的跃迁频率）。(1.4-4)式反映了在光场的作用下，上下态的粒子数布居几率随时间的变化。在共振的情况下，$\Delta=0$ 以及 $\Omega=\omega_R$，则上下态几率分别为

$$|a_2|^2=\sin^2\left(\frac{\omega_R t}{2}\right)$$
$$|a_1|^2=\cos^2\left(\frac{\omega_R t}{2}\right) \tag{1.4-5}$$

这个结果表明在辐射光场的作用下，粒子布居数的幅值随 Rabi 频率作周期性的变化。图 1.5(a)反映了这种变化，这就是能级的量子干涉效应。这种干涉效应通过原子分子与光辐射的相互作用应该是可以观察到的。但是，当入射光强不很强且存在多能级的辐射和衰减过程（如自发辐射和碰撞弛豫过程等）时，这些弛豫衰减过程的频率通常比 Rabi 频率高得多，$\omega_{relax}\gg\omega_R$，亦即这些衰减过程的时间常数比 Rabi 振荡的时间常数要短得多，就是说在观察到相干现象之前，激发态就已经被弛豫掉了，致使这种量子干涉效应很难被观察到。只有当 $\omega_{relax}\ll\omega_R$时，也即在强光作用时 Rabi 频率比较高的情况下，才可能观察到这种量子干涉效应。实际情况经常是当突然加上强光场后，由于衰减的因素，使相干性很快消失，从而达到上下态粒子数各占一半的饱和状态（如图 1.5(b)）。

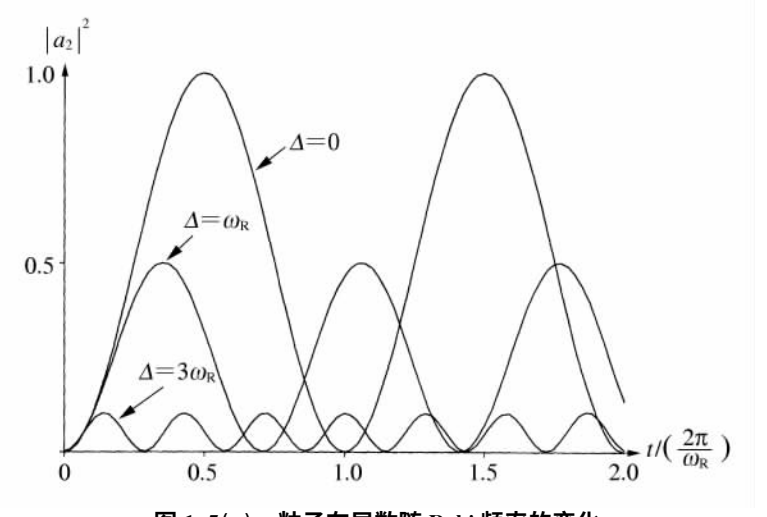


图 1.5(a)　粒子布居数随 Rabi 频率的变化

例如，直径为 1 mm、功率为 1 W 的激光束与二能级系统的原子分子相互作用，原子分子的跃迁偶极矩为 1 debye（德拜，1 debye=3.335 64×10^{-30} C·m，单位 C·m 为库伦·米），可以计算出 Rabi 频率为 $\omega_R=9.8\times10^8$ rad/s，或为 $\nu_R=156$ MHz，相当于 Rabi 周期为 6.4 ns。如果原子分子的寿命远大于 6.4 ns，则有可能观察到 Rabi 振荡。

如果入射光强较弱，可以近似认为在任何时刻初始条件 $a_2=0$，$a_1=1$ 保持不变，则经过 t 时刻后，在 E_2 能级上的粒子数布居几率为

$$P_{21}=|a_2|^2=\frac{\omega_R^2}{\Delta^2}\sin^2\left(\frac{\Delta t}{2}\right)=\frac{M_{21}^2E^2\sin^2[(\omega-\omega_{21})t/2]}{\hbar^2(\omega-\omega_{21})^2} \tag{1.4-6}$$

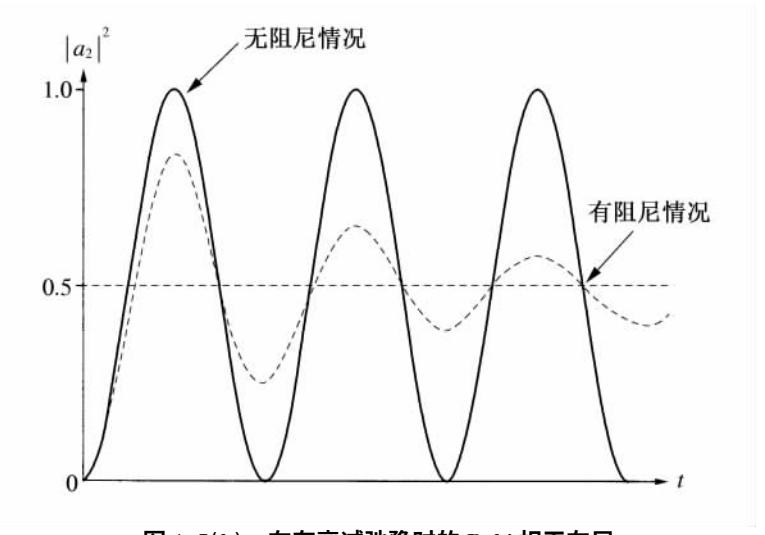


图 1.5(b)　在有衰减弛豫时的 Rabi 相干布居

上式就是量子力学的通常结果。在此推导中作了偶极近似和旋波近似，即只考虑电偶极相互作用，旋波近似是指略去了 $(\omega+\omega_{21})$ 项，保留了 $(\omega-\omega_{21})$ 项。但这个公式还不够可靠，因为它只考虑了单色光的近似以及相当短的作用时间 Δt，违背了测不准关系。

进一步的考虑是把入射的辐射电磁场看成有一定的频率分布，能量密度 $\rho(\omega)$ 是频率 ω 的函数，需要对频率进行积分：

$$P_{21}=\frac{2M_{21}^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\int\rho(\omega)\frac{\sin^2(\omega-\omega_{21})t/2}{(\omega-\omega_{21})^2}\mathrm{d}\omega=\frac{M_{21}^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\rho(\omega_{21})\pi t \tag{1.4-7}$$

因此单个原子或分子在单位时间内的吸收几率为

$$\frac{\mathrm{d}P_{21}}{\mathrm{d}t}=\frac{\pi M_{21}^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\rho(\omega_{21}) \tag{1.4-8}$$

将上式与(1.1-3)式相比较，并考虑三维空间的各向同性和 $\rho(\nu)=2\pi\rho(\omega)$ 的关系，即可导出

$$\begin{aligned}B_{21}&=\frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2}M_{21}^2\\ A_{21}&=\frac{16\pi^3\nu^3}{3\varepsilon_0 hc^3}M_{21}^2\end{aligned} \tag{1.4-9}$$

此式给出了宏观的跃迁几率与微观的原子分子电偶极矩之间的联系。将常数代入(1.4-9)式，可以得到

$$A_{21}=3.136\times10^{-7}(\tilde{\nu})^3M_{21}^2 \tag{1.4-10}$$

电偶极矩 M_{21} 的单位为德拜(debye)，跃迁频率 $\tilde{\nu}$ 的单位用波数(cm^{-1})表示。

考虑到原子分子的能级都具有一定的宽度，还需要引入跃迁谱线的线型函数 $g(\nu-\nu_{21})$，它可以是高斯型或者洛伦兹(Hendrik Antoon Lorentz，1853—1928 年，荷兰物理学家，因研究磁性对辐射现象的影响，获 1902 年诺贝尔物理学奖)型等函数。因此有

$$B_{21}(\nu)=\frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2}M_{21}^2 g(\nu-\nu_{21})$$

$$A_{21}(\nu)=\frac{16\pi^3\nu^3}{3\varepsilon_0 hc^3}M_{21}^2 g(\nu-\nu_{21}) \tag{1.4-11}$$

以及

$$B_{21}=\int B_{21}(\nu)\mathrm{d}\nu$$

$$A_{21}=\int A_{21}(\nu)\mathrm{d}\nu \tag{1.4-12}$$

1.5 跃迁谱线的线型与线宽

原子和分子的任何一条跃迁谱线都存在有一定的频率宽度，本节将讨论跃迁谱线线宽的来由和线型的问题。在光谱测量中，谱线的频率位置（或波长位置）、谱线的强度和谱线的线型是三个重要的被测参量。因此，对线型和线宽的研究也是光谱学的重要方面。

如果谱线的增宽机制对所有的原子分子都是一样的，这种增宽称为均匀增宽（homogeneously broadening）；相对而言，非均匀增宽（inhomogeneously broadening）是指跃迁谱线的增宽对不同的原子分子并不都是一样的，由于速度分布而产生的多普勒增宽就是一种典型的非均匀增宽。

1. 自然线宽（natural lifetime broadening）

自然线宽是由于原子分子激发态自发辐射寿命所引起的，在二能级系统中，上态 E_2 的自发辐射寿命为 τ_{sp}，从半经典理论出发相当一个幅度衰减的电偶极振荡子发出的波（如图 1.6），通过作 Fourier 变换以及旋波近似可以获得归一化的洛伦兹线型函数（Lorentzian profile）：

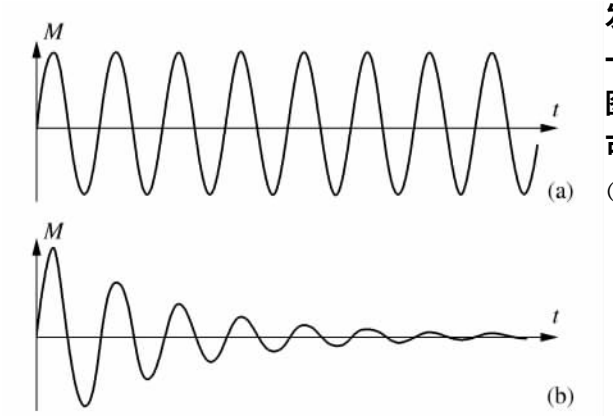


图 1.6 （a）无衰减时的电偶极子振荡波形
（b）有衰减时的电偶极子振荡波形

$$g(\omega-\omega_0)=\frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2+(\omega-\omega_0)^2} \tag{1.5-1}$$

式中 ω_0 为跃迁谱线中心的圆频率，$\gamma=1/\tau_{sp}$。（1.5-1）式也可以用频率来表示：

$$g(\nu-\nu_0)=\frac{\gamma}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2+(2\pi)^2(\nu-\nu_0)^2} \tag{1.5-2}$$

洛伦兹线型的中心峰值为 $g(0)=4/\gamma$，谱线的半高度全线宽（the full width at half maximum，FWHM）$\Delta\nu$（单位为 Hz），或者用圆频率 $\Delta\omega=2\pi\Delta\nu$ 表示，即为自然线宽：

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_{sp}}$$
$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau_{sp}} \tag{1.5-3}$$

也可以用线宽 $\Delta\nu$ 作为参数来描述洛伦兹线型：

$$g(\nu-\nu_0) = \frac{2\pi\Delta\nu}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2 + (\nu-\nu_0)^2} \tag{1.5-4}$$

自然线宽的物理本质是来源于测不准原理 $\Delta E\Delta t \geqslant \hbar$，$\Delta t$ 为跃迁能级的寿命，由此产生跃迁谱线的自然宽度。

例如，Na 原子的 $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ 跃迁谱线(589.0 nm D 线)的自然线宽 $\Delta\nu = 10$ MHz，与实验观测到的 $3^2P_{3/2}$ 态的寿命 $\tau_{sp} = 16$ ns 相比较，完全符合(1.5-3)式。

2. 压力增宽 (pressure broadening)

详细的压力增宽机理涉及到复杂的原子分子碰撞问题，这里我们用半经典模型来讨论。

考虑简单的二能级系统，波函数可以用两个态的相干重叠态来描述。由于碰撞将引起电偶极矩振荡的随机中断，如果两次碰撞的时间间隔为 T_2(见图 1.7)，利用 Fourier 变换可以导出由于碰撞引起的洛伦兹线型的线宽增量为

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2} \tag{1.5-5}$$

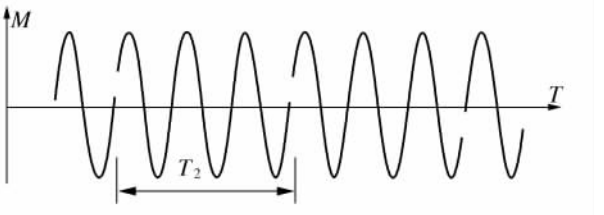


图 1.7　由于碰撞引起偶极振荡相位的随机中断

由于 T_2 与压力成反比，$T_2 \propto \frac{1}{p}$，所以压力增宽为

$$\Delta\nu = bp \tag{1.5-6}$$

b 为压力增宽系数，一般由实验给出，典型的 b 值大致为 10 MHz/Torr (1 Torr 为 1 毫米汞柱的气压，即 1 mmHg)。实际上，除了压力增宽以外，还有压力频移，引起跃迁频率的位移，其数量级大致为 1 MHz/Torr。压力增宽和压力频移在一些高精度光谱测量过程中是需要认真考虑的，例如在超高分辨无多普勒增宽光谱测量或者在高精度的微波波谱测量中都应该考虑压力增宽和压力频移。

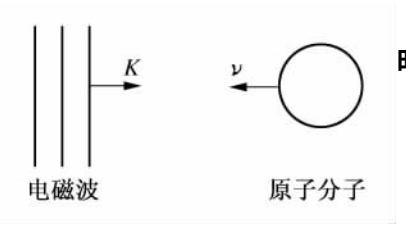
3. 多普勒增宽 (Doppler broadening)

多普勒增宽是非均匀增宽，来源于不同速度的原子分子跃迁频率的多普勒频移效应。当原子分子与电磁波作相对运动时，原子分子所观测到的电磁波频率为

$$\nu' = \nu\left(1 \pm \frac{v}{c}\right) \tag{1.5-7}$$

式中 ν 为电磁波的频率，c 为电磁波传播速度，v 为原子分子运动速度，+和−号分别代表原子

分子和波的相背运动和相向运动。注意，这里忽略了二级多普勒效应。



我们也可以站在波的立场上看原子分子的辐射频率，此时原子分子的辐射频率由静止时的 ν_0 变为 ν_0'：

$$\nu_0' = \frac{\nu_0}{1 \pm \frac{\upsilon}{c}} \tag{1.5-8}$$

由上式可以看到不同速度的原子分子与电磁波的共振频率是不同。

由于原子分子的速度遵循麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布：

$$P_\upsilon \mathrm{d}\upsilon = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\frac{-m\upsilon^2}{2kT}} \mathrm{d}\upsilon \tag{1.5-9}$$

再利用 $\mathrm{d}\upsilon = (c/\nu_0)\mathrm{d}\nu_0'$，可以导出归一化的非均匀增宽线型函数

$$g_\mathrm{D}(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\nu_0}\left(\frac{mc^2}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\frac{-mc^2(\nu-\nu_0)^2}{2kT\nu_0^2}} \tag{1.5-10}$$

上式线型函数为高斯分布函数(Gaussian function)，它也常称为多普勒线型，其半高度全线宽(FWHM)$\Delta\nu_\mathrm{D}$为

$$\Delta\nu_\mathrm{D} = 2\nu_0\sqrt{\frac{2kT\ln 2}{mc^2}} \tag{1.5-11}$$

上式中温度 T 的单位为 K，原子分子的质量 m 用原子质量单位 u 表示，k 为波尔兹曼常数，c 为光速，跃迁谱线中心频率 ν_0 以及线宽 $\Delta\nu_\mathrm{D}$的单位用赫兹(Hz)或者用波数(cm^{-1})来表示。将常数代入上式得

$$\Delta\nu_\mathrm{D} = 7.16 \times 10^{-7}\nu_0\sqrt{\frac{T}{m}} \tag{1.5-12}$$

由(1.5-12)式可知，线宽 $\Delta\nu_\mathrm{D}$与跃迁频率 ν_0 成正比，不同跃迁波段的线宽是不同的。在可见光波段，$\Delta\nu_\mathrm{D}$大致为 1 GHz。例如，Na 原子 $3^2P_{3/2} \leftrightarrow 3^2S_{1/2}$ 跃迁谱线(即 589.0 nm 的钠黄线)，在 300 K 温度下的线宽为 1 317 MHz，比 10 MHz 左右的自然线宽大得多。CO_2 分子在 10 μm 波段的红外跃迁谱线线宽在 300 K 时为 56 MHz，比可见光波段的谱线线宽要下降一个数量级以上；在微波波段作测量时，几乎可以不考虑多普勒增宽。因此，在可见光或紫外光波段作测量时，光谱的分辨率主要是由多普勒线宽所限制。

我们还可以用线宽 $\Delta\nu_\mathrm{D}$作为参量写出归一化的多普勒线型公式：

$$g_\mathrm{D}(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_\mathrm{D}}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_\mathrm{D}}\right)^2\right] \tag{1.5-13}$$

所以，多普勒效应使跃迁谱线呈现出高斯分布线型(Gaussian profile)，它与洛伦兹线型的差异可见图 1.8。

需要全本请访问 www.ertongbook.com