

直接测定偶极跃迁矩阵元的瞬态相干光谱方法

孙 驹 亨

(北京大学物理系)

摘 要

本文提出了一种用瞬态相干光学效应直接测定偶极跃迁矩阵元的新方法。用 CW 激光器和 Stark 开关技术实现对气体分子的脉冲激发,当提供合适的相移,可以得到带有弛豫振荡的光学旋转回波效应,由振荡频率与偶极跃迁矩阵元的线性关系,可以直接确定偶极跃迁矩阵元的精确值。文中给出了完整的理论计算和实验方法,对 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 分子振转能级间偶极跃迁矩阵元的精确测量结果表明,理论考虑和实验方法都是正确的,这种方法的独特优点,足以使它成为实验测定偶极跃迁矩阵元精确值的有效手段。

一、引 言

众所周知,偶极跃迁矩阵元 $\mu_{12} = \int \phi_1^* \sum e_i r_i \phi_2 d\tau$ 是物理学,尤其是光谱学中的一个极其重要的基本物理量,因为发生在任意两个能态 ϕ_1 和 ϕ_2 之间的跃迁强度均由 $|\mu_{12}|^2$ 决定。精确测定偶极跃迁矩阵元的值,对研究气体中各能态的粒子布居数,辐射的能量转移,寻找新的激光跃迁,确定分子振转能级的势能曲线以及它的波函数都具有特殊的重要意义。

在激光出现以前,通常采用测定介质的绝对吸收和色散的方法来间接得到能级跃迁的偶极跃迁矩阵元,手续繁琐,实验困难。激光出现以后,代之以稳态激光作光源,通过介质对激光的绝对吸收与气体压强之间的关系测得偶极跃迁矩阵元的值^[1],这种方法有较高的精度,但只适用于某些特殊的样品。因此,寻找新的途径和方法无疑具有重要的理论和实际意义。

首先利用瞬态相干效应来测定偶极跃迁矩阵元的是 Hocker 和汤仲良^[2],他们使用脉冲激光去激励样品,由介质产生的光学章动效应与偶极跃迁矩阵元的关系测得了后者的值,但精度不高且难以推广。其原因是:(1)光学章动效应产生在激发的开始瞬间,由脉冲激光的功率起伏引起的背景噪音太大。(2)凡具有简并的能级,各子能级的章动弛豫振荡速率略有差异,信号衰减较快,测量精度下降。(3)脉冲激光器的脉冲波形再现性很差,至今尚无有效方法精确控制。

针对上述问题,本文提出了一种新的瞬态相干光谱方法,即利用光学旋转回波效应的弛豫振荡来测定偶极跃迁矩阵元的精确值,其特点是^[3]:(1)光学旋转回波效应是光学章动效应

的再现,信号不出现在脉冲的开始瞬间,而是在脉冲过后,避免了背景的干扰。(2)本方法采用了连续激光器作光源的 Stark 开关技术,脉冲波形可以精确控制,有极好的再现性。(3)由于光学旋转回波效应的相移发生在入射光与能级偏离共振期间,因此对简并能级中各子能级来说,它们经历完全相同的相移,不影响信号的弛豫振荡速率。(4)光学旋转回波是落在直流信号上的一个交变信号,清晰明显,易于检测。

二、理 论

相干场与二能级粒子系统的相互作用可用 Bloch 方程描述

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= \Delta\omega_l v - \frac{u}{T_2}, \\ \frac{dv}{dt} &= -\Delta\omega_l u + \kappa \mathcal{E}_l w - \frac{v}{T_2}, \\ \frac{dw}{dt} &= -\kappa \mathcal{E}_l v - \frac{w - w_0}{T_1}.\end{aligned}\quad (1)$$

其中 $\Delta\omega_l$ 是调谐参量, $\kappa = \frac{2\mu}{\hbar}$ 称为 Rabi 频率, μ 是二能级的偶极跃迁矩阵元, $\mathcal{E}_l$ 是相干场的振幅, $\hbar$ 是 Planck 常数. T_1 和 T_2 分别是纵向和横向弛豫时间, u , v 和 w 三个变量具有通常所规定的物理含义. 方程的解反映了粒子系统在相干场作用下与时间有关的状态. 在早期的 NMR 研究中, Bloch 本人只求出了方程的稳态解, 稍后 Torrey 导出了方程的瞬态解的表达式^[4], 即

$$M(t) = A e^{-at} + B e^{-bt} \cos st + \left(\frac{C}{s}\right) e^{-bt} \sin st + D, \quad (2)$$

$M(t)$ 分别代表 Bloch 方程中的三个变量 $u(t)$, $v(t)$ 和 $w(t)$, (2) 式中前三项是瞬态解, 第四项是稳态解. a , b , s 是由初始条件确定的常数, 对气体分子有

$$\begin{aligned}T_1 = T_2 = T, \quad a = b = \frac{1}{\kappa \mathcal{E}_l T}, \\ s^2 = 1 - \delta^2, \quad \delta = \frac{\Delta\omega_l}{\kappa \mathcal{E}_l}, \quad \tau = \kappa \mathcal{E}_l t.\end{aligned}$$

A , B , C 和 D 是待定常数, 通常无法确定, 只有在某种特定条件下才能求出, Torrey 本人也只给出了一个特定的结果. 我们对 Bloch 方程重新求解, 给出了具有更普遍意义的 Torrey 解^[5].

为求出瞬态相干信号场的表示式, 应将 Bloch 方程与 Maxwell 波动方程耦合. 考虑到介质是稀薄气体, 可视作是透明的, 波动方程为

$$\frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial^2 P(z, t)}{\partial t^2}. \quad (3)$$

$E(z, t)$ 是总的辐射场, 它是激光场和宏观极化强度的辐射场之间的耦合场

$$E(z, t) = \mathcal{E}(z, t) e^{i[\omega_l t - k z - \varphi(z)]},$$

$P(z, t)$ 是宏观极化强度矢量, 其绝对值由下式给出:

$$|P(z, t)| = T_r(\rho\mu), \quad (4)$$

ρ 是密度矩阵, 取慢包络近似

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}, \frac{\partial P}{\partial z} \ll \kappa, \kappa P,$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}, \frac{\partial P}{\partial t} \ll \omega_l, \omega_l P,$$

(3) 式可简化为两个包括场 $\mathcal{E}$ 和位相 $\varphi(z)$ 的一阶微分方程

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \dot{\mathcal{E}} + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} &= -\frac{1}{\lambda} v_{\text{total}}, \\ \frac{1}{c} \dot{\phi}(z) \mathcal{E} - \mathcal{E} \dot{\phi} &= \frac{1}{\lambda} u_{\text{total}}. \end{aligned} \quad (5)$$

其中 λ 是波长, v_{total} 和 u_{total} 是在线宽范围内总的 v 和 u . 令 $\mathcal{E}_{\pm}$ 和 $P_{\pm}$ 代表电场和极化强度所对应的 Fourier 分量, 并用 r 和 i 分别表示它们的实部和虚部, 在实验室参考系中场的表示式可写作^[6]

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{+r}(L, t) &= \mathcal{E}_{+r}(0, 0) + \frac{2\pi\omega_l L}{c} P_{+i}, \\ \mathcal{E}_{-r}(L, t) &= \mathcal{E}_{-r}(0, 0) + \frac{2\pi\omega_l L}{c} P_{-i}, \\ \mathcal{E}_{+i}(L, t) &= -\frac{2\pi\omega_l L}{c} P_{+r}, \\ \mathcal{E}_{-i}(L, t) &= -\frac{2\pi\omega_l L}{c} P_{-r}. \end{aligned} \quad (6)$$

其中 L 是样品长度, 初始条件可由相干场

$$\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_l [e^{i(\omega_l t - kx)} + e^{-i(\omega_l t - kx)}],$$

给出, 它们是

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{+r}(0, 0) &= \mathcal{E}_{-r}(0, 0) = \mathcal{E}_l, \\ \mathcal{E}_{+i}(0, 0) &= \mathcal{E}_{-i}(0, 0) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

场对 z 的依赖关系只对位相有影响. 在与入射场同步的转动参考系中 P 由 (4) 式给出

$$P = N\mu(u + iv). \quad (8)$$

变换到实验室参考系为

$$\begin{aligned} P^L(\Delta\omega_l) &= N\mu[(u + iv)e^{i(\omega_l + \Delta\omega_l)t} + (u + iv)e^{-i(\omega_l - \Delta\omega_l)t}] \\ &= N\mu[(u \cos \Delta\omega_l t - v \sin \Delta\omega_l t) + i(u \sin \Delta\omega_l t + v \cos \Delta\omega_l t)]e^{i\omega_l t} \\ &\quad + N\mu[(u \cos \Delta\omega_l t - v \sin \Delta\omega_l t) + i(u \sin \Delta\omega_l t + v \cos \Delta\omega_l t)]e^{-i\omega_l t}. \end{aligned} \quad (9)$$

分别写出实部和虚部

$$\begin{aligned} P_{+r} &= P_{-r} = N\mu(u \cos \Delta\omega_l t - v \sin \Delta\omega_l t), \\ P_{+i} &= P_{-i} = N\mu(u \sin \Delta\omega_l t + v \cos \Delta\omega_l t). \end{aligned} \quad (10)$$

于是, 探测器上得到的总信号场为

$$E_s(L) = [\mathcal{E}_{+r}(L) + i\mathcal{E}_{+i}(L)]e^{i(\omega_l t - kL)} + [\mathcal{E}_{-r}(L) + i\mathcal{E}_{-i}(L)]e^{-i(\omega_l t - kL)}, \quad (11)$$

信号的强度应由场的平均值给出

$$E_s E_s^* = \mathcal{E}_{+r}^2(L) + \mathcal{E}_{-r}^2(L) + \mathcal{E}_{+i}^2(L) + \mathcal{E}_{-i}^2(L), \quad (12)$$

将 (6) 式代入 (12) 式, 保留 $P_{\pm r}$ 和 $P_{\pm i}$ 的一级项, 最后得信号场的强度

$$\begin{aligned}
 E_i E_i^* &= \left(\mathcal{E}_i + \frac{2\pi\omega_i L}{c} P_{+i} \right)^2 + \left(\mathcal{E}_i + \frac{2\pi\omega_i L}{c} P_{-i} \right)^2 \\
 &= \mathcal{E}_i^2 + \frac{4\pi\omega_i L}{c} \mathcal{E}_i (P_{+i} + P_{-i}) \\
 &= \mathcal{E}_i^2 + \frac{8\pi\omega_i N \mu L}{c} \mathcal{E}_i [u \sin \Delta\omega_i t + v \cos \Delta\omega_i t]. \quad (13)
 \end{aligned}$$

上式给出的信号强度是在 Doppler 增宽线型中的窄带激发部分的总贡献, 严格说应对 Doppler 线型求积分, 但由于激光线宽远小于介质的 Doppler 线宽, 可以近似地把这段频率间隔内的场看作是恒定的。

现在我们需要求出光学旋转回波信号场的具体表示式, 即 $u(t)$ 和 $v(t)$ 。激发光学旋转回波的 Stark 脉冲序列如图 1 所示, 设

$t = 0$ 时粒子都处于下能级, 即

$$u(0) = v(0) = 0, \quad w(0) = -1,$$

Stark 电场在 $t = 0, T, T + \tau$ 三个时刻有突变, 按三个阶段逐次求解 Bloch 方程。注意在三个不同阶段方程形式的变化及每一阶段的初始条件均由前一阶段的末态给出, 最后可得到在 $t > T + \tau$ 时间的 $u(t)$, $v(t)$ 和 $w(t)$, 考虑到 $u(t)$ 在 Doppler 线型内的时间平均值为零,

而 $w(t)$ 只代表粒子数差与时间的关系, 均对回波信号没有贡献, 回波信号场只由 $v(t)$ 决定, 经过计算得到信号的 $v(t)$ 表示式^[3]

$$\begin{aligned}
 v(t) &= \frac{(\kappa \mathcal{E}_i)^3 e^{-\gamma t}}{2\Omega(\Omega^2 + \gamma^2)} \left\{ [1 - \cos(\omega_i + \Delta\omega_i)\tau'] \sin \Omega(t - 2T - \tau') \right. \\
 &\quad \left. + \gamma \left[\frac{1}{\kappa \mathcal{E}_i} - \frac{1}{\Omega} \cos(\omega_i + \Delta\omega_i)\tau' \right] \cos \Omega(t - 2T - \tau') \right\}, \quad (14)
 \end{aligned}$$

其中

$$\gamma = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2},$$

$$\Omega^2 = (\kappa \mathcal{E}_i)^2 + \Delta\omega_i^2,$$

ω_i 是 Stark 频移(约 10—20MHz)

将 (14) 式代入 (13) 式并注意 $u(t)$ 对瞬态信号没有贡献, 最后得

$$\begin{aligned}
 E_i E_i^* &= \mathcal{E}_i^2 + \frac{8\pi\omega_i N \mu L}{c} \mathcal{E}_i \frac{(\kappa \mathcal{E}_i)^3 \cdot e^{-\gamma t}}{2\Omega(\Omega^2 + \gamma^2)} \cdot \left\{ [1 - \cos(\omega_i + \Delta\omega_i)\tau'] \sin \Omega(t - 2T - \tau') \right. \\
 &\quad \left. + \gamma \left[\frac{1}{\kappa \mathcal{E}_i} - \frac{1}{\Omega} \cos(\omega_i + \Delta\omega_i)\tau' \right] \cos \Omega(t - 2T - \tau') \right\}. \quad (15)
 \end{aligned}$$

这就是探测器上应接收到的光学旋转回波信号与时间的关系。不难看出, 这是一个以频率为 Ω 振荡的波形, Ω 是有效 Rabi 频率, 当 $\Delta\omega_i$ 较小时, Ω 就是 Rabi 频率, 由此可求出偶极跃迁

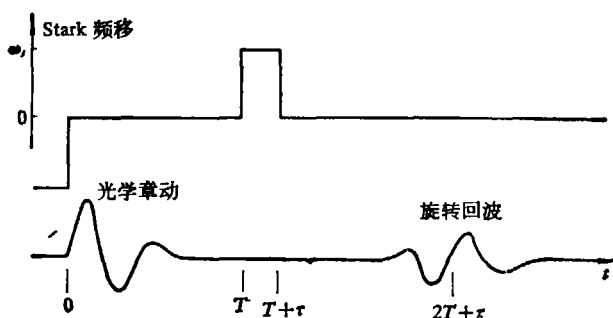


图 1 Stark 脉冲序列和瞬态相干响应

矩阵元 μ 。

图 2 给出了由计算机按 (15) 式计算得到的数字解 (虚线), 图中的实线是实验测量的结果, 两者符合甚好。如果考虑到 (15) 式是由平面波导出的结果, 而通常激光是高斯光束, 则光场 $\mathcal{E}$ 应由 $\mathcal{E}_0 e^{-R^2/W^2}$ 代替, 其中 R 是光束截面半径, W 是高斯光束的腰粗, 忽略衍射效应对光场的影响 (本实验中很小), 探测器上接收到的信号应为

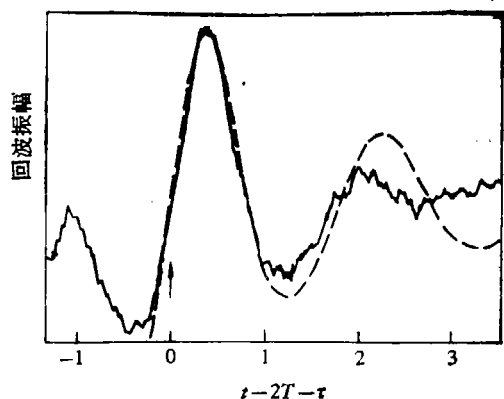


图 2 光学旋转回波的计算机数字解(虚线)和实验结果(实线)

同位素 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 气体, 这种气体具有较大的固有偶极矩, Stark 频移大, 并有极小的超精细结构^[7], 其振转能级跃迁

$$(\nu_3, J, K, M_J) = (0, 4, 3, M_J) \rightleftharpoons (1, 5, 3, M_J).$$

与 CO_2 激光的 P(32) 转动线重合, 波长为 $9.66\mu\text{m}$, 很适合选作瞬态相干效应的实验。

实验装置的示意图如图 3 所示。 CO_2 激光器带有简单的稳频装置, TEM_{00} 模输出, 输出功率为 1—3W, 通过光栅选频, 频率稳定度为 1MHz。 Stark 池是一个密封的不锈钢筒, 长 200cm 直径 25cm。 池中一对 Stark 电极, 间距为

$$2.500 \pm 0.005\text{cm},$$

平行度极好, 以确保电场的均匀性。

两端装有反射镜, 使入射光束在池内

多次反射以增大光程, 激光束在进入样品池之前必须扩束以减小衍射效应, 偏振器可以任意选择入射光的偏振方向, 本实验中激光的偏振方向与 Stark 场方向一致, 因而能级的选择定则为 $\Delta M_J = 0$ 。 为了减小碰撞弛豫, 样品气压一般很低, 大约在 0.5—1.0mtorr 之间, 由一个读数精度优于 $\pm 0.005\text{mtorr}$ 的电容真空计监测。

探测器是一个经过精心挑选的 Au:Ge 光电导二极管, 响应时间优于 2ns。 接收到的信号经三级放大, 送入 500MHz 双通道脉冲取样示波器, 示波器在一台带有 Zilog Z-80 中心信息处理配件的微处理机控制下载取信号。 接口设备是自制的, 与触发系统一起, 配以计算机软件, 进行实时截取信号和数据处理。 信号波形的每一个点由取样示波器截取并送入数模转换器变成数字, 进入微处理机, 经多次平均并复原成波形由示图仪显示或由记录仪记录下来。 微处理机可以同时作 Fourier 变换运算, 给出频谱图。 激发脉冲由一组脉冲发生器提供, 脉冲幅度约为 100—300V 之间, 脉宽在 10—10000ns 范围内连续可调, 脉冲前沿上升时间为 2ns, 重复率

三、实 验

本实验选用的分子样品是丰度为 95% 的

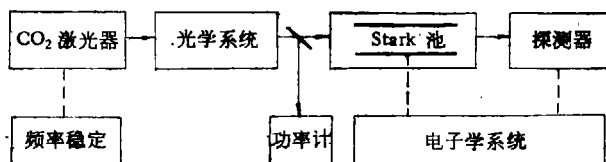


图 3 实验装置的示意图

为 100 kHz。一个 20MHz 的石英钟作为时标, 通过一系列触发器和延滞器来精确控制产生脉冲序列和截取信号的时间。

精确测定激光功率和强度分布是本实验关键之一, 选用一对经过严格定标的功率计测量光功率, 用针孔 ($<0.5\text{mm}$) 光阑分别在 Stark 池的入射和出射口测量光束截面的强度分布, 经过积分平均给出 $\mathcal{E}_i$ 值。

作者曾试图测出简并能级中每一对子能级之间的偶极跃迁矩阵元, 但因仪器分辨率所限而未获成功, 因为 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的 Doppler 线宽约为 60 MHz, 而现有仪器只能得到 20MHz 的 Stark 频移。本实验所测得的是该振转能级的偶极跃迁矩阵元平均值。图 4 给出了实验测得的 Rabi 频率与激光场 $\mathcal{E}_i$ 的关系曲线, 由图看出这是一条相当好的直线, 由斜率即可直接得到该振转能级的偶极跃迁矩阵元值

$$\mu = 0.074 \pm 0.003D.$$

可以由分子光谱理论, 取已知的 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 的固有偶极矩 $\mu_0 = 1.850D$ 作验算, 两个结果相比是令人满意的^[8]。

四、结 论

理论分析和实验结果证明, 本文提出的用光学旋转回波效应直接测定偶极跃迁矩阵元精确值的方法是有效的和可行的, 有一定的理论和实际价值。据作者所知, 在红外波段用 Stark 开关技术观测到光学旋转回波以及将其用于偶极跃迁矩阵元的精确测定尚属首次。这种方法克服了传统方法和 Hacker-Tang 方法的根本缺点, 提高了测量精度, 扩大了应用范围, 对具有丰富红外光谱的分子而言更具有特殊意义。对于简并能级, 适当增大 Stark 场, 将各子能级分开, 测定各子能级的偶极跃迁矩阵元在原则上是可能的。对于某些一级 Stark 效应小的介质, 可以改用频率开关技术^[9], 上述方法仍然有效。当然, 不能说所有能级都可使用这种方法, 尤其是目前红外区的强激光光源仍很少, 这就限制了这种方法的使用范围。但是, 随着技术的不断进展, 这种方法定会显示出它的潜力, 而目前它至少可以作为一种与其它方法相互补充的有效方法。

作者对美国加利福尼亚大学伯克利分校物理系 E. L. Hahn 教授的热情支持和帮助表示衷心的感谢。北京大学郑乐民教授阅读了本文初稿, 与作者进行了有益讨论, 顺致谢意。

参 考 文 献

- [1] McCubbin, T. K., Darone, R. and Sorrell, J., *Appl. Phys. Lett.*, **8**(1966), 118;
Gerry, E. T. and Leonard, D. A., *ibid.*, **8**(1966), 227.
- [2] Hocker, G. B. and Tang, C. L., *Phys. Rev.*, **184** (1969), 356.

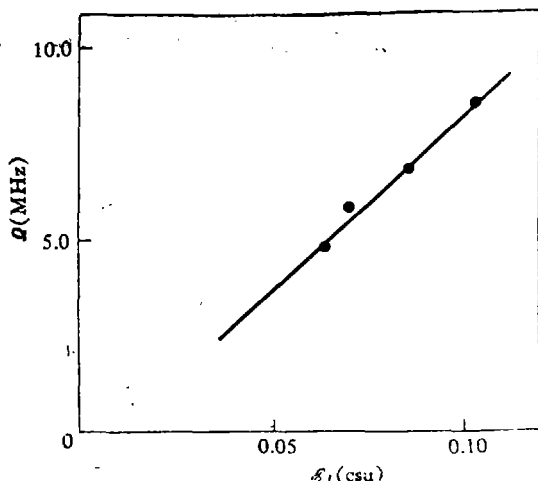


图 4 实验测得的光学旋转回波振荡频率 Q 和激光场 $\mathcal{E}_i$ 间的线性关系

- [3] 孙驹享, 应用激光, **5**(1985), 49—53.
- [4] Torrey, H. C., *Phys. Rev.*, **76**(1949), 1059.
- [5] 孙驹享, Kash, J. and Hahn, E., 物理学报, **34**(1985), 359—367.
- [6] Brewer, G. R. and Hahn, E. L., *Phys. Rev.*, **A8**(1973), 464.
- [7] Kash, J., Sun Tao-Heng and Hahn, E., *Phys. Rev.*, **A26**(1982), 2682.
- [8] Townes, C. H. and Schallow, A. L., *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [9] Brewer, R. G. and Genack, A. Z., *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1973), 959.