

高分辨率光谱学的进展

邱元武

(中国科学院物理研究所)

一、前言

氢原子的光谱由许多分立和尖细的谱线组成,这是很早就发现了的.1885年巴尔末(Balmer)总结了大量的光谱实验,得出氢原子光谱中可见谱线频率的经验公式为

$$\nu = R c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

式中 R 是里德伯(Rydberg)常数, c 是光速, n 是大于 2 的整数,不同的 n 给出不同的谱线的频率,这些谱线组成的线系称为巴尔末系.氢原子的这种规律性是当时的经典理论所无法解释的,因为根据经典电动力学,原子中绕原子核运动的加速电子所产生的辐射,其频率是连续分布的,这与原子光谱是分立的谱线不符.1913年玻尔(Bohr)提出了氢原子的理论,引进了原子的圆轨道的量子化条件,并假设这些量子化的轨道是非辐射的,只有当电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时,原子才辐射,发射谱线的频率决定于原子的这两个状态的能量之差.这个理论,在当时的实验误差范围内,为巴尔末的经验公式提供了理论解释.

早在玻尔理论之前,用分辨本领更高的仪器还发现氢原子主线系的谱线不是单线,而是有双线的精细结构.后来索末菲(Sommerfeld)把玻尔理论推广到椭圆轨道,得出表示类氢原子能级的精细结构公式,在当时的实验误差范围内,可以说明类氢原子的谱线和能级的精细结构.但是,随着仪器分辨率的提高,发现玻尔和索末菲理论在实际应用中,例如,用于氢原子时,理论与实验不符.特别是这个理论仍是以经典理论为基础的,但是其中电子圆轨道是非辐射的假设又是与经典理论抵触的.

1924年德布罗意(deBroglie)揭示了微观粒子的波粒二象性,在此基础上,薛定谔(Schrödinger)建立了非相对论量子力学的基本方程——薛定谔方程.后来,狄喇克(Dirac)又建立了电子相对论的狄喇克方程,在当时仪器的分辨率下,可以解释氢原子光谱的精细结构.

1947年,由于第二次世界大战中微波技术的发展,使兰姆(Lamb)和雷瑟福(Retherford)有可能用分辨率更高的波谱学方法精确地测量谱线的位置.结果发现氢原子的 $2^2S_{1/2}$ 能级要比由狄喇克理论给出的稍高一点,称为兰姆位移.进一步的计算表明,这种不符合是由于没有考虑到带电粒子与电磁场的相互作用的缘故.在兰姆和雷瑟福的实验的推动下,建立了量子电动力学,这个理论的建立,又对高分辨率光谱学提出了更高的要求.

在激光器产生之前,常规的光谱学方法往往受到“仪器线宽”——摄谱仪的分辨本领和光源的线宽——的限制.用高分辨率仪器(例如法布里-珀罗干涉仪和空心阴极灯)时,分辨率极限最终决定于原子或分子系统本身的谱线加宽效应.

在气体系统中,原子或分子系统本身的谱线加宽的主要原因往往是碰撞和多普勒效应,由于碰撞引起的线宽可由下式表示

$$\Delta\nu_c = 2NQ\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}},$$

式中 N 是单位体积的原子或分子数, Q 是碰撞截面, k 是布尔兹曼常数, T 是绝对温度, M 是原子的质量. 碰撞截面对于不同的气体是不相同的, 在 1 毫米汞柱的气压下, 碰撞线宽约为 10—100 兆周, 直接与气压有关, 而与跃迁频率无关.

由于多普勒效应引起的线宽可由下式表示:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{8 \ln 2 \frac{kT}{Mc^2}},$$

式中 ν_0 是原子跃迁的中心频率, c 是光速, k 、 T 、 M 与上述定义相同. 一般, $\Delta\nu_D/\nu_0$ 约为 10^{-6} .

激光器(特别是调频激光器)产生后, 由于激光的优越特性, 使光谱分辨率不但不再受“仪器线宽”的限制, 而且还在光频段提供了许多新的光谱方法, 可以消除原子或分子系统本身的谱线加宽的效应, 分辨率极限可达到原子或分子跃迁的自然线宽(在有的情形下甚至比自然线宽更窄), 开辟了高分辨率激光光谱学的新领域.

激光的上述特性是它具有极高的光谱亮度, 即不但极大的能量可在空间以很细的光束传播, 而且这能量是集中在很窄的频带内. 因为原子或分子从辐射场吸收能量的速率是正比于在跃迁频率处的能量, 所以重要的不仅是总能量, 而是光谱亮度. 就拿最普通的氦氖激光器来说, 它的光谱亮度比最强的非相干光源的光谱亮度大四个数量级.

激光的高的光谱亮度是由其相干性导致的. 单模激光可以聚焦成直径与光波的波长同数量级的光束. 另外, 单模激光的线宽在理论上可由下式表示

$$\Delta\nu_L = \frac{2(\Delta\nu_c)^2 h\nu_L}{P} \frac{N_2}{N_2 - N_1},$$

式中 ν_L 是激光的频率, P 是连续功率输出, $N_2/(N_2 - N_1)$ 是粒子数反转比, $\Delta\nu_c = c(1-R)/4\pi L$ 是腔的带宽, 其中 R 是腔的反射损耗和 L 是腔长. 对于典型的激光系统, 由上式可求得 $\Delta\nu_L$ 小于 1 周, 但是由于 L 的热起伏等原因, 激光的实际线宽要比由上式求得的结果大得多. 虽然如此, 在大多数情形中, 激光的线宽仍比非相干光源的线宽小得多. 激光的相干性还使得可用锁模技术产生持续时间短于 10^{-12} 秒的光脉冲. 在某些高分辨率光谱学中, 则是激光的相干性本身起重要作用.

下面将列举数种高分辨率光谱学, 在可见和红外波段的分辨率接近 10^{-11} , 是至今在光谱学中达到的最高分辨率, 比常规光谱仪的分辨率高四个数量级, 比微波波段原子束的磁或电共振方法的分辨率至少高一个数量级. 在这样高的分辨率下, 可以研究原子和分子光谱的细节, 例如原子和分子的超精细结构, 电子的和核的运动之间的相互作用, 和原子激发态的兰姆位移等.

二、分子束光谱学

用分子(或原子)束达到高分辨率已是光谱学中的一种传统的方法了, 它是基于分子束的两个独特的性质之上的. 首先是在分子束中基本上没有碰撞; 其次是在与激发光束垂直的受激分子束中, 分子的速度在激发光束方向上的分量 $v = 0$, 所以在准直得很好的分子束中, 等

效多普勒加宽实际上是很小的。然而，要利用上述特性达到高分辨率，激发光源本身必须有足够的单色性，在用激光做光源之前，是用空心阴极灯或原子束光源，但是由于它们的强度很小，所以分子束的应用受到了限制，而激光的极高的光谱亮度赋予了分子束光谱学以新的生命。

图1表示典型的分子束装置。气体分子由样品炉的狭缝进入高真空密封器中，再通过第二个狭缝而形成分子束，并在进入相互作用区时，被与之垂直的激光激发。测量激光与分子束之间的相互作用的方法，决定于所观察的跃迁的类型。对于短寿命(小于 10^{-5} 秒)的激发态的辐射跃迁，适宜于在相互作用区域探测激光感生的荧光。对于长寿命的激发态或非辐射跃迁的激发态，则要用其他的方法，例如，测量共振吸收，探测受激的分子束中磁的或电的子能态的变化，或测量与激光场的共振相互作用造成的分子反冲所引起的偏转。

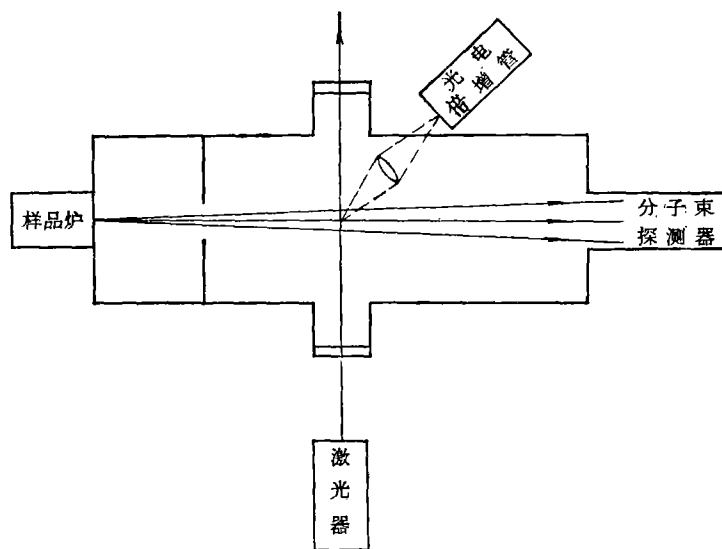


图1 分子束装置

用分子束方法研究 I_2 的属于 $P(13)(0-43)$ 跃迁的一个超精细成份的自然线型，达到了分子束方法迄今为止的最高分辨率。作为光源的 5145 埃氩离子激光器的频率稳定在 I_2 分子束的一个超精细跃迁上，长期稳定度为 10^{-14} ，再用腔外的声光调频技术移动这稳定的激光频率，去激发另一个 I_2 分子束的一个相邻的超精细跃迁。测得的线宽是 75 千周，根据跃迁的寿命估计自然线宽是 35 千周，多余的线宽证明分辨率已优于 $10^{-10}[1]$ 。

根据辐射的量子理论，当单色光激发双能级系统时，如果激发光源的相干时间长于激发态的寿命，则必须把激发和再发射过程看成是同一个相干过程，从而(在足够低的激发功率下)获得比自然线宽更窄的荧光。最近，根据这一原理，在 Mg 原子束中观察到线宽是自然线宽一半的荧光^[2]。

三、饱和光谱学

饱和光谱学是基于原子或分子在强光下的非线性吸收的行为之上的，即在强光下，吸收速率超过了弛豫过程，使基态集居数减少，于是随着入射光强增加，吸收减小。

图2表示饱和光谱学的实验装置。激光通过气体样品盒后，被反射镜沿原路反射回来，使

原子或分子处于两束频率相同、反向传播的激光中。当激光的频率调频到原子或分子的多普勒加宽的吸收谱线的中心频率时,只有那些垂直于激光方向运动的,也就是速度在激光方向上的分量 $v = 0$ 的原子或分子才能吸收激光,而且因为两束激光都能引起原子或分子发生吸收

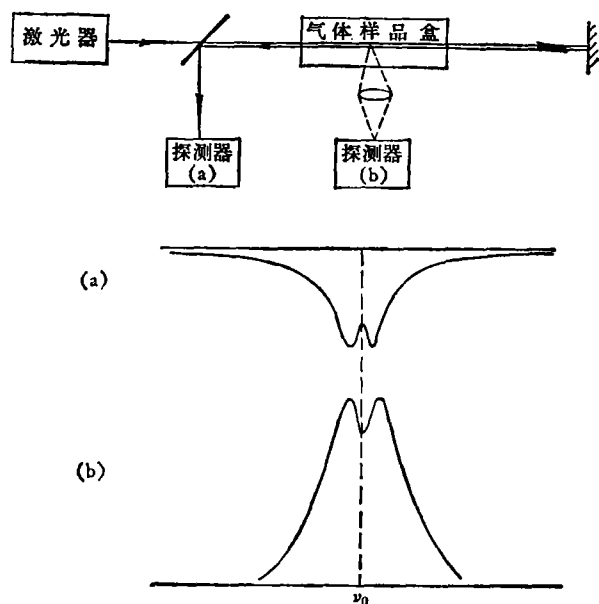


图2 饱和光谱学的实验装置

跃迁,所以吸收的饱和程度比只有一束激光时更强烈。当激光的频率 ν_L 调频离开吸收谱线的中心频率 ν_0 时,只有那些速度在激光方向上的分量 $v \approx c(\nu_L - \nu_0)/\nu_0$ 的原子或分子才能吸收激光,而且两束激光只能分别引起两组速度在激光方向上的分量的方向相反的原子或分子发生吸收跃迁。由此可见,只有当激光的频率是在谱线中心时,两束激光才能同时与一组速度分量相同的原子或分子相互作用,从而使饱和加强。这种在谱线中心附近的非线性饱和效应可以用于光谱学而获得高分辨率,当观察吸收时,谱线轮廓在谱线中心处呈现尖峰,如图2(a)所示,峰的大小决定于激光的强度。同样,当观察荧光时,在谱线中心处呈现凹陷,如图2(b)所示。尖峰或凹

陷的宽度仅决定于吸收跃迁的均匀线宽,即自然线宽加上碰撞和迁移时间加宽,以及功率加宽。因为这线宽比多普勒线宽窄得多,所以可以分辨被多普勒加宽淹没了的跃迁。

最近,用饱和吸收方法分辨开了 CH_4 的 3.39 微米饱和吸收峰的反冲感生双线结构,测得的线宽仅 2 千周^[3],分辨率接近 10^{-11} ,是迄今为止光谱学所达到的最高分辨率。为了获得这样窄的共振,激光频率的长期稳定度是十分重要的。此外,使 CH_4 的气压低于 7×10^{-5} 毫米汞柱,以减小碰撞加宽。为了减小迁移时间加宽,用直径为 32 厘米的激光光束,并将 CH_4 的温度降低到 77°K,以减小平均横向速度。

激光放大器中激活介质的饱和放大与吸收气体的饱和吸收在原理上是基本等效的,对应于饱和吸收在吸收轮廓中引起凹陷,饱和放大在增益轮廓中引起凹陷。在饱和放大的情形中,可以使激活介质的气压尽可能地低,因而压力加宽很小,分辨率可接近自然线宽^[4]。

四、双光子光谱学

近年来,双光子吸收现象已被成功地用来消除多普勒加宽对光谱分辨率的限制。在双光子光谱学中,所研究的跃迁是同时吸收两个光子引起的,这两个光子的能量之和等于跃迁的能量,即 $h(\nu_1 + \nu_2) = E_c - E_a$ (图3)。双光子跃迁可以根据从所到达的能级(图3中的能级c)跃迁而发射的荧光来探测。

图4表示双光子光谱学的实验装置。当原子或分子处于两束频率分别为 ν_1 和 ν_2 的、反向传播的激光中时,对于速度在激光方向上的分量为 v 的原子或分子来说,一束光的频率是 $\nu_1(1 + v/c)$,而另一束光的频率是 $\nu_2(1 - v/c)$ 。当光强足够大时,原子或分子可能发生双

光子吸收而同时从两束激光中各吸收一个光子, 这两个光子的能量或频率之和为 $(\nu_1 + \nu_2) + (\nu_1 - \nu_2)v/c$, 因此多普勒加宽只作用于两个频率之差, 并在 $\nu_1 = \nu_2$ 的情形下消失(在一级近似下)。由此可见, 当两束激光的频率 ν_L 正好等于跃迁的中心频率 ν_0 的一半 ($\nu_L = \nu_1 = \nu_2 = \nu_0/2$) 时, 一切原子或分子都参与吸收, 而不只是那些速度在激光方向上的分量 $v = 0$ 的原子或分子。当激光的频率不等于跃迁的中心频率的一半时, 只有速度在激光方向上的分量 $v \approx c(2\nu_L - \nu_0)/\nu_0$ 的原子或分子才能吸收激光, 所以在离开谱线中心处的吸收远比在谱线中心处的吸收小, 而且谱线中心处的尖峰的宽度是均匀线宽。

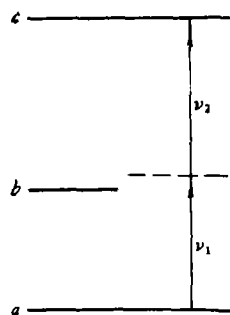


图3 双光子吸收的能级图

双光子光谱学补充了分子束光谱学和饱和光谱学, 可以研究单光子吸收中被禁戒的相同宇称的能态之间的跃迁, 和两倍于激光光子能量的跃迁。虽然双光子吸收的激发截面通常是很小的, 但是在存在一个或多个中间能级(例如图3中的能级b)时, 截面可能增大, 在某些情形中, 截面的增大甚至是很可观的^[5]。

用双光子方法观察了 CH_3F 的 ν_3 带的双光子吸收: 从两个分别稳频在 9.6 微米 $P(14)$ 和 9.6 微米 $P(30)$ 的二氧化碳激光器输出的光束, 以相反的方向通过斯塔克吸收槽, 两束光都是线偏振的, 偏振方向平行于直流斯塔克场, 借助于斯塔克效应, 使 CH_3F 的 $0 \rightarrow 2\nu_3$ 跃迁与激光器的 $P(14)$ 和 $P(30)$ 跃迁重合, 双光子跃迁则通过调制斯塔克场和用锁相放大器记录 $P(30)$

的吸收来观察。在 CH_3F 的气压为 5×10^{-3} 毫米汞柱下, 测得的线宽为 2 兆周, 这线宽主要是调制加宽, 以及残余多普勒加宽和碰撞加宽引起的^[6]。

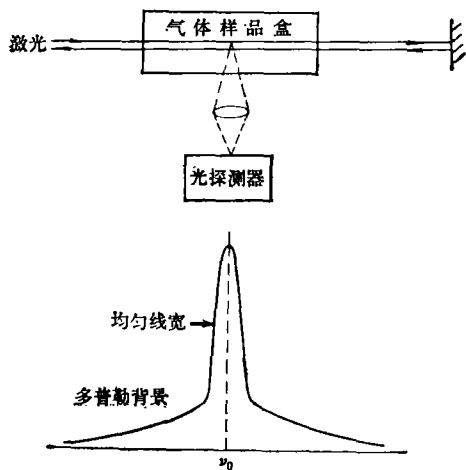


图4 双光子光谱学的实验装置图

在原则上, 双光子光谱学的分辨率高于饱和光谱学的分辨率, 因为在饱和光谱学中, 谱线的“仪器线宽”主要决定于下列两种效应, 一种是由于原子或分子在光场中的迁移时间引起的加宽 $\Delta\nu_t \approx v_0/a$, 其中 v_0 是原子或分子的平均热运动速度和 a 是光束的直径。另一种是波前的畸变引起的几何加宽 $\Delta\nu_g \approx \Delta\nu_t \delta l/\lambda$, 其中 δl 是波前面异于平面的最大偏差。这两种效应使饱和光谱学的分辨率限制在 $10^{-10} - 10^{-11}$, 即在必须计及二阶多普勒效应引起的加宽之前。而在双光子光谱学中是没有几何加宽的, 迁移时间加宽可以使原子或分子沿着光的传播方向运动

而减小, 分辨率主要受到二阶多普勒效应的限制, 即谱线的中心频率决定于原子或分子的绝对速度 $\Delta\nu_D' \approx \nu_0 KT/Mc^2 \approx \nu_0(\nu_0/c)^2$, 其中 T 是气体温度, M 是原子质量, c 是光速, 这使双光子光谱学的分辨率限制在 $10^{-12} - 10^{-13}$ 。

五、光双共振光谱学

光双共振光谱学早在激光器产生之前, 就已经成功地用于原子光谱了, 它的原理是这样的: 设图5中能级a和b是原子或分子基态的超精细能级, 能级c和d是激发态。原子或分

子在频率为 ν_{ab} ($h\nu_{ab} = E_b - E_a$) 的射频场作用下, 从能级 a 跃迁到能级 b , 又在频率为 ν_{bc} ($h\nu_{bc} = E_c - E_b$) 的激光作用下, 从能级 b 跃迁到能级 c , 再通过辐射跃迁回到基能级 a 或其

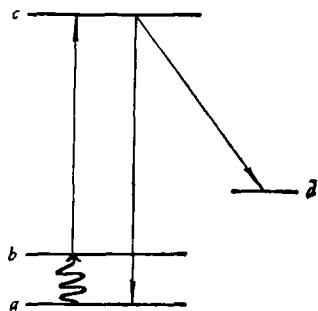


图5 光双共振的能级图

他的较低能级 d , 由辐射跃迁发射的荧光可以探测射频跃迁的发生, 从而测得超精细能级的裂距。因为多普勒宽度正比于频率, 在射频波段完全可以忽略, 射频共振信号的宽度只反映两个有关能级的均匀宽度(在低的射频功率的情形下)。这样, 光双共振光谱学把微波波谱学的高分辨率与光谱学的高灵敏度结合起来。

在光双共振光谱学中用激光做光源后, 使这种老的方法有了新的发展。因为激光的线宽很窄, 可以在分子的电子激发态的许多间距很近的振动、转动能级中只选择激发其中的一个能级, 光谱的分析比用常规光源时简单得多, 所以使光双共振光谱

学的研究对象从局限于原子, 扩展到了许多分子。对于原子, 由于用激光可以进行逐步激发, 使研究范围扩展到了很高的激发态。

用光双共振方法测量了由窄带 GaAs 激光引起的 Cs 原子的基态超精细跃迁的光移位。以频率稳定在数兆周之内的连续 8521 埃 GaAs 激光照射 Cs 原子, 并调频通过 Cs 原子的超精细跃迁 $^2S_{1/2}(F=4) \rightarrow ^2P_{3/2}$ 的吸收轮廓, 同时在 Cs 原子上加以微波场, 使 Cs 原子感生基态 $^2S_{1/2}$ 超精细跃迁 ($F=3, m_F=0 \leftrightarrow F=4, m_F=0$, 跃迁频率 $\nu \approx 9192.63 \cdots$ 兆周), 这 0—0 跃迁由从 $^2P_{3/2}$ 能级跃迁而发射的荧光探测。对于不同的激光频率, 测量 0—0 跃迁的频率, 就可以测得激光引起的原子超精细跃迁的光移位与辐射频率的关系。观察到的 0—0 跃迁的最小线宽只有 1 千周, 跃迁频率可测准到 10^{-11} [7]。

光双共振光谱学可以推广到两个光频的光-光双共振, 它是基于两个具有共同能级的原子或分子跃迁引起的非线性吸收的基础之上的。图 6 表示光-光双共振的能级图和实验装置。设能级 b 和 c 是原子或分子激发态的两个间距很近的能级, 并使原子或分子处在两束频率分别为 ν_1 和 ν_2 的、同向传播的激光中, 则当激光的频率与原子或分子跃迁的中心频率满足关系 $\nu_1 - \nu_{ab} = \nu_2 - \nu_{ac}$ 时, 两束激光才能同时使速度在激光方向上的分量 $v \approx c(\nu_1 - \nu_{ab})/\nu_{ab} \approx c(\nu_2 - \nu_{ac})/\nu_{ac}$ 的原子或分子发生吸收跃迁。如果激光的频率与跃迁的中心频率不满足上述关系, 则两束激光只能分别使两组速度分量不相等的原子或分子发生吸收跃迁。因此, 改变激光的频率, 或者借助于斯塔克或塞曼效应改变能级的裂距, 使满足共振条件 $\nu_2 - \nu_1 = \nu_{ac} - \nu_{ab} = \nu_{bc}$ 时, 两束激光将同时与速度分量相等的同一组原子或分子相互作用, 从而使饱和增强, 吸收减小。这共振的宽度决定于两个相应能级(图 6 中的能级 b 和 c) 的均匀宽度。这种光-光双共振是饱和光谱学的普遍情形, 在饱和光谱学中 $\nu_1 = \nu_2$ 。

用光-光双共振研究了 CH_3F 的 ν_3 带的 $^4Q(12, 2)$ 跃迁, 光源用两个频率略微不同的 9.6 微米连续二氧化碳激光器, 两者的差频固定不变, 通过改变电场调谐斯塔克裂距, 使与两激光器

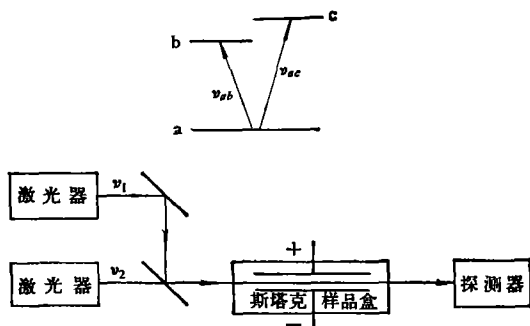


图6 光-光双共振的能级图和实验装置

用光-光双共振研究了 CH_3F 的 ν_3 带的 $^4Q(12, 2)$ 跃迁, 光源用两个频率略微不同的 9.6 微米连续二氧化碳激光器, 两者的差频固定不变, 通过改变电场调谐斯塔克裂距, 使与两激光器

的差频相等而共振,测得的线宽为 200 千周,这线宽主要是迁移时间加宽和二阶斯塔克效应引起的^[8]。

光-光双共振的另一种类型是所谓的调制集居数光谱学: 当给定的基态能级的集居数被激光激发而减少时,从这个初始能级出发的一切其他谱线的吸收也减小。如果激光是受调制的,则这些谱线的强度也受到调制,从而与相同波段的许多其他谱线相区别。如果激光调频到吸收谱线多普勒轮廓的中心,则只是速度在激光方向上的分量 $v = 0$ 的分子受影响,于是一切受到调制的吸收谱线也是没有多普勒加宽的。这种方法特别有利于分析复杂的分子光谱,可以鉴别从给定能级出发的一切吸收谱线^[9]。

六、能级交叉光谱学

能级交叉光谱学是基于从相干激发态发射的荧光的干涉效应之上的: 将原子或分子共振荧光的角向分布看成为外加磁场强度的函数,当与共振荧光有关的两个能级(图 7 中的能级 b 和 c) 在一定的磁场强度下交叉时,两个能级都参与吸收同一个入射光子,共振荧光的角向分布将与不交叉时不同。对于 $\Delta m = 0$ 或 2 的能级交叉(例如图 7 中被圈住的交叉点),要用非偏振光来观察,而对于 $\Delta m = 1$ 的能级交叉,则要用偏振方向既不平行,也不垂直于外加磁场的平面偏振光来观察。共振信号的线宽决定于交叉能级的均匀线宽,准确地测量交叉点的磁场强度就可以计算有关的两个能级之间的间距。这种现象可以看成是从交叉的两个能级跃迁所发射的荧光之间的干涉现象,干涉的大小决定于两个能级之间的间距。

将能级交叉方法与逐步激发相结合,测量了 Na 原子 $4d$ 态的精细结构裂距。先用射频灯激发中间的 $3^2P_{3/2}$ 能级,再用多模连续染料激光器激发 $4d$ 态,并观察从 $4d$ 态跃迁回到 3^2P 能级而发射的荧光,观察到的线宽接近于自然线宽,测得精细结构裂距的准确度为 $6 \times 10^{-4}[10]$ 。

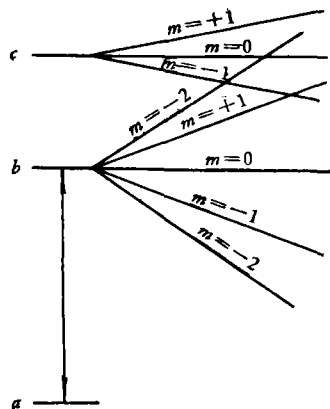


图 7 能级交叉的能级图

如果用短脉冲激发原子,并延迟一定时间

再测量荧光,则因为观察到的信号只决定于那些留在激发态的时间比平均寿命更长的原子,所以观察到的谱线会比自然线宽更窄。用激光激发可以获得集居数密度很高的激发态,使得十分容易实现时间延迟的能级交叉实验。在 Na 原子的 $3^2P_{3/2}$ 能级的能级交叉实验中,观察到的最小线宽只有自然线宽的六分之一^[11]。

当具有共同能级的两个多普勒加宽跃迁被同一频率的行波激光激发时,能级交叉可以由非线性吸收来探测。设两个能级(例如图 7 中能级 b 的两个塞曼子能级)在零磁场下是简并的,并按照 $\Delta M_J = +1$ 和 -1 的选择定则与第三个能级(例如图 7 中的能级 a)相联系,跃迁频率分别为 ν_1 和 ν_2 。当在外磁场下,简并能级的塞曼裂距大于自然线宽时,频率为 ν_L 的激光只能分别使速度在激光方向上的分量 $v_1 \approx c(\nu_L - \nu_1)/\nu_1$ 和 $v_2 \approx c(\nu_L - \nu_2)/\nu_2$ 的两组原子或分子发生吸收跃迁,当塞曼裂距减小到零($\nu_1 = \nu_2 = \nu_0$)时,激光可以使速度在激光方向上的分量 $v \approx c(\nu_L - \nu_0)/\nu_0$ 的原子或分子同时参与包含所有三个能级的吸收跃迁,所以饱和效应最大,吸收最小。用这方法观察了 CH_4 的 ν_3 带 $P(7)$ 跃迁 $F_1^{(2)}$ 成份的能级交叉,将气压为 2×10^{-3} 毫米汞柱的 CH_4 吸收槽置于 3.39 微米氦氖激光器的腔中,当 CH_4 的跃迁通过改变外

加磁场而调频通过零磁场时,由于总的吸收因饱和而变得最小,作为磁场强度函数的激光强度则变得最大,观察到的线宽为 250 千周^[12]。

七、量子拍频光谱学

量子拍频光谱学是用短脉冲激发,然后观察作为时间函数的荧光。当考虑两个能量分别为 E_b 和 E_c 的能级(图 8 中的能级 b 和 c)时,激发脉冲的持续时间 Δt 必须足够短而满足条件 $1/\Delta t > |E_b - E_c|/\hbar$,即根据光脉冲的傅里叶展开,其能量分布大于两个能级之间的裂距,因此可能激发能级的相干重叠态。激发光脉冲的持续时间的条件也保证了原子或分子被激发的时间间隔短于两个能级之间的位相差随时间发展的周期,因此系统中不同的原子或分子的贡献不像在连续激发的情形中那样是平均掉的,所以能观察到叠加在荧光的指数衰减之上的“拍频” $|E_b - E_c|/\hbar$ 。两个能级之间的裂距可以从信号的傅里叶展开得到。观察量子拍频的一个实质性的条件是能级的相干重叠态是从同一个较低能级激发形成的。量子拍频光谱学原则上是能级交叉光谱学的普遍情形,在能级交叉光谱学中,只限于观察接近于零的拍频。

因为用克尔盒做开关的常规光谱灯所产生的光脉冲很长(数百毫微秒),因此测量只限于研究塞曼子能级的相干激发所产生的低频(数兆周)拍频信号。此外,由于信号很弱,必须用长时间的平均,从噪声中提取调制信号。激光器产生的光脉冲很短,可以把量子拍频光谱学扩展到

研究相应于超精细结构裂距的频率高得多的调制荧光。

用量子拍频方法测量了 Cs 原子 D_2 共振线的超精细结构, D_2 线的上能级 $7^2P_{3/2}$ 分裂为四个超精细结构成份,总裂距约 200 兆周,用脉冲宽度约 2 毫微秒的染料激光器的线偏振光激发,足够同时激发其中的三个从同一基态可以到达的超精细能级,调制荧光用快速光电倍增管

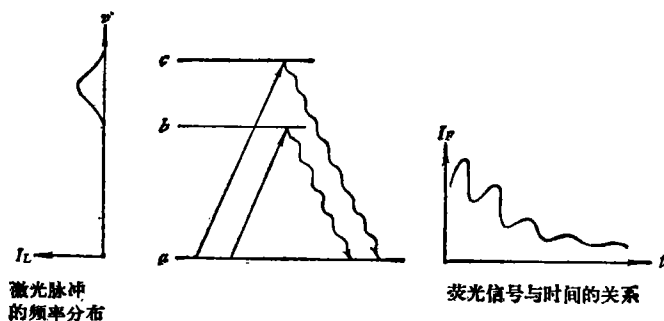


图 8 量子拍频的能级图

探测,拍频信号经傅里叶分析可以将超精细结构裂距测准到 ± 1.5 兆周^[13]。

因为在红外波段,从单个能态发射的荧光一般是很弱的,使量子拍频光谱学在红外波段的应用受到了限制。然而利用诸如光子回声等相干瞬变效应中的强而有方向性的吸收和发射,可以把量子拍频方法扩展到红外波段。用 NH_2D 的一个振动跃迁,在光子回声观察到由一个激发态裂距引起的红外量子拍频,这个激发态裂距是以前用饱和光谱方法研究这个振动跃迁时所没有分辨的^[14]。

原子的相干重叠态的调制也可以不通过荧光,而通过共振吸收来观察:第一个光脉冲激发相干重叠态,然后观察第二个光脉冲引起的跃迁到更高能态的速率的调制,这调制是第二个光脉冲对于第一个光脉冲的延迟的函数。用这方法,可以测量一些非辐射衰减能级(如亚稳能级)的结构^[15]。

八、后 语

上面列举的数种高分辨率光谱学各有其特点、优点和缺点。例如分子束光谱学优于饱和

光谱学和双光子光谱学的是消除了碰撞过程,但是比起用吸收槽的光谱学来,需要消耗较多的被分析物质。另一方面,因为饱和光谱学和双光子光谱学可以测量比多普勒宽度小的碰撞加宽或移位,所以虽然不能消除碰撞过程,却正好可以用光谱学方法来研究原子或分子的碰撞过程。光双共振光谱学和能级交叉光谱学不像前面三种光谱学那样要求激光的频率很稳定,而且往往只要测量磁场强度,而不需要测量频率,这样就可以省去诸如法布里-珀罗干涉仪那样的频率标定设备。量子拍频光谱学的优点在于可以直接确定能级之间的裂距,而不需要先确定磁的或电的裂距参量,然后再计算裂距。此外,由于量子拍频是在激光脉冲之后进行测量的,所以能级不会发生功率加宽和光移位。

除了上面提到的高分辨率光谱学外,显然还有许多很有前途的光谱学,如偏振光谱学^[16],外差光谱学^[17]和捕获粒子光谱学^[18]等。偏振光谱学是基于吸收气体的光感生双折射和双色性的现象之上的,通过光的偏振的变化来指示两束单色光在吸收气体中的非线性相互作用,信号与背景之比可很大地超过饱和光谱学。外差光谱学直接利用激光的相干性,以激光器作为本地振荡器,将相干的激光与非相干源的光在非线性探测器中混频,并测量其差频,光谱分辨率极限最终只决定于激光器的频率稳定度。捕获粒子光谱学则从原理上预示,在强的驻波光场中,慢粒子的平移运动转变为振荡运动,可以消除阶级多普勒加宽,光谱分辨率只受到激光线宽的限制。

今天,高分辨率光谱学正在迅速地达到这样的水平,即足以向量子电动力学这一物理学中最成功的理论挑战。随着人们对客观世界认识的深化,必然又会对高分辨率光谱学提出更高的要求。所以,在社会实践的推动下,高分辨率光谱学一定会在现在的基础上,发展到一个更高的水平。

参 考 资 料

- [1] Hackel, L. A., Youmans, D. G., & Ezekiel, S., *J. Opt. Soc. Am.*, **64** (1974), 1387.
- [2] Gibbs, H. M., & Venkatesan, T. N. C., *Opt. Commun.*, **17** (1976), 87.
- [3] Hall, J. L., Bordé, C. J., & Uehara, K., *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 1339.
- [4] Cahuzac, Ph., & Vetter, R., *Phys. Rev. Lett.*, **34** (1975), 1070.
- [5] Bjorkholm, J. E., & Liao, P. F., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 1543.
- [6] Bischel, W. K., Kelly, P. J., & Rhodes, C. K., *Phys. Rev.*, **A13** (1976), 1817.
- [7] Arditi, M., & Picqué, J. L., *J. Phys.*, **B8** (1975), L331.
- [8] Brewer, R. G., *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 1639.
- [9] Kaminsky, M. E., Hawkins, R. T., Kowalski, F. V., & Schawlow, A. L., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 671.
- [10] Fredriksson, K., & Svanberg, S., *Phys. Lett.*, **53A** (1975), 61.
- [11] Figger, H., & Walther, H., *Z. Physik*, **267** (1974), 1.
- [12] Luntz, A. C., & Brewer, R. G., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970), 3380.
- [13] Haroche, S., Paisner, J. A., & Schawlow, A. L., *Phys. Rev. Lett.*, **30** (1973), 948.
- [14] Shoemaker, R. L., & Hopf, F. A., *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1974), 1527.
- [15] Dueas, T. W., Littman, M. G., & Zimmerman, M. L., *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975), 1752.
- [16] Wieman, C., & Hänsch, T. W., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 1170.
- [17] Peyton, B. J., DiNardo, A. J., Cohen, S. C., McElroy, J. H., & Coates, R. J., *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-11** (1975), 569.
- [18] Letokhov, V. S., *Science*, **190** (1975), 344.