

第九章 光谱线的线宽和线型

9.1 光谱线的线型

分立的吸收和发射光谱中的光谱线从来不是严格单色的，观察到的是谱线中心频率 $\nu_0 = (\varepsilon_j - \varepsilon_i)/h$ 附近的吸收或发射强度的光谱分布 $I(\nu)$ ，称为谱线线型（如图 9.1）。当两个频率 ν_1, ν_2 处的强度 $I(\nu_1) = I(\nu_2) = \frac{1}{2}I(\nu_0)$ ， ν_1 与 ν_2 之间的频率间隔 $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$ 就是谱线的半最大处的全宽度(FWHM)，通常简称为光谱线的线宽度或半宽度。

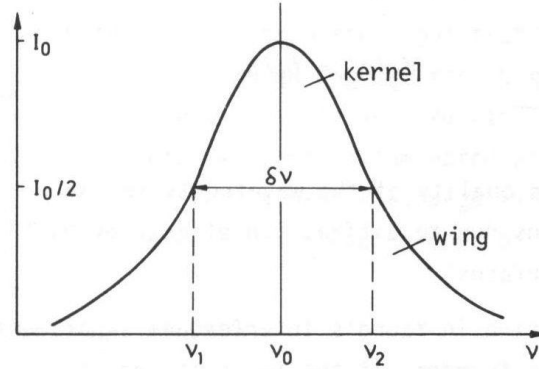


图 9.1 光谱线的谱线线型、半宽度、核和翼

半宽度有时用角频率 $\omega = 2\pi\nu$ 表示为 $\delta\omega = 2\pi\delta\nu$ ，或用波长表示为 $\delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$ 。由 $\lambda = c/\nu$ 可得

$$\delta\lambda = (c/\nu^2)\delta\nu \quad (9.1)$$

在这三种表示形式中，相对半宽度都是相同的，

$$\left| \frac{\delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\delta\omega}{\omega} \right| = \left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| \quad (9.2)$$

半宽度内的光谱区域称为线核，半宽度外的区域称为线翼。

9.2 自然线宽

受激原子能够以自发辐射的形式发射出它的激发能量。为了研究 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁的自发辐射的光谱分布，我们用曾经用过的阻尼简谐振子模型，

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (9.3)$$

辐射能量的损失导致由阻尼常数 γ 描述的振荡阻尼。对于实际原子，阻尼是极小的，即 $\gamma \ll \omega$ 。

当初值为 $x(0) = x_0$ 和 $\dot{x}(0) = 0$ 时，上面方程的实数解为

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \left[\cos \omega t + \left(\frac{\gamma}{2\omega} \right) \sin \omega t \right] \quad (9.4)$$

阻尼振荡的频率 $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/4}$ 略低于无阻尼时的频率 ω_0 。当阻尼很小时 ($\gamma \ll \omega$)，我们可取 $\omega \approx \omega_0$ ，并略去上式中的第二项。对于实际原子这是很好的近似，方程的解变为

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t \quad (9.5)$$

振子的频率 $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ 对应于原子跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 的中心频率 $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$ 。

因为振荡的振幅逐渐减小，发射出来的辐射的频率不再象在恒定振幅振荡时的单色光。通过傅立叶变换，显示出一定的频率分布（如图 9.2）。

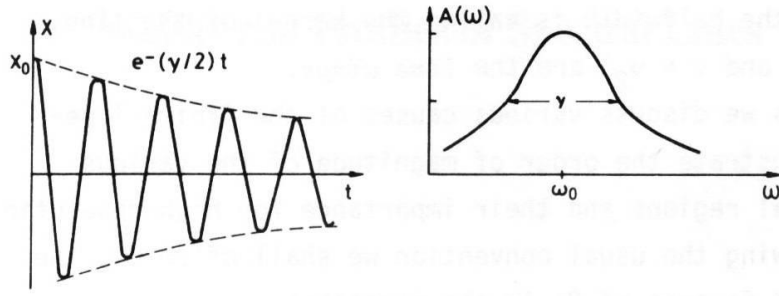


图 9.2 阻尼振荡 $x(t)$ 和由傅立叶变换获得的它的频谱。

振荡 $x(t)$ 可用振幅为 $A(\omega)$ 的单色光 $e^{i\omega t}$ 的叠加来描述，

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (9.6)$$

$A(\omega)$ 通过傅立叶变换求得

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t e^{-i\omega t} dt \quad (9.7)$$

因为当 $t < 0$ 时 $x(t) = 0$ ，所以积分下限取为零。将上式积出

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right] \quad (9.8)$$

实际光强 $I(\omega) \propto A(\omega) \cdot A^*(\omega)$ 含有 $(\omega - \omega_0)$ 和 $(\omega + \omega_0)$ 的项。在原子跃迁中心频率 ω_0 附近有 $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$ ，所以含有 $(\omega + \omega_0)$ 的那些项可以略去，光谱线的强度线型成为

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.9)$$

为了比较各种不同的谱线线型，规定归一化强度线型 $g(\omega - \omega_0) = CI(\omega)$ 是有用的，即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \omega_0) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1 \quad (9.10)$$

求积分后得到 $C = \gamma/(2\pi I_0)$ 。于是阻尼振子的归一化谱线线型为

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.11)$$

$g(\omega - \omega_0)$ 称为归一化的洛伦兹谱线线型。由上式可以求出它的半宽度为

$$\delta\omega_n = \gamma \quad \text{或} \quad \delta\nu_n = \gamma/2\pi \quad (9.12)$$

从式(9.3)可以获得阻尼振子的辐射功率，在两边各乘以 $m\dot{x}$ 得

$$m\ddot{x}\dot{x} + m\omega_0^2 x\dot{x} = -\gamma m\dot{x}^2 \quad (9.13)$$

上式左边是总能量 W （动能 $m\dot{x}^2/2$ 与势能 $kx^2/2 = m\omega_0^2 x^2/2$ 之和）的时间微商，

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 \right) = \frac{dW}{dt} = -\gamma m\dot{x}^2 \quad (9.14)$$

将式(9.5)代入上式并略去 γ^2 项得

$$\frac{dW}{dt} = -\gamma m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} \sin^2 \omega_0 t \quad (9.15)$$

因为 $\overline{\sin^2 \omega t} = \frac{1}{2}$ ，所以对时间的平均 $\overline{\frac{dW}{dt}}$ 为

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = -\frac{\gamma}{2} m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} \quad (9.16)$$

上式表明衰变时间 $\tau = 1/\gamma$ 时，按时间平均的辐射功率 $\bar{P} = \overline{dW/dt}$ （以及与此有关的光谱线强度 $I(t)$ ）减小到它的初值 $I(t=0)$ 的 $1/e$ 。

能级 E_i 的平均寿命 $\tau_i = 1/A_i$ ，与爱因斯坦系数 A_i 相联系，用自发辐射几率 A_i 代替经典阻尼常数 γ ，我们就可把经典公式(9.9-9.11)用作自发辐射频率分布及其线宽的正确描述。根据式(9.11)来自能级 E_i 的自发辐射光谱线的半宽度为

$$\delta\nu_n = A_i / 2\pi = 1/(2\pi\tau_i) \quad \text{或} \quad \delta\omega_n = A_i = 1/\tau_i \quad (9.17)$$

利用(7.21)和式(7.29)，对于没有多普勒展宽或饱和展宽的线性吸收和足够弱的场，吸收系数为

$$\alpha(\omega) = \frac{[N_i - (g_i/g_k)N_k] \hbar \omega_{ik} B_{ik}}{2\pi c} \cdot \frac{\gamma}{(\omega_{ik} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.22)$$

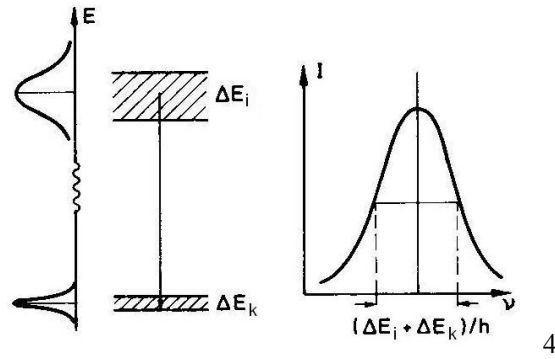


图 9.3 自然线宽与能量测不准的关系

上面求得的自然线宽的半宽度也可以从测不准原理推出，如图 9.3 所示二能级系统，如果上能级的寿命为 $\tau_i = 1/A_{ik}$ ，根据测不准关系其能量的测不准量为 $\Delta E_i \approx \hbar / \tau_i$ 。因此，从该能级到稳定基态 E_k 的跃迁频率也有测不准量

$$\delta\omega = \Delta E_i / \hbar = 1/\tau_i \quad (9.23)$$

如果下能级不是基态，也是寿命为 τ_k 的激发态，则两个能级的测不准量均会对线宽有贡献，构成总的测不准量

$$\Delta E = \Delta E_i + \Delta E_k \quad \text{有} \quad \delta\omega = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \quad (9.24)$$

通常，不仅自发辐射而且无辐射弛豫也能引起两个能级的衰变，谱线线型由总的衰变常数 γ_i 和 γ_k 确定。归一化的谱线线型为

$$g(\omega - \omega_{ik}) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\gamma_i + \gamma_k}{(\omega_{ik} - \omega)^2 + [(\gamma_i + \gamma_k)/2]^2} \quad (9.25)$$

式中 γ_i 和 γ_k 都是辐射弛豫和无辐射弛豫对衰变的贡献之和 ($\gamma = \gamma_R + \gamma_{NR}$)。

9.3 多普勒线宽

相对于前面所讲的自然线宽以外，吸收或发射分子的热运动造成的多普勒线宽是低压气体光谱线宽度的主要成分。

考察相对于观察者的静止坐标的、具有速度 $\mathbf{v} = \{v_x, v_y, v_z\}$ 的受激分子，在分子坐标系中，分子发射谱线的中心频率是 ω_0 ，对于面对发射分子的观察者，[即正对发射辐射的波矢 \mathbf{k} 方向，见图 9.4(a)，其中心频率多普勒频移到

$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (9.26)$$

如果分子向着观察者运动 ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$)，则表观的发射频率 ω_e 增高，如果分子背离观察者运动 ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$)，则频率 ω_e 降低。

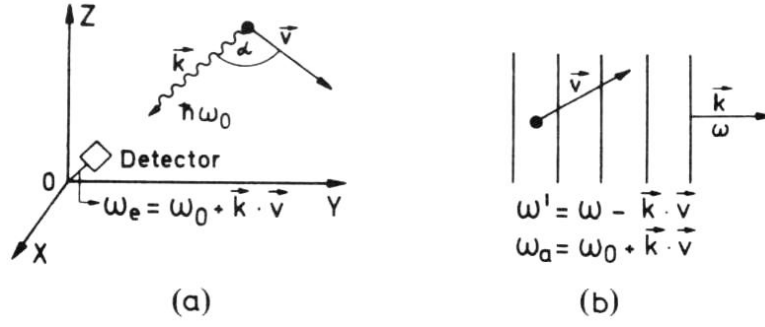


图 9.4 (a)单色发射线和(b)单色吸收线的多普勒频移

与发射相似，可以看出以速度 \mathbf{v} 穿过平面波 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 的分子的吸收频率 ω_0 也会移动。在静止坐标系中的波的频率是 ω ，在运动分子坐标系中表现为

$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (9.27)$$

只有当 ω' 与分子的本征频率 ω_0 一致时，分子才能吸收。于是吸收频率 $\omega = \omega_a$ 是

$$\omega_a = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (9.28)$$

和发射时的情形一样，当 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$ 时，吸收频率 ω_a 增高，当 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$ ， ω_a 降低。我们取 $+z$ 方向与光的传播方向一致，则 $\mathbf{k} = \{0, 0, k_z\}$ ，上式可改写为

$$\omega_a = \omega_0 (1 + v_z / c) \quad (9.29)$$

在热平衡下气体分子遵循麦克斯韦速度分布。温度为 T 时，能级 E_i 中速度分布在 v_z 到 $v_z + dv_z$ 间的单位体积的分子数 $n_i(v_z)dv_z$ 是

$$n_i(v_z)dv_z = [N_i / (v_p \sqrt{\pi})] \exp[-(v_z / v_p)^2] dv_z \quad (9.30)$$

式中 $N_i = \int n_i(v_z) dv_z$ 是能级 E_i 中的总的分子密度， $v_p = (2kT/m)^{1/2}$ 是最可几速度， m 为分子质量， k 为波尔兹曼常数。将(9.29)式代入(9.30)式，给出吸收频率由 ω_0 移至 ω 到 $\omega + d\omega$ 间隔中的分子数为

$$n_i(\omega)d\omega = \left(\frac{N_i c}{\sqrt{\pi} v_p \omega_0} \right) \exp \left\{ - \left[\left(\frac{c}{v_p} \right) (\omega - \omega_0) / \omega_0 \right]^2 \right\} d\omega \quad (9.31)$$

由于发射或吸收到的辐射功率 $P(\omega)d\omega$ 正比于密度 $n_i(\omega)d\omega$ ，所以多普勒增宽光谱线的强度线型线为

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right] \quad (9.32)$$

这是半宽度为 $\delta\omega_D = |\omega_1 - \omega_2|$ 的高斯线型。取 $I(\omega_1) = I(\omega_2) = I(\omega_0)/2$ ，得

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 v_p / c \text{ 或 } \delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} (8kT \ln 2 / m)^{1/2} \quad (9.33)$$

称 $\delta\omega_D$ 为多普勒线宽。取 $1/(4 \ln 2) = 0.36$ ，式(9.32)可用 $\delta\omega_D$ 表示为

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[- (\omega - \omega_0)^2 / (0.36 \delta\omega_D^2) \right] \quad (9.34)$$

多普勒线宽 $\delta\omega_D$ 随频率 ω_0 线性地增大，并正比于 $(T/m)^{1/2}$ 。

应用阿伏加德罗常数 N_A （每摩尔中德分子数），摩尔质量 $M = N_A m$ 和气体常数 $R = N_A k$ ，可以更方便地写出式(9.33)

$$\delta\omega_D = \left(\frac{2\omega_0}{c} \right) \sqrt{2RT \ln 2 / M} \quad (9.35)$$

或将 c, R 值代入，并以频率为单位，多普勒线宽又可表示为

$$\delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (s^{-1}) \quad (9.36)$$

在可见和紫外区域，多普勒线宽通常超过自然线宽约二个数量级。然而要注意，当自变量 $(\nu - \nu_0)$ 很大时，强度 I 对于高斯谱线线型比对于洛伦兹线型快得多地趋于零。因此，即使多普勒线宽比自然线宽大得多，我们仍然可以从线翼极端获得关于洛伦兹线型的信息。

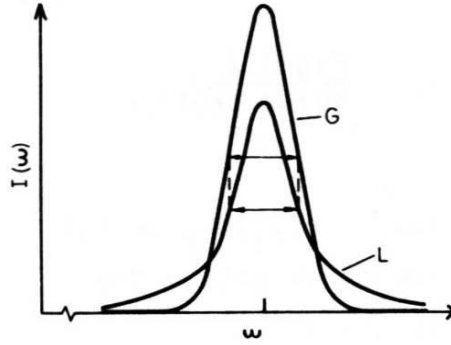


图 9.5 线宽相等的多普勒线型和洛伦兹线型线型的比较

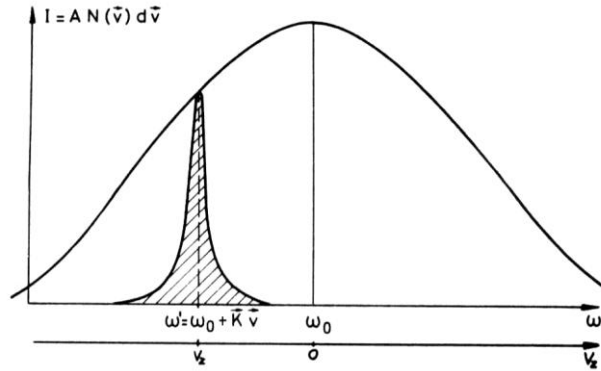


图 9.6 具有速度分量 v_z 的分子的中心在 $\omega' = \omega_0(1 + v_z/c)$ 的洛伦兹线型

进一步的分析表明，多普勒增宽的光谱线并不严格由上述讨论中假设的纯高斯线型表示。其理由是，在实验室坐标系中，并不是一切具有确定速度分量 v_z 的分子都以同一频率 $\omega' = \omega_0(1 + v_z/c)$ 发射或吸收辐射。因为分子能级的有限寿命，这些分子的频率响应由中心频率为 ω' 的洛伦兹线型(见前面分析)

$$g(\omega - \omega') = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.38)$$

表示(如图 9.6)。设 $n(v_z)dv_z$ 是单位体积中的、速度分量在 v_z 到 $v_z + dv_z$ 间隔中的分子数，于是 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁的一切分子的总的吸收和发射光谱强度分布 $I(\omega)$ 是

$$I(\omega) = I_0 \int n(\omega') g(\omega - \omega') d\omega' \quad (9.39)$$

将 $g(\omega - \omega')$ 和 $n(\omega')$ 的表达式(9.38)和(9.31)代入得到

$$I(\omega) = C \int_0^\infty \frac{\exp[-(c/v_p)(\omega_0 - \omega')/\omega_0]^2}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \quad (9.40)$$

其中

$$C = \frac{\gamma N_i c I_0}{2v_p \pi^{3/2} \omega_0} \quad (9.41)$$

强度线型为洛伦兹线型和高斯线型的卷积，称为佛克脱(Voigt)线型。佛克脱线型在星际大

气光谱学中起着重要作用。在星际大气光谱学中，准确地测量线翼可以分别测量多普勒增宽、自然线宽度或碰撞谱线增宽的贡献。通过这些测量可以推算出星际大气中发射或吸收层的温度和压强。

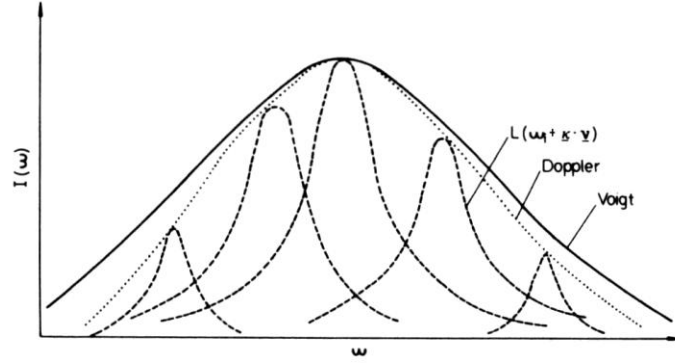


图 9.7 佛克脱线型

9.4 光谱线的碰撞展宽

当能级为 E_i 和 E_k 的原子 A 接近另一个原子或分子 B 时，由于 A 与 B 间的相互作用，A 的能级会移动。能级的移动依赖于 A 和 B 的电子组态以及碰撞粒子间的距离 $R(A, B)$ ，为确切起见，我们规定 A 与 B 的质心间距离为 $R(A, B)$ 。

通常，能级 E_i 和 E_k 的能量位移 ΔE 是不一样的，它们可以是正的，也可以是负的。如果 A 和 B 间的相互作用是排斥的，则 ΔE 为正；如果是吸引的，则 ΔE 为负。画出能量 $E(R)$ 随粒子间距离 R 的变化，即得到如图 9.8 的势能曲线。

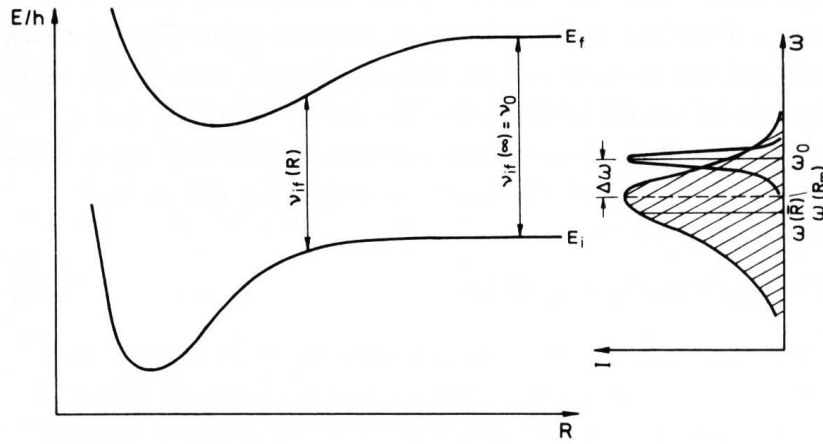


图 9.8 用碰撞粒子 AB 的势能曲线解释碰撞展宽的示意图

如果在碰撞期间，双方的内能都未通过无辐射跃迁而转移，则碰撞称为弹性的。如果在碰撞期间，原子 A 经历了能级 E_i 和 E_k 间的辐射跃迁，则吸收或发射的频率 ω_{ik} 满足

$$\hbar\omega_{ik} = |E_i(R) - E_k(R)| \quad (9.42)$$

频率 ω_{ik} 依赖于跃迁时刻 t 的距离 $R(t)$ 。根据弗兰克-康登原理，辐射跃迁为图 9.8 中的垂直辐射跃迁。

在原子 A 和 B 的混合气体中，相互间的距离 $R(A, B)$ 呈现无规起伏，并具有围绕某个平均值 \bar{R} 的分布， \bar{R} 依赖于压强和温度。根据式(9.42)，荧光也将显示出围绕最可几值 $\bar{\omega}_{ik}(R_m)$ 的对应的频率分布，最可几值可以偏离未被微扰原子 A 的频率 ω_0 。位移 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ik}$ 依赖于发射几率最大的距离 $R_m(A, B)$ 处两个能级 E_i 和 E_k 的位移差值的大小。根据下式

$$I(\omega) \propto \int A_{ik}(R)P_{col}(R)[E_i(R) - E_k(R)]dR \quad (9.43)$$

可以得到碰撞展宽和频率移动后的发射谱的强度线型 $I(\omega)$ ，式中 $A_{ik}(R)$ 是自发跃迁几率。因为两个碰撞粒子(AB)的电子波函数依赖于 R ，所以 $A_{ik}(R)$ 也依赖于 R 。 $P_{col}(R)$ 是每单位时间 A 与 B 间的距离在 R 到 $R + dR$ 范围内的几率。

从式(9.43)可以看到，碰撞展宽的强度线型反映势能曲线的差异

$$E_i(R) - E_k(R) = V[A(E_i), B] - V[A(E_k), B] \quad (9.44)$$

正如下面将要说明的，谱线位移起因于弹性碰撞，能量差值 $\Delta E = \hbar\Delta\omega$ 由碰撞粒子 B 的动能来补充。这意味着位移为正时($\Delta\omega > 0$)，碰撞以后的动能小于碰撞以前的动能。

除了弹性碰撞以外，还可以发生非弹性碰撞，其中原子 A 的激发能量 E_i 部分或全部转移为碰撞粒子 B 的内能或者转移为双方的平动能。因为这类碰撞减少了能级 E_i 上的受激原子的数目，从而淬灭荧光强度，所以通常称这类碰撞为淬灭碰撞。对于能级 E_i 的粒子数衰减的跃迁几率 A_i 是自发和碰撞引起几率之和。利用碰撞粒子 B 的密度 N_B 和压强 P_B 间的关系

$$P_B = N_B kT \quad (9.45)$$

根据式(7.46)，并令 $\rho_{ik} = 0$ 即可得到总的跃迁几率

$$A_i^{eff} = \sum_k A_{ik} + aP_B, \quad \text{其中 } a = \sigma_{ik}^{col} \frac{2\sqrt{2}}{(\pi\mu kT)^{1/2}} \quad (9.46)$$

这种依赖于压强的跃迁几率显然会引起相应的与压强有关的线宽 $\delta\omega$ ，它正比于碰撞粒子 B 的压强 P ，并能表示为两个阻尼项之和

$$\delta\omega = \delta\omega_n + \delta\omega_{col} = \gamma_n + \gamma_{col} = \gamma_n + aP \quad (9.47)$$

来描述。因此，通常称这碰撞引起的附加谱线展宽为压力展宽。

弹性碰撞和非弹性碰撞都能导致光谱线的展宽，弹性碰撞还会引起光谱线的移动。这两种过程都可以用阻尼谐振子经典模型来讨论。对非弹性碰撞需要考虑碰撞减小了振子振动的振幅，只要利用辐射阻尼与碰撞阻尼的和 $\gamma = \gamma_n + \gamma_{col}$ ，即可得到非弹性碰撞谱线展宽的洛伦兹线型

$$I(\omega) = \frac{I_0(\gamma_n + \gamma_{col})/2}{(\omega - \omega_0)^2 + [(\gamma_n + \gamma_{col})/2]^2}$$

对于弹性碰撞引入光谱线的位移 $\Delta\omega$ ，即可得洛伦兹线型

$$I(\omega) = \frac{I_0\gamma_{col}^{ela}/2}{(\omega - \omega_0 - \Delta\omega)^2 + (\gamma_{col}^{ela}/2)^2}$$

其中 γ_{col}^{ela} 表示弹性碰撞的阻尼因子。可将自发辐射阻尼、弹性碰撞阻尼和非弹性碰撞阻尼的贡献写在一个公式中，得到碰撞展宽的洛伦兹线型

$$I(\omega) = I_0 \frac{(\gamma_n + \gamma_{col}^{ine} + \gamma_{col}^{ela})/2}{(\omega - \omega_0 - \Delta\omega)^2 + [(\gamma_n + \gamma_{col}^{ine} + \gamma_{col}^{ela})/2]^2}$$

9.5 飞行时间展宽

在激光光谱学的许多实验中，分子与辐射场的相互作用时间短于受激能级的自发寿命，尤其对于自发寿命为毫秒范围的分子振转能级间的跃迁，平均热速度为 \bar{v} 的分子，通过直径为 d 的激光束的飞行时间 $T = d/\bar{v}$ 可以小于自发寿命几个数量级。取 $\bar{v} = 5 \times 10^4$ cm/s 和 $d = 0.1$ cm，飞行时间为 $T = 2$ μ s。对于速度为 $\bar{v} = 3 \times 10^8$ cm/s 的快离子束，通过 $d = 0.1$ cm 的激光束所需的时间已经小于 10^{-9} s，即短于大多数原子能级的自发寿命。

在这样的情形中，无多普勒的分子跃迁的线宽不再受自发跃迁几率的限制，而由通过激光束的飞行时间确定，飞行时间确定了分子与辐射场的相互作用时间，在下面将加以说明。考虑一个在时间间隔 T 内振幅恒定的无阻尼振子 $x = x_0 \cos \omega_0 t$ ，它突然停止振荡，由傅立叶变换得到它的频谱为

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^T x_0 \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt \quad (9.48)$$

对于 $(\omega - \omega_0) \ll \omega_0$ 光谱强度线型 $I(\omega) = A^*A$ 为

$$I(\omega) = C \frac{\sin^2[(\omega - \omega_0)T/2]}{(\omega - \omega_0)^2} \quad (9.49)$$

这是半宽度 $\delta\omega_T = 5.6/T$ 的 $(\sin^2 x)/x^2$ 型函数(见图 9.9).

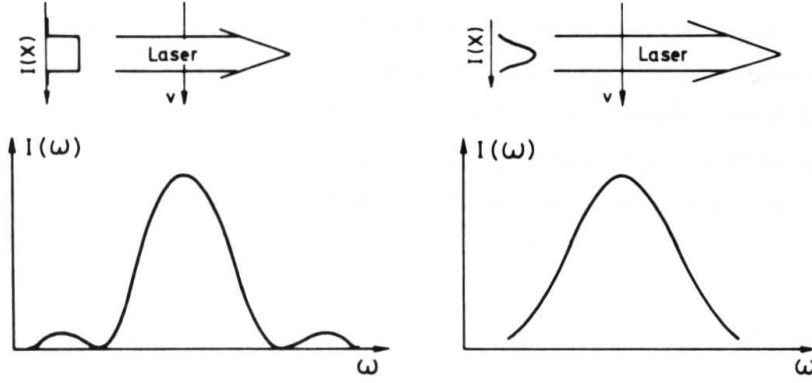


图 9.9 飞行时间展宽：横穿过激光束的原子的跃迁几率的频率分布
(a)激光束具有矩形强度分布；(b)激光束具有高斯型强度分布

上面的分析适用于横穿过具有矩形强度分布的激光束的原子，振子振幅 $x(t)$ 正比于光场振幅 $E = E_0(\mathbf{r})\cos(\omega t)$ 。如果相互作用时间 $T = d/v$ 小于阻尼时间 $T = 1/\gamma$ ，则在时间 T 内振幅可以看作常数，于是以频率为单位的半宽度为 $\delta\nu \approx v/d$ 。

基模的激光束横截面上的场分布由

$$E = E_0 \exp(-r^2/w^2) \cos(\omega t) \quad (9.50)$$

给出，式中 $2w$ 为 $E = E_0/e$ 点处光束的直径，取 $x = \alpha E$ 并将它代入式(9.48)得到高斯分布的结果

$$I(\omega) = C * \exp\{ -[(\omega - \omega_0)^2 w^2 / 2v^2] \} \quad (9.51)$$

其半宽度

$$\delta\omega_D = 2(v/w)\sqrt{2\ln 2} \approx 2.4v/w \quad (9.52)$$

有两种方法可以减小飞行时间展宽：或者增大激光束直径 w ，或者降低温度以减小分子速度 v 。这二种方法都已在实验上得以证实。

9.6 均匀和非均匀谱线展宽

当频率为 ω 的辐射引起 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁时，如果吸收和发射该辐射的几率 P_{ik} 对于样品的所有处于同一能级 E_i 的分子都相等，则我们称这跃迁的光谱线型是均匀展宽的。自然展宽就是产生均匀谱线线型的例子。在这情形中， $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁发射频率为 ω 的光的几率

$$P_{ik}(\omega) = A_{ik} g(\omega - \omega_0) \quad (9.54)$$

对于所有处于能级 E_i 上的原子都相同， $g(\omega - \omega_0)$ 是中心频率为 ω_0 的归一化洛伦兹线型。非均匀谱线展宽的典型例子是多普勒展宽，其中，一切分子发射和吸收单色辐射 $E(\omega)$ 的几率不再相等，而依赖于它们的速度。将能级 E_i 上的分子分成许多子群，让速度分量在 v_z 到 $v_z + \Delta v_z$ 的所有分子属于同一子群。如果我们选 Δv_z 为 $\delta\omega_n/k$ ，其中 $\delta\omega_n$ 是自然线宽度，则我们可以认为频率间隔 $\delta\omega_n$ 在比它大得多的非均匀多普勒线宽内是均匀地展宽的。那就是说在这个子群中的一切分子能够吸收或发射波矢为 \mathbf{k} 和频率为 $\omega = \omega_0 + v_z |\mathbf{k}|$ 的辐射(见图 9.6)，因为在运动分子的坐标系中，这个频率是在 ω_0 附近并在自然线宽 $\delta\omega_n$ 之内。

碰撞展宽若不考虑碰撞导致分子的速度变化，则属于洛伦兹线型的均匀展宽。如果考

考虑碰撞产生的分子速度的变化，将使这部分分子由一个速度子群转向另外的速度子群，而造成它们的发射（吸收）频率的移动。这是一种分子运动状态改变引起的多普勒效应的频移（它不同于位相干扰的弹性碰撞引起的频移，因这时发光分子的速度并不发生改变）。

9.7 饱和展宽

在讲述非线性吸收的时我们已经看到，足够强的辐射场能够由受激吸收和发射显著地改变原子系统的粒子数密度 N_1 和 N_2 ，粒子数密度的饱和也能引起附加的谱线展宽，这种部分饱和的跃迁的光谱线型对于均匀展宽谱线和非均匀展宽谱线是不相同的。我们首先讨论均匀展宽的情形。

9.7.1 均匀饱和

在稳定的二能级系统中，没有辐射场时的粒子数差是 $\Delta N_0 = N_{10} - N_{20}$ ，有辐射场时，由于与场的相互作用引起的受激发射和吸收过程，使粒子数差减少到[见式(7.53)]

$$\Delta N = \Delta N_0 / (1 + S) \quad (9.55)$$

ΔN 的减少依赖于饱和参量 $S = B_{12}\rho / R$ ，它是感生跃迁几率 $B_{12}\rho$ 与能级 1 和能级 2 的弛豫速率平均值 R 之比。单位体积吸收的辐射功率是

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \hbar\omega B_{12}\rho\Delta N = \frac{\hbar\omega B_{12}\rho\Delta N_0}{1 + S} = \frac{\hbar\omega R\Delta N_0}{1 + 1/S} \quad (9.56)$$

因为均匀展宽的吸收线型 $\alpha(\omega)$ 是洛伦兹型的，所以频率为 ω 的单色光的受激吸收几率遵循洛伦兹谱线线型 $B_{12}\rho(\omega)g(\omega - \omega_0)$ ，因此，我们可以对 $E_1 \rightarrow E_2$ 跃迁引入和频率有关的饱和参量

$$S_\omega = (B_{12}\rho(\omega) / R)g(\omega - \omega_0), \quad \text{且} \quad S = \int S_\omega d\omega \quad (9.57)$$

这里我们假设在谱线线型的频率范围内平均弛豫速率 $R = \gamma_1 + \gamma_2 = \gamma$ 与频率 ω 无关。根据归一化洛伦兹线型 $g(\omega - \omega_0)$ 的定义，得到光谱的饱和参量 S_ω ，

$$S_\omega = S_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad \text{这里} \quad S_0 = 2S / (\pi\gamma) \quad (9.58)$$

将上式代入式(9.56)给出单位频率间隔 $d\omega = 1$ 吸收的辐射功率随频率的变化

$$\frac{dW_{12}(\omega)}{dt} = \frac{\hbar\omega R\Delta N_0}{1 + S_\omega^{-1}} = \frac{\hbar\omega R\Delta N_0 S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2 (1 + S_0)} = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \quad (9.59)$$

这是半宽度增为 $\gamma_s = \gamma\sqrt{1 + S_0}$ 的洛伦兹线型，或者，因为 $\delta\omega = \gamma$ ，有

$$\delta\omega_s = \delta\omega\sqrt{1 + S_0}. \quad (9.60)$$

饱和展宽的半宽度 $\delta\omega_s$ 随谱线中心 ω_0 处的饱和参量 S_0 的增加而增大，如果 ω_0 处的受激跃迁速率等于总的弛豫速率 R ，饱和参量 $S_0 = B_{12}\rho(\omega_0) / R$ 成为 1，与弱辐射场 ($\rho \rightarrow 0$) 的未饱和和线宽 $\delta\omega$ 相比，饱和使线宽增大到 $\sqrt{2}$ 倍。

因为单位体积吸收的功率 dW_{12}/dt 等于强度为 I 的入射光每单位长度的强度减小 $dI = -\alpha_s I$ ，由于 $I = c\rho$ 和 $S = B_{12}\rho / R$ ，我们可以由式(9.59)写出吸收系数 α

$$\alpha_s(\omega) = C_s \frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2}, \quad \text{其中} \quad C_s = \frac{2(\hbar\omega)\Delta N_0 B_{12}}{\pi c \gamma (1 + S_0)} \quad (9.61)$$

将它与未饱和的吸收线型

$$\alpha(\omega) = \frac{2\hbar\omega B_{12}\Delta N_0}{\pi c \gamma} \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.62)$$

相比可以看到，吸收系数 $\alpha(\omega)$ 因饱和而减小到原来的 $1/(1 + S_\omega)$ 。在谱线中心，这个因子具有最小值 $1/(1 + S_0)$ ，并随 $(\omega - \omega_0)$ 的增大而增加。因此，饱和在谱线中心最强，而当 $(\omega - \omega_0)$

→ ∞ 时它趋于零，这就是谱线变宽的原因（见图 9.11）。

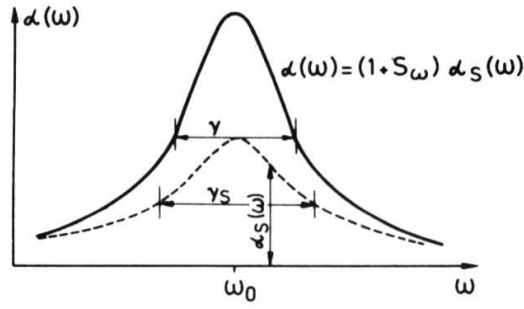


图 9.11 均匀谱线线型的饱和展宽

9.7.2 非均匀谱线线型的饱和

如果频率为 ω 和波矢为 \mathbf{k} 的单色光入射到具有热速度分布的分子样品上，则仅仅“多普勒频移”到与场共振的那些分子才能与辐射场相互作用。当吸收分子跃迁的共振频率 $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$ 具有均匀线宽度时(由自然展宽或压力展宽引起)，吸收分子的速度必须落入速度间隔 Δv 内， Δv 由

$$\omega - \mathbf{k} \cdot (\mathbf{v} \pm \Delta \mathbf{v}) = \omega_{12} \pm \delta \omega \quad (9.63)$$

确定。设波矢 \mathbf{k} 平行于 z 方向，则上式简化为

$$\omega - k \cdot (v_z \pm \Delta v_z) = \omega_{12} \pm \delta \omega \quad (9.64)$$

能级 E_1 上分子的速度分布 $n_1(v_z)dv_z$ 是麦克斯韦分布，能级 E_1 上的总粒子数是 $N_1 = \int n_1(v_z)dv_z$ 。由于饱和，在 $v_z = (\omega - \omega_{12})/k$ 附近间隔 $dv_z = \delta \omega/k$ 内吸收分子子群的粒子数密度 $n_1(v_z)dv_z$ 减少，而上能级 E_2 上的该子群的粒子数密度对应地增加，这就引起粒子数分布 $n_1(v_z)$ 上的凹陷(具内特孔)和上能态分布 $n_2(v_z)$ 上的对应的峰(见图 9.12, 9.13)。

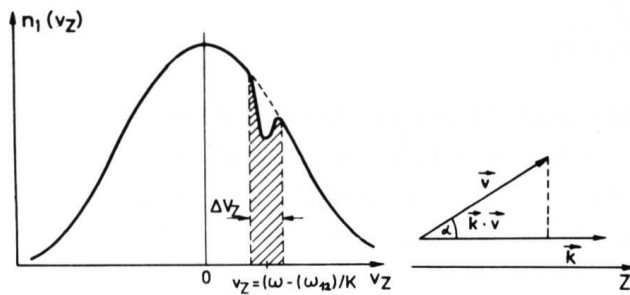


图 9.12 非均匀谱线线型中的子群引起的单色光的吸收选择

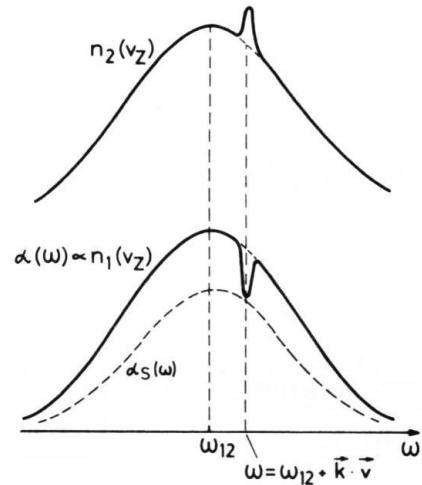


图 9.13 非均匀展宽跃迁的饱和在下能级产生具内特孔，而在上能级产生粒子数峰

因此，由吸收截面 $\sigma_{12}(\mathbf{v}, \omega)$ 表示的分子的吸收几率依赖于它的速度 \mathbf{v} ，还依赖于光波的频率 ω 和波矢 \mathbf{k} 。根据上述考虑，得到

$$\sigma_{12}(\mathbf{v}, \omega) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.65)$$

对于被速度选择饱和改变了的粒子数差 $\Delta n(\mathbf{v}) = n_1(\mathbf{v}) - n_2(\mathbf{v})$ ，利用前一节的

$\Delta n = \Delta n_0 / (1 + S_0)$ ，以及对应于式(9.58)的函数的饱和参量 $S_0(v, \omega) \propto \sigma_{12}(v, \omega)$ ，
推得

$$\Delta n(v) = \Delta n_0(v) \left[1 + \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma/2)^2} \right]^{-1} \quad (9.66)$$

上式化简得

$$\Delta n(v) = \Delta n_0(v) \left[1 - \frac{S_0(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_s/2)^2} \right] \quad (9.67)$$

按照第七章吸收系数 $\alpha(v, \omega)$ 是

$$\alpha(v, \omega) = \sigma(v, \omega) \Delta n(v) \quad (9.68)$$

$\alpha(v, \omega)$ 表示在 \mathbf{k} 方向上的给定速度分量 v 的分子对频率为 ω 的辐射的吸收，我们选 \mathbf{k} 为 z 方向。对于全部速度分布，所有分子($N_1 - N_2$)引起的总吸收系数 $\alpha(\omega)$ 由下式给出

$$\alpha(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta n(v_z) \sigma(v_z, \omega) dv_z \quad (9.69)$$

对于弱场($S = 0$ 的未饱和情况)，我们可以用代表麦克斯韦速度分布的高斯线型的 $\Delta n_0(v)$ [式(9.30)] 代替 $\Delta n(v)$ ，我们得到关于 $\alpha_0(\omega)$ 的佛克脱线型

$$\alpha_0(\omega) = \frac{\gamma^2 \sigma_0 \Delta N_0}{4\sqrt{\pi} v_p} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.70)$$

对于导致饱和的强场由式(9.69)，(9.66)和(9.65)得

$$\alpha_s(\omega) = \frac{\gamma^2 \sigma_0 \Delta N_0}{4\sqrt{\pi} v_p} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \quad (9.71)$$

饱和吸收线型与未饱和线型式(9.70)相似，差别仅在于被积函数分母中的 γ 由 $\gamma_s = \gamma(1 + S_0)^{1/2}$ 代替。当 $\gamma_s \ll \Delta\omega_D$ 时，对该积分求值，得到

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) / \sqrt{1 + S_0} \quad (9.72)$$

其中

$$\alpha_0(\omega) = \alpha_0(\omega_0) \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{0.36 \Delta\omega_D^2} \right] \quad (9.73)$$

式中 $\Delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2}(\omega_0 v_p) / c$ 是多普勒线宽，因此，被饱和的多普勒展宽谱线线型成为

$$\alpha_s(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega_0)}{\sqrt{1 + S_0}} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{0.36 \Delta\omega_D^2} \right] \quad (9.74)$$

从上式得到以下值得注意的事实：虽然频率为 ω 的单色光在多普勒展宽粒子数分布 $n_1(v)$ 上烧出中心在 $\omega = \omega_0 - kv_z$ 的窄的具内特孔，但是只靠调谐饱和光频率 ω 通过多普勒展宽吸收线型是无法探测到这个孔的。 $\alpha_s(\omega)$ 表示没有任何孔的佛克脱线型。显然，这个现象的原因是：在入射光的任何频率 ω 上，均烧出具内特孔，而使入射光吸收减少到 $\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) f(\omega - \omega_0 - kv)$ 。在高斯谱线线型上，因子 $f(\omega - \omega_0 - kv)$ 变化缓慢，在线中心具有最小值 $f(0) = (1 + S_0)^{-1/2}$ [见图(9.13)]。因此，当调谐单色光通过非均匀谱线线型时，饱和以类似于均匀展宽时的方式出现。

除了饱和光波外再用第二个光波，它能够探测到由饱和光烧出的具内特孔。假设探测光足够弱，以致可以忽略它引起的饱和。饱和光具有给定频率 ω_s ，于是对于探测光的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 是

$$\alpha(\omega, \omega_s) = \int \sigma_{12}(v, \omega) \Delta n(v, \omega_s) dv \quad (9.75)$$

根据式(9.67)和式(9.68)，得

$$\alpha(\omega, \omega_s) = \frac{\gamma^2 \sigma_0 \Delta N_0}{4\sqrt{\pi} v_P} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - \frac{S_0}{(\omega_s - \omega_0 - k_s v_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right] \cdot \frac{e^{-(v_z/v_P)^2} dv_z}{(\omega - \omega_0 - k_P v_z)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.76)$$

这是具有中心在 $\omega = \omega_s$ 的具内特孔的佛克脱线型(见图 9.14)，该孔的半宽度 $\delta\omega_s$ 由饱和均匀线宽 $\gamma_s = \gamma\sqrt{1+S_0}$ 确定。

如果吸收分子处于频率为 ω 的单色驻波场中，该驻波场可由两个反向传播的行波组成，即

$$A\cos(\omega t - kz) + A\cos(\omega t + kz) = 2A\cos(kz)\cos(\omega t) \quad (9.77)$$

由于饱和两个光波在粒子数分布 $n_1(v_z)$ 上烧出具内特孔，因为两个波的多普勒频移反向，这两个孔对称地分布在 $v_z = 0$ 左右 $v_z = \pm(\omega_{12} - \omega)/k$ 处(如图 9.15)。如果激光频率 ω 在多普勒线宽范围内可调谐，则两个孔在 $\omega = \omega_{12}$ ($v_z = 0$) 处重合。在 $\omega = \omega_{12}$ 处，饱和光的强度 $I = I_1 + I_2$ 是强度 I_1 或 I_2 的两倍，因此具内特孔在 ω_{12} 处比 $\omega \neq \omega_{12}$ 时分开的孔要深一些。这意味着驻波的总吸收在线中心 ω_{12} 处有一个凹陷，它以在理论上曾描述过这现象的 W.兰姆的名字命名，而称为“兰姆凹陷”。如果我们取 $\omega_s = \omega$ 和 $k_s = k^+ + k^- = 0$ ，则由式(9.76)立即可以得到驻波场情形下的吸收系数 $\alpha(\omega)$ ，兰姆凹陷的宽度由均匀展宽 γ_s 确定，由饱和参量 S_0 表示的饱和场的强度确定它的深度。对于均匀谱线线型，因为整个谱线线型均匀地饱和(见图 9.15)，所以不会出现兰姆凹陷。

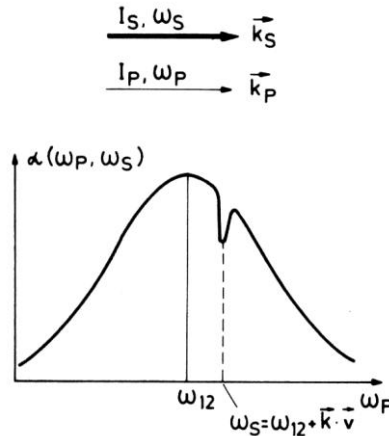


图 9.14 被频率为 ω_s 的单色光抽运饱和的、并由调谐通过谱线线型的弱探测光探测到的非均匀谱线吸收线型。

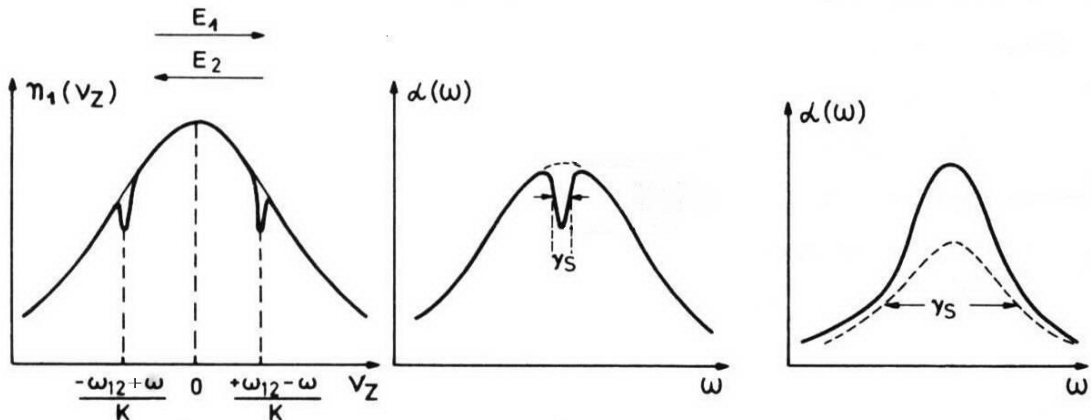


图 9.15 单色驻波造成的饱和。(a) $\omega \neq \omega_0$ 时的粒子数分布 $n(v_z)$ ；(b) 当驻波频率 ω 调谐通过谱线线型时，得到的非均匀展宽谱线的吸收系数 $\alpha(\omega)$ ；(c) 均匀吸收线型的饱和。

9.8 液体和固体中的光谱线型

许多种不同类型的激光器用液体或固体作为放大介质。因为这些激光器的光谱特性在激光光谱学应用中起着重要的作用，所以我们简要阐述在液体和固体中光跃迁的光谱线宽。由于它们比气相的密度大，使原子或分子 A 与它周围粒子 B_j 间的平均相对距离 $R(A, B_j)$ 非常小(典型的仅为几个埃)， A 与相邻粒子 B 间的相互作用相应地就比较大。

一般说来，在液体或固体中这些用于激光作用的原子或分子被稀释到较小浓度，这样的例子有染料激光器，染料分子以 $10^{-4} - 10^{-3}$ mol/liter 的浓度溶解于有机溶剂之中。还有红宝石激光器，在该激光器中产生激光的 Cr^{3+} 离子在 Al_2O_3 中的浓度是 10^{-3} 量级。被光泵浦的激光分子 A^* 与它们周围介质分子 B 相互作用时， A^* 受激能级造成的展宽依赖于一切邻近分子 B_j 在 A 位置上产生的总电场，还依赖于 A^* 的偶极矩或极化率。 $A^*(E_i) \rightarrow A^*(E_k)$ 跃迁的线宽 $\Delta\omega_k$ 由能级位移的差值 $(\delta E_i - \delta E_k)$ 确定。

在液体中距离 $R_j(A^*, B_j)$ 呈现无规起伏，这类似于高压气体中的情形，因此线宽 $\Delta\omega_k$ 由相互间距离 $R_j(A^*, B_j)$ 的几率分布 $P(R_j)$ 和能级 E_i, E_k 寿命期间弹性碰撞在 A^* 上引起的相位微扰间的相互关系确定。

A^* 与液体介质分子 B 间的非弹性碰撞，可以导致从光泵布居的能级 E_i 至下能级 E_n 的无辐射跃迁，这些无辐射跃迁缩短了 E_i 的寿命并造成碰撞谱线展宽。在液体中相继的非弹性碰撞间的平均时间是 $10^{-11} - 10^{-13}$ s 量级，因此光谱线 $E_i \rightarrow E_k$ 以均匀展宽线型极大地被展宽。当谱线展宽大于不同光谱线间距时，产生宽的连续谱。由电子跃迁内的许多紧靠的振转谱线组成的分子光谱中，因为在液体密度条件下的展宽总是远大于这些振转谱线的间距，所以不可避免地会出现上述的连续谱。

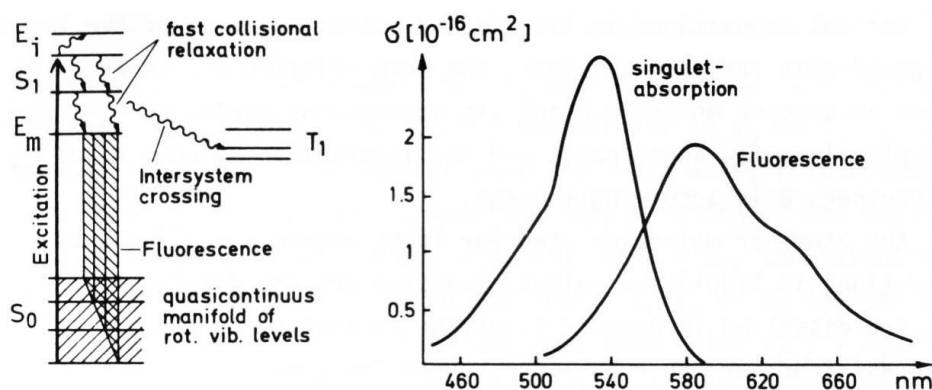


图 9.16 (a)辐射和无辐射跃迁的能级示意图；(b)溶于乙醇的若丹明 6G 的吸收和发射谱。

在有机溶剂中的光学染料的光谱就是这种连续吸收和发射谱线线型的例子，正如图示的若丹明 6G 能级示意图和光谱。光抽运能级 E_i 通过碰撞淬灭无辐射跃迁到受激电子态的最低振动能级 E_m ，因此，荧光从 E_m 而不是 E_i 开始，并终止于电子基态的各种振动能级上[见图 9.16(a)]，所以，与吸收光谱相比发射光谱移向长波段[见图 9.16(b)]。

在晶体中受激原子 A^* 所在位置 R 处的电场 $E(R)$ 具有对称性，并依赖于基质晶格的对称性。晶格原子振动的振幅依赖于温度 T ，电场将随时间变化，而时间平均 $\langle E(T, t, R) \rangle$ 依赖于温度和晶体结构。由于振荡周期比 $A^*(E_i)$ 的平均寿命短，所以这些振动引起 A 原子的发射或吸收谱的均匀展宽。如果一切原子处于理想晶格的完全等价的晶格点上，则一切原子的 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁的总发射或吸收也被均匀地展宽。

然而，事实上经常出现各个原子处于具有不等电场的非等价的晶格上，尤其在非晶状固体或超冷液体，如具有非规则晶格结构的玻璃。在这种情形中，来源于不同原子 A_j 的均匀展宽谱线的线中心 ω_{0j} 将具有不同频率。总的发射或吸收形成非均匀展宽谱线线型，它由许多均匀展宽子群组成。这完全类似于多普勒展宽的气体中的情形，只是在固体中的线宽可以比在气体中的大几个数量级。在钕玻璃激光器中的受激钕离子的发射就是这种非均匀谱线展宽的例子。

9.9 一个实际的分子的光谱

一个复杂的分子不但存在电子能级，还存在振动和转动能级，光谱结构非常复杂。如图 9.17 是苯分子(C_6H_6)的光谱，(a)是早期测试的光谱，显示了苯分子的电子激发态的振动结构。在应用了可调谐的染料激光光源之后，光谱分辨率达到了多普勒展宽的极限，约 0.06cm^{-1} ，得到图 9.17(b)所示的光谱，原本光滑的谱峰上出现了许多“毛刺”，这些“毛刺”实际上是光谱的转动结构。转动能级间隔比振动能级间隔要小很多，因此转动结构是叠加在振动结构之上的。激光光谱技术的发展实现了亚多普勒的分辨率，图 9.17(c)就是苯分子的亚多普勒分辨光谱，它是图 9.17(b)中光谱起始点处的很小一段，可以看出就这一小段却包含了异常复杂的光谱信息。

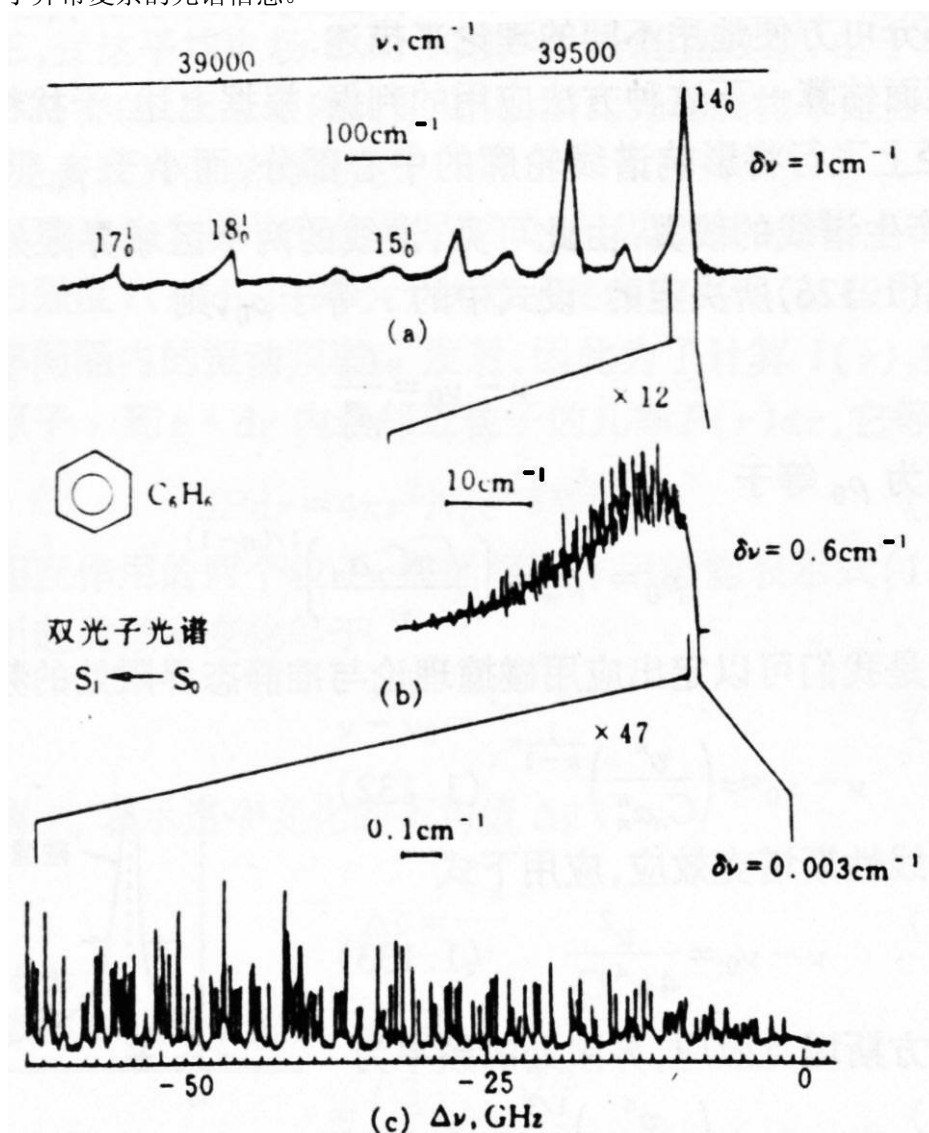


图 9.17 苯分子的高分辨率光谱