

第十一章 高分辨激光光谱

从 20 世纪初开始, 原子光谱的研究就一直是人们认识物质的重要手段。近代激光器的发明主要是改进了光谱技术和创造了许多新的研究方法, 可以研究原子光谱中一些传统光谱技术无法观测的精细结构和超精细结构。

在第十章所讨论的各种方法中, 尽管谱线很窄、但其分辨率仍受样品分子的多普勒效应的限制。在这一节中, 我们提出若干光谱技术可以克服这种限制而达到自然线宽范围。这些技术现在已经在实验和理论上都被证明是有效的。从而能使我们获得更多、更详尽的有关物质结构及物质和电磁场相互作用的知识。

在第八章中, 对于光谱的各种展宽因素和物理机制已作过详尽的讨论, 为了本节使用方便我们将其归总于表 11.1 中。

表 11.1 气体展宽线型

型式	原理	半宽区间
多普勒展宽	热运动分子的多普勒效应	$10^8 - 10^{10}$ Hz
自然线宽	受激态的自发衰变	原子: $10^5 - 10^7$ Hz 分子: $10 - 10^3$ Hz
碰撞展宽	粒子间相互碰撞	$3 \times 10^3 - 3 \times 10^4$ Hz (1 Torr 压力下)
器壁碰撞展宽	粒子同器壁间碰撞	$10^3 - 10^4$ Hz
飞行时间展宽	粒子穿过光束的跃迁	$10^3 - 10^4$ Hz
饱和展宽	强光引起的高速率跃迁	$10^4 - 10^5$ Hz (对于 1 mW/cm^2 强度)

从表 11.1 可以看出, 分子热运动的多普勒效应所引起的谱线展宽 ($v_0 v_0/c \sim 10^8 - 10^{10}$ Hz) 是光谱分辨力提高的主要障碍。各种消多普勒展宽方法也已被利用, 这些方法有准直分子束正交入射技术, 偏振光谱方法和饱和吸收光谱方法等。

11.1 准直分子束光谱学

假设分子从充以压强为 p 的气体或蒸气的炉的小孔 A 扩散进入真空容器, 孔 A 后的分子密度和真空容器的背景压强都足够低, 确保注入分子有大的平均自由程, 以致能够忽略碰撞。在与对称轴(我们选为 z 轴)成 θ 方向周围的角锥 $\theta + d\theta$ 内行进的分子数 $N(\theta)$ 正比于 $\cos\theta$ 。在离点源 A 距离 d 处的宽度为 b 的狭缝 B 选出 $\theta = 0$ 周围的小的角度间隔 $-\varepsilon \leq \theta \leq \varepsilon$ (见图 11.1), 狭缝 B 平行于 y 轴, 穿过狭缝 B 的分子形成对于 x 方向为准直的、在 z 方向上的分子束。准直比规定为(见图 11.1b)

$$\frac{v_x}{v_z} = \tan \varepsilon = \frac{b}{2d} \quad (11.1)$$

如果点源直径小于狭缝宽度 b , 并且 $b \ll d$ (这意味着 $\varepsilon \ll 1$), 则因为对于 $\theta \ll 1$, $\cos\theta \approx 1$, 所以狭缝 B 后的通量密度在束截面上近似为常数, 这时的分子束密度轮廓示于图 11.1b.

在热平衡下以最可几速度 $v_p = (2kT/m)^{1/2}$ 流向 z 方向的分子束中, 具有在间隔 v 到 $v + dv$ 内的速度 $v = |\mathbf{v}|$ 的分子密度 $n(v)dv$ 在离源 A 距离 $r = (z^2 + x^2)^{1/2}$ 处可以描述为

$$n(v, r)dv = C \frac{\cos \theta}{r^2} N v^2 e^{-(v/v_p)^2} dv \quad (11.2)$$

式中归一化因子 $C = (4/\sqrt{\pi})v_p^{-3}$ 以使分子的总密度 N 为

$$N = \int n(v)dv \quad (11.3)$$

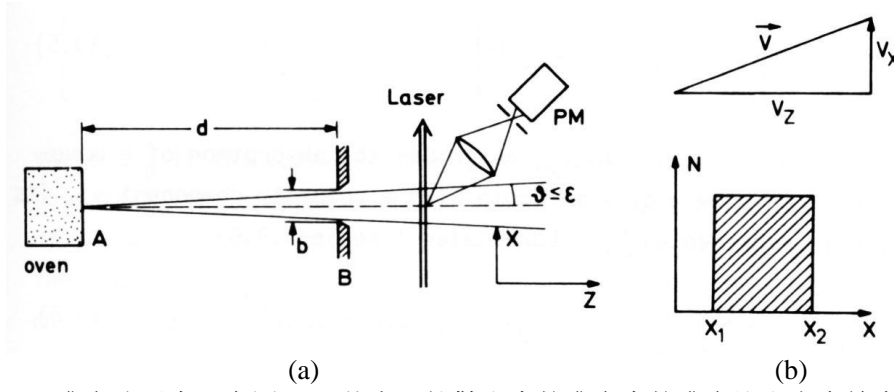


图 11.1 (a)准直分子束示意图；(b)从点源扩散出来的准直束的准直比和密度轮廓 $n(x)$ 。

1. 多普勒线宽的压缩

如果准直分子束与在 x 方向上传播的频率为 ω 的单色激光束正交，则对于每个分子的吸收几率依赖于它的速度分量 v_x ，其中心频率移至

$$\omega' = \omega_0(1 + v_x/c) \quad (11.4)$$

吸收系数为

$$\alpha(\omega) = \int \left[\int_{x_1}^{x_2} n(v_x, x) \sigma(\omega, v_x) dx \right] dv_x \quad (11.5)$$

吸收截面为洛伦兹线型

$$\sigma(\omega, v_x) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_x)^2 + (\gamma/2)^2} = \sigma_0 \cdot L(\omega - \omega', \gamma) \quad (11.6)$$

应用关系 $r^2 = z^2 + x^2$; $v_x/v = x/r$ 有 $dv_x = (x/r)dv$, $\cos\theta = z/r$ (注意, 由于 $dv > 0$, dv_x 将随 x 改变符号), 我们得到

$$n(v_x, x) dv_x = CN \frac{z}{x^3} v_x^2 e^{-(rv_x/xv_p)^2} dv_x \quad (11.7)$$

代入式(11.5), 并利用近似 $r \approx z$, 对 x 积分得

$$\alpha(\omega) = \frac{CNv_p^2}{r} \int \exp \left[- \left(\frac{v_x}{v_p \sin \varepsilon} \right)^2 \right] \sigma(\omega, v_x) dv_x \quad (11.8)$$

将上式中对速度积分转换成对频率积分得吸收线型

$$\alpha(\omega) = C' \int_0^\infty \frac{\exp[-(c/v_p \sin \varepsilon)(\omega_0 - \omega')/\omega_0]^2}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \quad (11.9)$$

这代表佛克脱线型, 也就是半宽度为 γ 的洛伦兹函数与多普勒函数的卷积. 然而, 与式(8.40)比较表明, 多普勒线宽减小为原来的 $\sin \varepsilon$, 它等于分子束的准直比. 因此, 分子束的准直将使吸收线的多普勒线宽 $\Delta\omega_D$ 减小为

$$\Delta\omega_D^* = \Delta\omega_D \sin \varepsilon \quad (11.10)$$

其中 $\Delta\omega_D = 2\omega_0(v_p/c)(\ln 2)^{1/2}$, 是在热平衡下气体中对应的多普勒线宽.

用准直分子束来减小多普勒线宽的技术, 早在激光器发明以前已用来产生具有窄的发射线的光源. 准直束中的原子通过电子碰撞被激发, 如果在垂直于原子束方向上观察, 则这些受激原子发射出来的荧光呈现出减小了的多普勒线宽. 然而, 这些原子束光源的强度非常弱, 仅当用了强的单色可调谐激光, 才使人们完满地利用了这种无多普勒光谱学的优点.

图 11.2 表示用于分子束亚多普勒光谱学的典型的实验装置. 光电倍增管 PM_1 监察作为激光波长 λ_L 函数的总荧光 $I_F(\lambda_L)$ (激发光谱), 而 PM_2 记录固定激光波长激发的色散荧光光谱, 实验中激光器稳定于分子吸收线上, 插入法布里-珀罗能够增加荧光光谱的分辨, 钨空心阴极光谱灯用作波长定标标准.

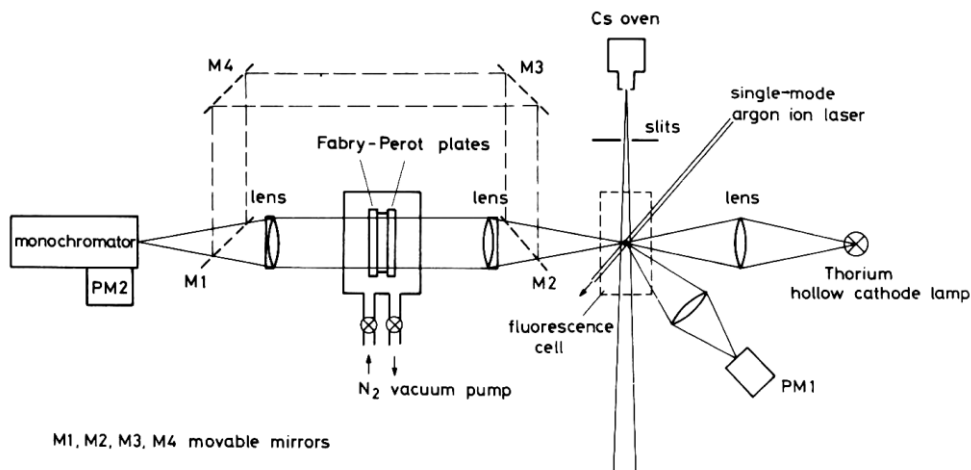


图 11.2 用于准直分子束的亚多普勒激光光谱学的典型的实验装置。

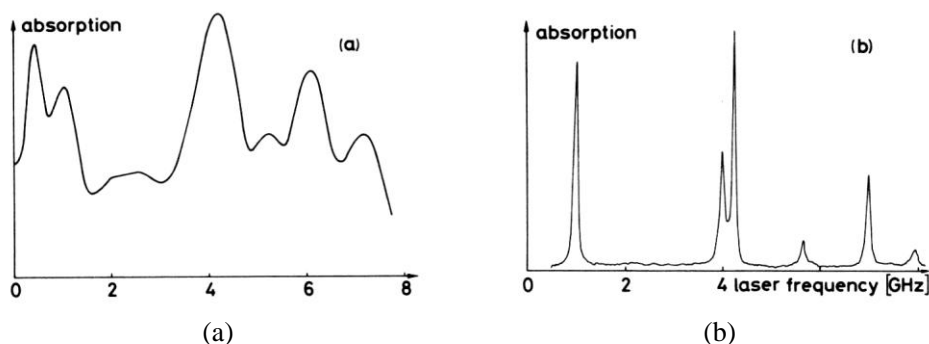


图 11.3 Cs_2 在 $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ 附近的谱线 (a) 在铯蒸汽池中, (b) 准直铯束中。

图 11.3 通过比较在铯蒸汽池和在准直铯束中获得的一部分 Cs_2 吸收光谱, 说明可以达到的光谱分辨, 两个谱都是用能够在 $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ 附近连续调谐的单模氩离子激光器取得的。吸收由作为激光波长 λ_L 函数的总荧光强度 $I_{\text{FI}}(\lambda_L)$ (激发光谱) 监测。各条线对应于 Cs_2 的两个不同电子态的振转跃迁 $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$ 。

2. 快离子束激光光谱学

在至今为止所考察的例子中, 激光束与分子束垂直地相交, 并通过几何孔径限制最大速度分量 v_x 来实现多普勒线宽的压缩。因此, 人们通常称这个横向速度分量的压缩为“几何冷却”。Kaufman 和 Wing 等独立地提出了另一方案, 在此方案中, 激光束与快离子或原子束共线行进, 纵向速度分布 $n(v_z)$ 的压缩是通过加速电压(“加速冷却”)来实现。

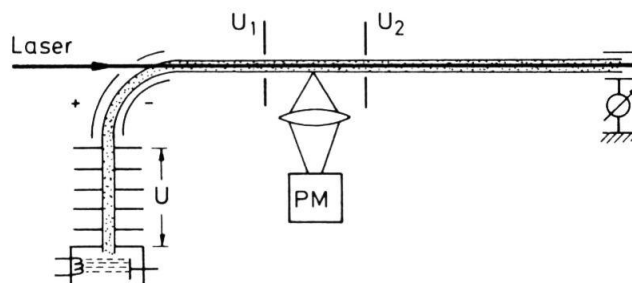


图 11.4 快离子束激光光谱学, 激光束与离子束共线。

假设两个离子以不同的热速度 $v_1(0) = 0$ 和 $v_2(0) > 0$ 从离子源(图 11.4)出发, 经过电压 U 加速后, 它们的动能是

$$E_1 = eU = \frac{m}{2} v_1^2$$

$$E_2 = \frac{m}{2} v_2^2(0) + eU = \frac{m}{2} v_2^2$$

将第二个等式减去第一个等式，得到

$$v_2^2 - v_1^2 = v_2^2(0)$$

$$\Delta v = v_2 - v_1 = v_2^2(0) / 2v$$

其中 $v = (v_1 + v_2) / 2$ 。这意味着初速度扩展 $v_2(0)$ 已减小到

$$\Delta v = v_2(0) \left(\frac{v_2^2(0)m}{8eU} \right)^{1/2} = v_2(0) \left(\frac{\Delta E_{th}}{4eU} \right)^{1/2} \quad (11.12)$$

这种速度扩展的压缩来源于能量叠加而不是速度叠加。如果能量 $eU \gg E_{th}$ ，则速度变化主要由 U 确定，而几乎不再由初速度的起伏确定。然而，这意味着加速电压必须极其稳定，以利用这“加速冷却”的优点。

由于用透镜即能收集来自几个 cm 路程长度 Δz 上的激光感生荧光，所以与垂直设置中的几个 mm 相比，这种平行设置的明显优点是两个束间的相互作用区较长。进一步的优点是可以多普勒调谐，通过调谐加速电压 U ，能方便地使离子的吸收光谱扫描通过固定的激光频率 ω 。如果

$$\omega = \omega_0 + kv_z = \omega_0 \left(1 + \sqrt{\frac{2eU}{mc^2}} \right) \quad (11.13)$$

则 ω_0 处的吸收线被多普勒调谐到与频率 ω 的激光场共振。这就使我们可以用高强度而固定频率的激光器，甚至可以将相互作用区放在激光器腔内。

在与激光束相互作用区域内的离子速度还可通过推迟势或加速势 U_1 和 U_2 来调谐(见图 11.4)，以取代调谐加速电压 U (它会影响束的准直)。

这种叠置的离子-激光束几何构形十分适宜于高分辨的高灵敏度光谱学。如果激光光离解分子离子，则能以大的效率来分析光碎片，在这种情形中，因为分子离子与激光场的相互作用时间可以长几个数量级，所以同轴设置显然比交叉束装置优越。

快离子穿越靶气体室时，电荷交换碰撞能够使它转变为中性原子，因为在大的碰撞参数下优先发生电荷交换，所以在碰撞期间的速度变化几乎可以忽略，而使中性原子仍然具有相当窄的速度分布 $n(v_z)$ 。因此，共线设置的优点能够延伸到中性原子和分子。

电荷交换碰撞可以导致中性物种的高激发态，这些激发态的粒子数通常积聚于长寿命的亚稳态上，这就开辟了进行激发态间跃迁的激光光谱学的可能性。对于大多数原子，与来自基态的跃迁对应的共振线位于紫外区域，而激发态间的跃迁一般在可见和红外范围，因此，对染料激光器的调谐范围更容易接受。

11.2 饱和和吸收光谱学

饱和光谱技术是基于单色可调谐激光的光抽运引起的非均匀展宽分子跃迁的选择饱和。在间隔 dv_z 内的速度分量为

$$v_z \pm dv_z = (\omega - \omega_0 \pm \delta\omega) / k$$

的分子在吸收态 E_i 的粒子数密度 $n_i(v_z)dv_z$ 被选择地耗尽，这是由于这些分子的多普勒频移而与激光频率 ω 共振，并从 E_i 受激到较高能级 E_k ($E_k - E_i = \hbar\omega_0$)。因此，单色激光在吸收态的粒子数布居 $n_i(v_z)$ 的多普勒分布曲线形成一个以 $(\omega_0 - \omega)/k$ 为中心的“烧孔”，称为具内特孔，同时在上能级布居 $n_k(v_z)$ 的同一速度分量 v_z 上形成峰，如图 11.5 所示。

由于这部分粒子数耗尽，使得吸收系数 $\alpha(\omega, v_z) = \Delta n(v_z) \sigma_{ik}(\omega - \omega_0 - v_z k)$ 从它的未饱和值 $\alpha_0(\omega)$ 减小到饱和值

$$\alpha_s = \alpha_0(\omega) / \sqrt{1 + S_0} \quad (11.14)$$

$\Delta n = n_i - (g_i / g_k) n_k$ 给出两个能级 E_i 和 E_k 的粒子数差, $S_0 = 2S/(\pi\gamma)$ 是线中心处的饱和参量, $S = B_{ik}\rho_{ik}(\omega)/R$ 是耗尽吸收的速率 $B_{ik}\rho_{ik}(\omega)$ 与一切被耗尽能级 E_i 再增加粒子数的弛豫过程之和 R 的比。

因为程长 dz 上吸收的强度为

$$dI(\omega) = \alpha_s(\omega) I_0(\omega) dz = \alpha_0 I_0 / \sqrt{1 + a I_0} dz \quad (11.15)$$

其中 $a = 2B_{ik}/(c\pi\gamma R)$, 它不再线性地依赖入射强度 I_0 , 所以基于饱和效应的光谱方法通常称为非线性光谱学。

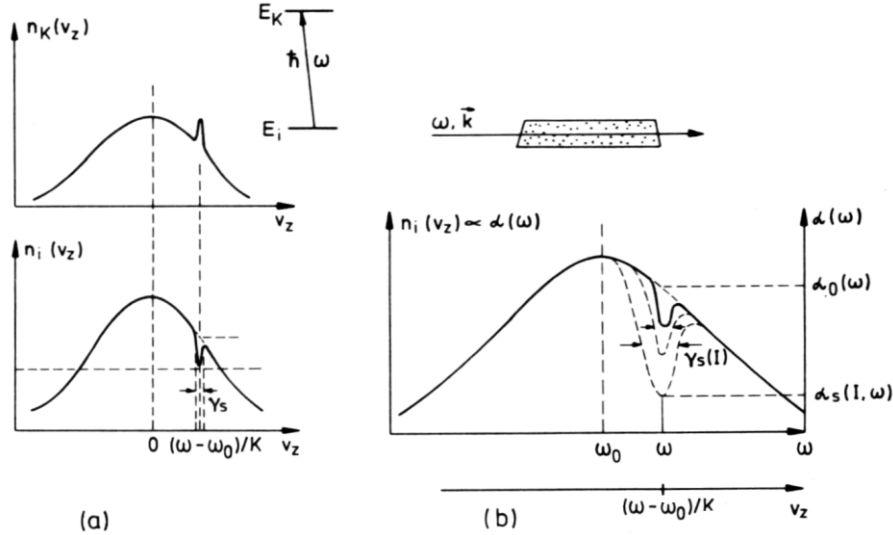


图 11.5 (a) 吸收跃迁下能级粒子数布居 $n_i(v_z)$ 中的“烧孔”, 并在上能级产生对应的峰; (b) 具内特孔宽度随饱和强度而增加。

1. 基本概念

假设在 $+z$ 方向上行进的单色激光 $E = E_0 \cos(\omega t - kz)$ 通过在热平衡下的分子气体样品, 以速度 v 运动的、在能级 E_i 上分子的吸收截面是

$$\sigma_{ik}(\omega, v_z) = (\hbar\omega/c) B_{ik} g(\omega - \omega_0 - kv_z) \quad (11.16)$$

式中函数

$$g(\omega - \omega_0 - kv_z) = \frac{\gamma_s}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \quad (11.17)$$

表示 $\hbar\omega_0 = (E_k - E_i)$ 分子跃迁的归一化均匀谱线线型。均匀线宽

$$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0} \quad (11.18)$$

其中

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_c,$$

γ_s 由自然线宽度 γ_n 、压力展宽 γ_c 和饱和展宽确定。在足够低的压强和足够小的激光功率下, 压力展宽和饱和展宽都可忽略, 只要分子与激光场的相互作用时间比自发寿命长, 飞行时间增宽也可忽略, $\gamma_s \approx \gamma_n$ 。在可见光区域, γ_n 比多普勒线宽小几个量级, 因此, γ_s 比多普勒线宽小几个量级。

因为对于 $\omega - \omega_0 = kv_z$, $g(\omega - \omega_0 - kv_z)$ 具有最大, 所以具有速度分量 $v_z = (\omega - \omega_0)/k$ 的那些分子具有最大的吸收几率。这意味着在粒子数分布 $n(v_z)$ 上将出现其中心位于 $v_z = (\omega - \omega_0)/k$ 处的孔(图 11.5), 该孔宽度为 γ_s , 其深度依赖于 $\omega = \omega_0$ 处的饱和参量 S_0 。按照式(8.67)差值 $\Delta n_0(v_z) = n_i(v_z) - (g_i / g_k) n_k(v_z)$ 减小到它的饱和值

$$\begin{aligned}
\Delta n_s(v_z) dv_z &= \Delta n_0(v_z) \left(1 - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) dv_z \\
&= C \Delta N_0 \left(1 - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z
\end{aligned} \tag{11.19}$$

式中 $v_p = (2kT/m)^{1/2}$ 和 $\Delta N_0 = \int \Delta n_0(v_z) dv_z$ 。这个 Bennet 孔的光谱宽度 γ_s 表示分子跃迁的均匀线宽，在可见区域由于 γ_s 趋于 γ_n ， γ_s 也就远小于多普勒线宽。

用一束激光照射样品时，随着激光频率的改变在不同频率处都会产生烧孔效应，使得吸收系数下降一个因子，这样就无法探知 Bennet 孔的存在。为了探测 Bennet 孔必须利用第二束光照射样品，以探测孔中粒子数耗尽。

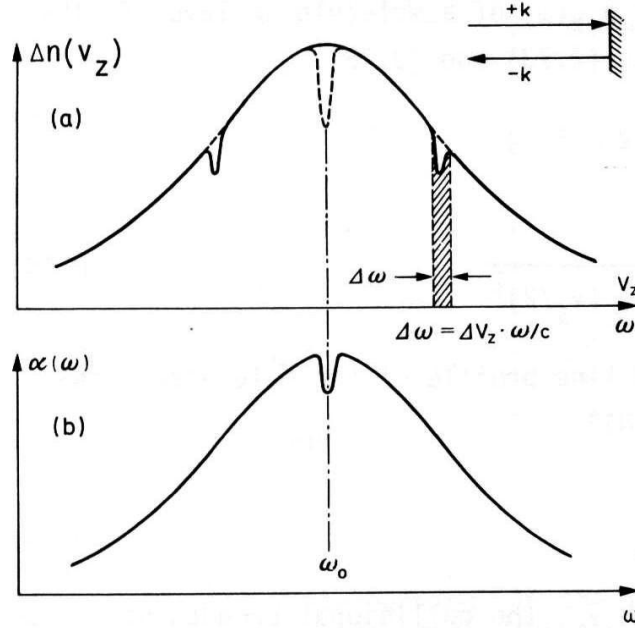


图 11.6 (a)由两束反向传播的、频率 $\omega \neq \omega_0$ 的光波在速度分布 $n_i(v_z)$ 上对称地烧出地 Bennet 孔；(b)在多普勒增宽吸收线 $\alpha(\omega)$ 中心 $\omega = \omega_0$ 处的兰姆凹陷。

在简易装置中，用全反镜将抽运光反射回样品（见图 11.6）。两束激光分别为 $E_0 \cos(\omega t - kz)$ 和 $E_0 \cos(\omega t + kz)$ ，当 $\omega \neq \omega_0$ 时，粒子数布居 $n_i(v_z)$ 在 $v_z = \pm(\omega_0 - \omega)/k$ 处烧出两个不同的孔；当 $\omega = \omega_0$ 时，这两个孔在线中心 $v_z = 0$ 处重叠（虚线）。两个反向传播的光的叠加 $E = E_0 \cos(\omega t - kz) + E_0 \cos(\omega t + kz) = 2E_0 \cos \omega t \cos kz$ 代表驻波场。此时两束激光与 $v_z = 0$ 的同一群分子相互作用，这意味着饱和参量大了一倍，对 $v_z = 0$ 的粒子数耗尽比 $v_z \neq 0$ 时的大，于是在吸收曲线 $\alpha(\omega)$ 中心 $\omega = \omega_0$ 处出现一个吸收系数减小的凹陷区，称为兰姆凹陷。

为了更定量地讨论，我们计算驻波场中吸收系数 $\alpha(\omega)$ 。利用 $\alpha(\omega) = \Delta N \sigma(\omega)$ 得到

$$\alpha_s(\omega) = \int \Delta n_s(v_z) [\sigma(\omega - \omega_0 - kv_z) + \sigma(\omega - \omega_0 + kv_z)] dv_z \tag{11.20}$$

式中在驻波场中饱和地粒子数差 $\Delta n(v_z)$ 按照式(11.19)由下式

$$\Delta n_s(v_z) = \Delta n_0(v_z) \left[1 - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0 + kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right] \tag{11.21}$$

给出。对于 $S_0 \ll 1$ 的弱场近似条件下可求解等式(11.20)。经过一些细致的运算以后，我们得到

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[1 - \frac{S_0}{2} \left(1 + \frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) \right] \quad (11.22)$$

这是修正了的多普勒线型 $\alpha_0(\omega) = CN \exp[-(\ln 2)(\omega - \omega_0)^2 / \delta\omega_D^2]$ ，它代表在中心处的凹陷，即兰姆凹陷。

兰姆凹陷的线型是半宽度为 γ_s (FWHM) 的洛伦兹型。在中心处 $\alpha_s(\omega_0)$ 减小到 $\alpha_0(\omega_0)(1 - S_0)$ ，而在远离共振位置上，它减小到 $\alpha_0(\omega)(1 - S_0/2)$ ，这是因为对于 $\omega = \omega_0$ 分子被两倍的光强饱和，对于 $|\omega - \omega_0| > \gamma$ ，两个场与不同的分子相互作用。

粒子数差 $\Delta n = n_1 - (g_1/g_2)n_2$ 的分布 $\Delta n(v_z)$ 中的兰姆凹陷不仅出现在非均匀展宽吸收线型 $\alpha(v)$ 中，在反转的情况 ($\Delta n < 0$) 中，它还可以出现在具有非均匀线宽的放大介质的增益线型 $- \alpha(\omega)$ 中。如果单模气体激光的频率在整个多普勒展宽增益线型上调谐，则输出强度在中心频率 ω_0 附近显现凹陷。激光输出中的兰姆凹陷能够用来使激光频率稳定在增益线型的中心。

2. 无多普勒饱和光谱学

多普勒增宽吸收系数 $\alpha(\omega)$ 中的窄的兰姆凹陷，可以用来分辨在多普勒极限光谱学中完全被掩盖的紧靠的吸收线。图 11.7 给出两个分子态超精细结构跃迁的例子，两个跃迁的频率差小于它们的多普勒线宽。虽然多普勒展宽谱线线型完全重叠，但是它们的兰姆凹陷却能清楚地分辨出来，这些窄共振可以通过下面将讨论的各种实验方案加以探测。

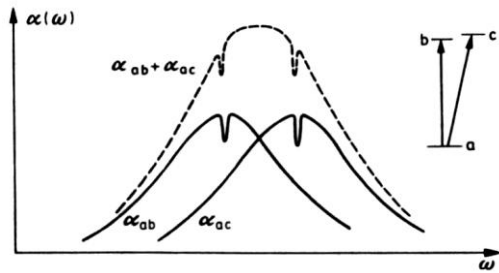


图 11.7 两个紧邻跃迁的多普勒线型重叠，而其兰姆凹陷却可分辨。

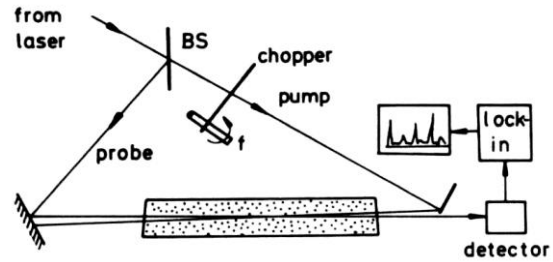


图 11.8 一种典型的饱和光谱学的实验装置

图 11.8 是一种典型的实验装置图，来自可调谐染料激光器的激光被分束镜 BS 分为一束强的抽运光和一束弱的探测光，它们反向穿过吸收样品，测量探测光随频率的透射率。为了增加信噪比，可将探测光再分成两束，一束穿过被抽运光饱和的样品区域，而另一束通过样品池中未饱和的区域，两个探测束的输出之差给出饱和信号。图 11.9 表示用线宽约为 7MHz 的窄带脉冲染料激光在氢放电中获得的原子氢 H_α 线的饱和光谱，而在多普勒极限光谱学中， H_α 线 ($2S \rightarrow 3P$) 的精细结构却被掩盖，用饱和光谱学能够达到 30MHz 的光谱分辨。强的 $2P_{3/2} - 3D_{5/2}$ 成分的绝对波长测量提供了新的里德伯常数值，其精度改进了 10 倍。

ω_1 处的 $2S_{1/2} \rightarrow 3P_{1/2}$ 和 ω_2 处的 $2S_{1/2} \rightarrow 3P_{2/3}$ 两个跃迁共用一个公共能级，在这种情形下，如果多普勒线宽 $\Delta\omega_D$ 大于 $(\omega_1 - \omega_2)$ ，则在激光频率 $\omega_C = (\omega_1 + \omega_2)/2$ 位置上观察到“交叉共振”。在频率 ω_C 处，抽运束与多普勒频移到与跃迁 1 共振的那些原子相互作用，于是，同样这些原子与反向传播的探测束在跃迁 2 上共振。这种跨接信号恰恰出现在两个耦合跃迁的平均频率处，它有助于标识具有公共能级的一些跃迁和把上能级分裂和下能级分裂分开。

通过正比于被吸收激光强度的激光感生荧光强度也能监察吸收，而不必测量探测束的衰减。在饱和非常小的情形中，难以接收到探测束衰减的变化，而多普勒展宽背景的噪声几乎可以淹没小的兰姆凹陷。Sorensen 和 Schawlow 已经证实了非常灵敏的“内调制荧光技术”，其中抽运束和探测束以两个不同的频率 f_1 和 f_2 被斩波。假设两个光束的强度是 $I_1 = I_0(1 + \cos 2\pi f_1 t)$ 和 $I_2 = I_0(1 + \cos 2\pi f_2 t)$ ，于是激光感生荧光的强度是

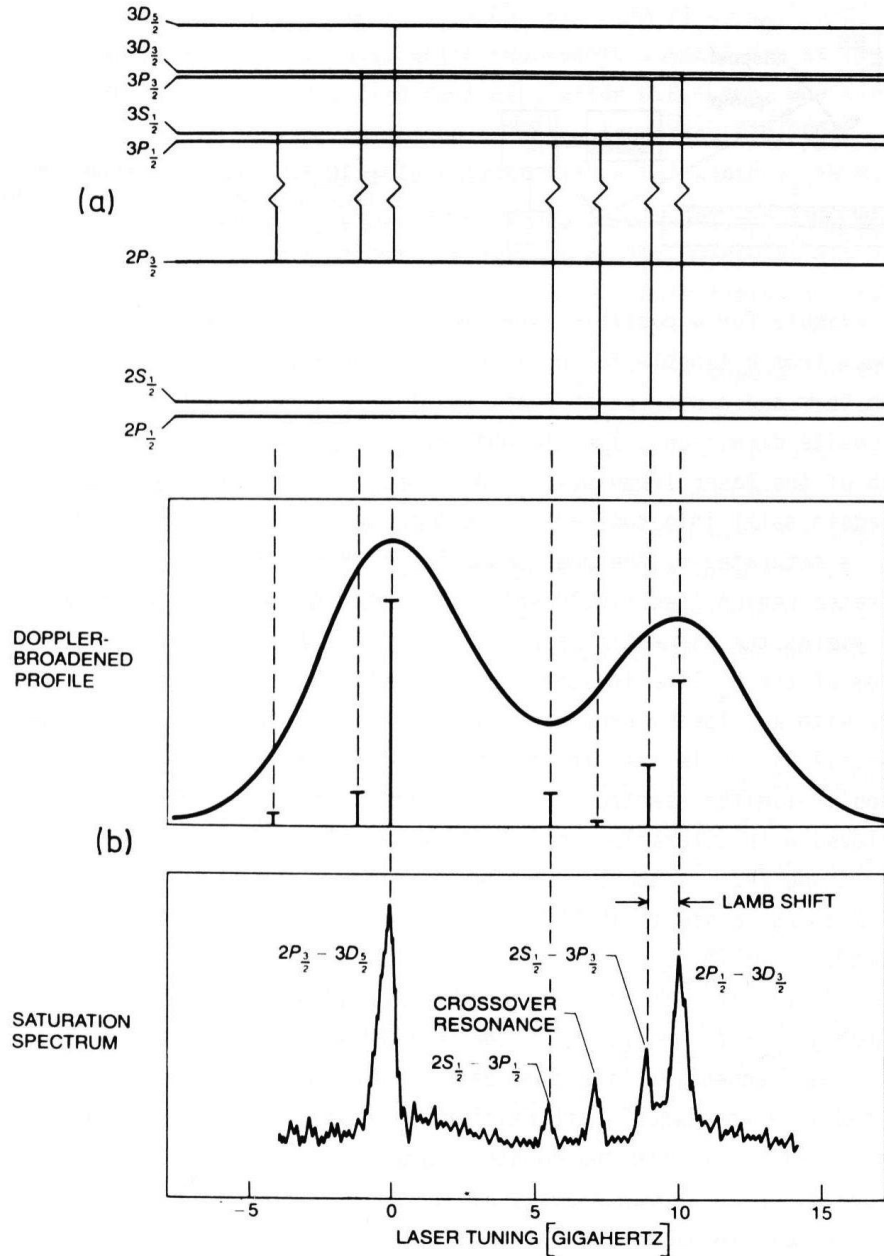


图 11.9 由氢的巴尔末 α 线的饱和光谱学测量里德堡常数。
(a)能级图；(b)氢放电中的巴尔末 α 线的多普勒线型和饱和光谱。

$$I_{Fl} = Cn_s(I_1 + I_2) \quad (11.23)$$

式中 n_s 是被饱和的吸收态的粒子数密度，常数 C 包括跃迁几率和荧光探测器的集光效率。按照式(11.21)，在吸收线中心的饱和粒子数密度是

$$n_s = n_0(1 - S_0) = n_0[1 - a(I_1 + I_2)]$$

将 n_s 的表达式代入式(11.23)得

$$I_{Fl} = C[n_0(I_1 + I_2) - an_0(I_1 + I_2)^2] \quad (11.24)$$

上式表明，荧光强度包含有分别以斩波频率 f_1 和 f_2 调制的线性项，还有调制频率分别为 $(f_1 + f_2)$ 和 $(f_1 - f_2)$ 的二次项。线性项代表通常的激光感生荧光，它具有多普勒展宽轮廓，因为二次项依赖于分子($v_z = 0$)与两个光场同时相互作用引起的粒子数密度 $n_i(v_z = 0)$ 的减少，所以它描述饱和效应。当用调谐于和频 $f_1 + f_2$ 的锁相放大器监察荧光时，抑制了线性项背景，只接收到饱和信号。这可由图 11.10 说明，图中表示碘分子 I_2 的 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi_{u0}$ 跃迁

中转动线($v'' = 1, J'' = 98$)($v' = 58, J' = 99$)的 15 个超精细成分. 两个激光束由旋转的盘斩波, 该盘具有二排不同数目的孔, 它们以 $f_1 = 600 \text{ s}^{-1}$ 和 $f_2 = 900 \text{ s}^{-1}$ 截断光束, 当探测束不调制时, 在抽运束调制的频率 f_1 上监察到图上方的光谱, 兰姆凹陷和式(11.24)中的线性项引起的多普勒展宽背景二者都显现出 f_1 频率调制, 因此同时被记录下来. 然而, 根据在和频($f_1 + f_2$)上监察到的内调制荧光光谱(下面的光谱)能够更准确地获得超精细成分的中心频率, 在这光谱中线性背景被抑制掉. 这些跃迁非常弱, 因此信噪比不是很高.

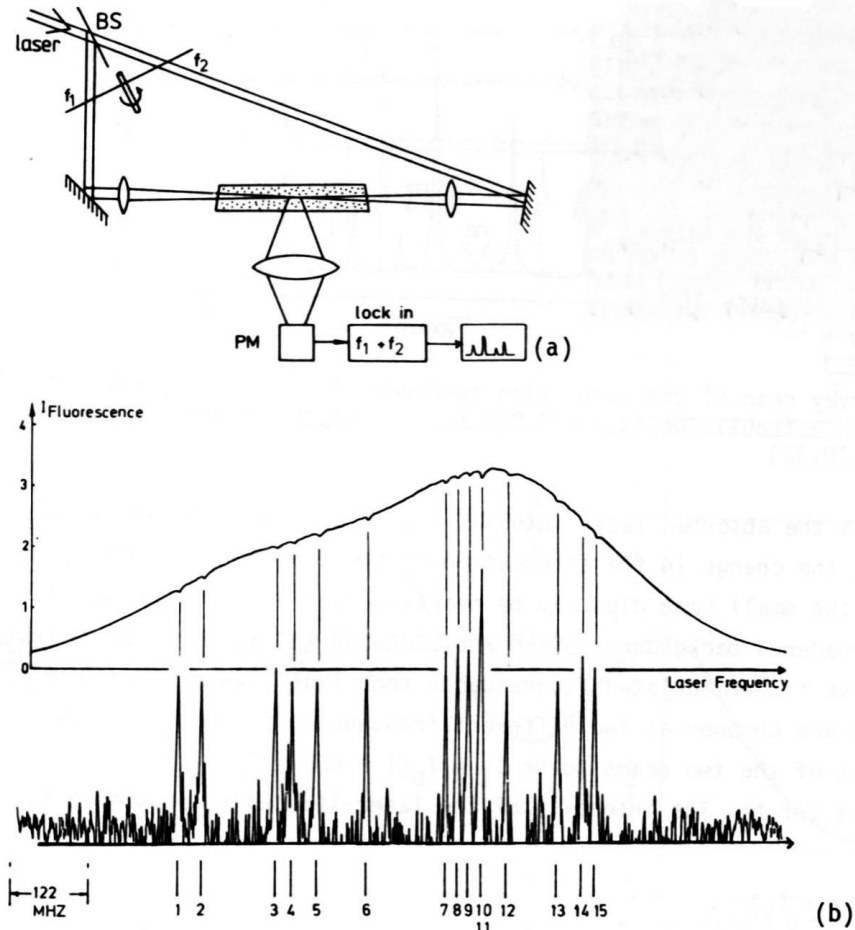


图 11.10 用内调制荧光技术的饱和光谱学。(a)实验装置；(b)以抽运束斩波频率 f_1 (上线迹) 与和频 (下线迹) 监察的 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 处 I_2 超精细光谱。

11.3 偏振光谱学

偏振光谱学的信号来源于偏振抽运光感生的折射率的变化, 这种非常灵敏的无多普勒光谱技术比常规的饱和光谱学有更多的优点。

11.3.1 基本原理

偏振光谱技术的基本概念可以用简单的方式来理解 (图 11.11)。来自单色可调谐激光器的输出光被分成强度为 I_1 的弱的探测光和强度为 I_2 的强的抽运光, 探测光通过一起偏器 P_1 、样品池和另一起偏器 P_2 后进入探测器, 两个起偏器 P_1 和 P_2 正交。如果样品对探测光的偏振没有影响, 则探测不到光信号; 若样品使探测光的偏振旋转一个小角度 θ ($\theta \ll 1$), 则探测器探测到的光强为 $E_t = E_0 \sin \theta \approx E_0 \theta$ 。

抽运光经过 $\lambda/4$ 波片后变成圆偏光, 然后反向穿过样品池, 当激光频率 ω 调谐到分子跃迁 (J'', M'') \rightarrow (J', M') 时, 处于下能级 (J'', M'') 的分子能够吸收抽运光。对于左旋圆偏光 (σ^+) 感生的跃迁 $M'' \rightarrow M'$ ($M'' \rightarrow M' = M'' + 1$), 描述 J 在光的传播方向上投影的量子数 M 的选

择定则为 $\Delta M = +1$ 。由于饱和效应，角动量 J'' 的 M'' 个子能级可能产生部分或全部耗尽，耗尽的程度依赖于抽运光强度 I_2 、吸收截面 $\sigma(J'', M'' \rightarrow J', M')$ 及可以使能级 (J'', M'') 再增加粒子数的可能的弛豫过程。而吸收截面依赖于 J'', M'', J' 和 M' 。从图 11.12 可看出，在 P 或 R 跃迁中 ($\Delta J = +1$ 或 -1)，不可能所有的 M 个子能级都被抽运。对于 P 支，下能级 $M'' = +1$ 和 $M'' = +2$ 的能级不被抽运；对于 R 支，上能级中 $M' = -2$ 和 $M' = -1$ 的能级不能增加粒子数。这意味着这种抽运过程产生不相等的饱和，导致 M 个子能级的非均匀粒子数布居，这等同于角动量矢量 \mathbf{J} 的取向的各向异性分布。

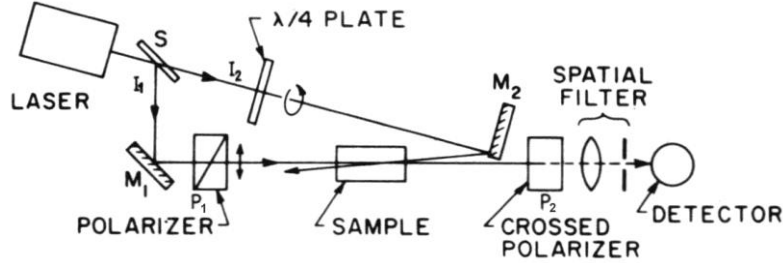


图 11.11 偏振光谱学实验装置示意图

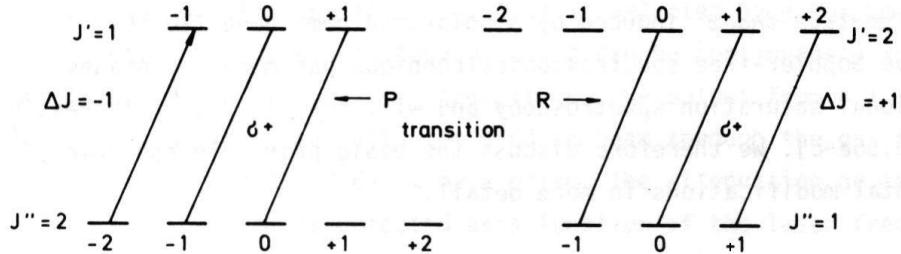


图 11.12 左旋圆偏光 σ^+ 的选择性的光抽运

这种异性分布导致双折射的产生，对于线偏振的入射光，经过样品后其偏振面将发生轻微的改变。显然，只有同泵浦光相互作用的那些分子才产生各向异性取向，这些分子的速度分量应为

$$v_z \pm \Delta v_z = (\omega - \omega_0) / k \pm \delta\omega / k$$

这里 Δv_z 由均匀展宽 $\delta\omega = \gamma$ 所决定。对于 $\omega \neq \omega_0$ 反向穿过样品的探测光与在速度间隔 $v_z \pm \Delta v_z = -(\omega - \omega_0 \pm \delta\omega) / k$ 内的另一群分子相互作用，因此探测光不会受抽运光的影响。然而，如果激光频率 ω 与分子跃迁中心频率 ω_0 在它的均匀线宽 $\delta\omega$ 内重合 (即 $\omega = \omega_0 \pm \delta\omega \rightarrow v_z = 0 \pm \Delta v_z$)，则两束光和同一群分子相作用。这时对于探测光产生双折射现象，其偏振面发生旋转，在探测器上得到无多普勒展宽的光谱信号。

11.3.2 偏振信号的谱线线型

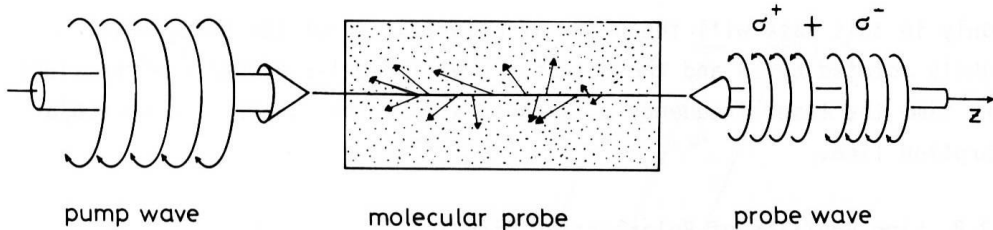


图 11.13 左旋圆偏抽运光 (σ^+) 使角动量部分排列，导致对于 σ^+ 和 σ^- 探测光的不同吸收系数的图示说明。

下面我们比较定量的方式讨论这个信号的产生。线偏振探测光 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - kz)}$ ， $\mathbf{E}_0 = \{E_{0x}, 0, 0\}$

总能够由一个右旋和一个左旋的圆偏振分量组成(图 11.13)，在通过样品时，由于左旋圆偏振抽运光引起的各向异性饱和，这两个分量经受不同的吸收系数 α^+ 和 α^- ，和不同的折射率 n^+ 和 n^- ，经过程长为 L 的样品抽运区域后，两个分量是

$$\begin{aligned} E^+ &= E_0^+ e^{i[\omega t - k^+ L + i(\alpha^+ / 2)L]}; \quad 2E_0^+ = E_{0x} + iE_{0y} \\ E^- &= E_0^- e^{i[\omega t - k^- L + i(\alpha^- / 2)L]}; \quad 2E_0^- = E_{0x} - iE_{0y} \end{aligned} \quad (11.28)$$

由于各向异性饱和引起的差 $\Delta n = n^+ - n^-$ 和 $\Delta\alpha = \alpha^+ - \alpha^-$ ，如果穿过样品池后，两个分量在 $z = L$ 处再次重叠，则得出椭圆偏振光，其主轴略微转离 x 轴，这个椭圆偏光的 y 分量是

$$\begin{aligned} E_y &= i(E_{0y} / 2) \left\{ e^{i[\omega t - k^+ L + i(\alpha^+ / 2)L]} - e^{i[\omega t - k^- L + i(\alpha^- / 2)L]} \right\} \\ &= \frac{i}{2} E_0 e^{i[\omega t - k^- L + i(\alpha^- / 2)L]} \left\{ e^{i[(k^- - k^+)L + i(\alpha^+ - \alpha^-)L/2]} - 1 \right\} \end{aligned} \quad (11.29)$$

在一切实际情形中，差 $\Delta\alpha$ 和 Δk 都很小，

$$(\alpha^+ - \alpha^-)L \ll 1 \text{ 和 } (k^+ - k^-)L \ll 1$$

以致我们可以展开第一个指数因子。如果第二个起偏器 P_2 的透射轴靠近 y 轴($\theta \ll 1$)，则我们得到透射振幅

$$E_t = E_0 [\theta + ib + (\omega L / 2c)(n^+ - n^-) - i(\alpha^+ - \alpha^-)L / 4] e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (11.30)$$

式中 $b \ll 1$ ，项 ib 计及样品池窗可能有的小的双折射，它会引入附加的椭圆性。吸收系数的差 $\Delta\alpha = \alpha^+ - \alpha^-$ 和折射率差 $\Delta n = n^+ - n^-$ 都是由于右旋和左旋圆偏振探测分量经受到 M 支能级的减少粒子数的不同程度引起。虽然每个系数 α^+ 和 α^- 本身呈现在中心具有兰姆凹陷的多普勒增宽的光谱线型，但是它们的差 $\Delta\alpha$ 恰恰展示这些兰姆凹陷间的微小差别(见图 11.14)。因此， $\Delta\alpha$ 的光谱线型是洛伦兹型

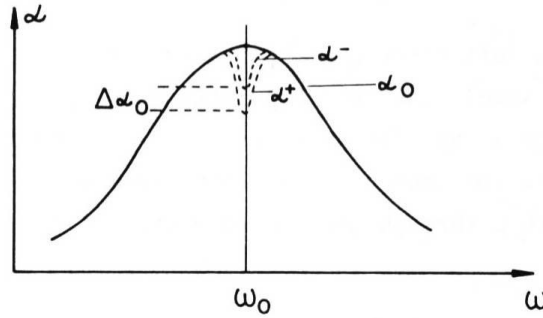


图 11.14 存在引起饱和的反向传播抽运时，对于弱探测光的吸收系数 α^+ 和 α^- 的光谱线型

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta\alpha_0}{1 + x^2} \quad (11.31)$$

其中

$$x = 2(\omega - \omega_0) / \gamma$$

式中 $\Delta\alpha_0$ 是在中心 $\omega = \omega_0$ 处的最大差值。因为吸收和色散通过克喇末-克朗尼格色散关系相联系(见第二章或式 7.18 和式 7.19)，所以，我们得到 Δn 的色散型线型

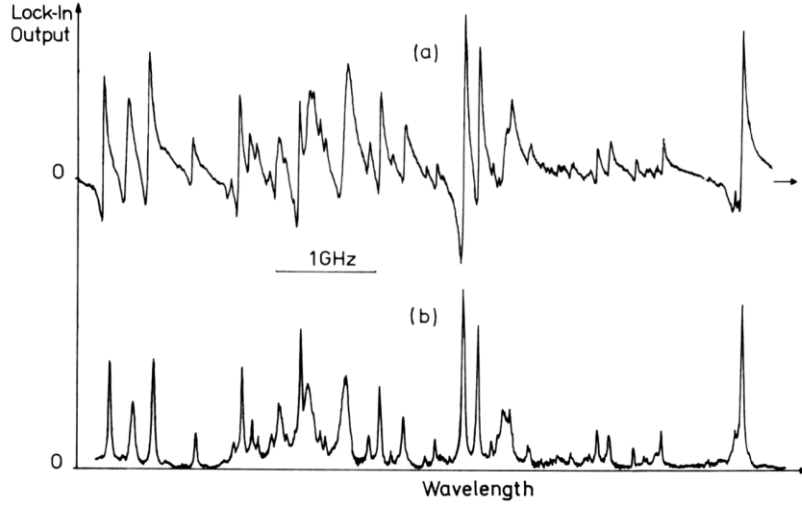
$$\Delta n = xc\Delta\alpha / 2\omega \quad (11.32)$$

透射强度是 $I_T = E_T \cdot E_T^*$ 。考虑到即使十分完美的正交起偏器也会因不完全消光而出现剩余透射 $I_0\xi$ ，其中 $\xi \ll 1$ 。根据式(11.29 - 32)，我们获得透射强度 I_T 的光谱线型

$$I_T = I_0 \left[\xi + \theta^2 + b^2 + \frac{1}{2} \theta \Delta\alpha_0 L \frac{x}{1 + x^2} - \frac{b}{2} \Delta\alpha_0 L \frac{1}{1 + x^2} + \left(\frac{\Delta\alpha_0 L}{4} \right)^2 \frac{1}{1 + x^2} \right] \quad (11.33)$$

透射强度含有恒定的背景项 $\xi + \theta^2 + b^2$ ，它来自：1) $\theta = 0$ 时正交起偏振器的有限透射 $I_0\xi$ ；2)池窗的双折射，它由项 I_0b^2 描述；3) P_2 的有限非正交角 θ 。窗的双折射能够控制，例如，稍微挤压窗以补偿主要由窗两边的1个大气压的压差引起的双折射。适当选择非正交角 θ 和窗

的双折射 b ，或者可以使第一个洛伦兹项占主导($\theta = 0$ ，而 b 较大)；或者使色散项占主导($\theta \neq 0$ ，而 b 较小)。如果选择后者， $\theta \gg \Delta\alpha_0 L$ ，则最后的洛伦兹项可以忽略，近似取得纯的色散线型，如果选择前者，则监察到纯的洛伦兹线型。



(a) Cs_2 , $\lambda = 488 \text{ nm}$. $\theta = 3'$; (b) Cs_2 , $\lambda = 488 \text{ nm}$. $\theta = 0'$;
图 11.15 用圆偏振抽运和线偏振探测，而两个起偏器具有不同的非正交角 θ 时得到的两个相同部分的 Cs_2 的偏振光谱。

图 11.15 表示当 $\theta = 0$ (下面部分) 和 $\theta = 2.5'$ ，即 $\theta = 7 \times 10^{-7}$ 弧度 (上面部分) 时记录到的部分 Cs_2 的偏振光谱的例子，在此实验中，项 $(\xi + b^2)$ 小于 10^{-6} 。

注意：信号的主要贡献来自线偏振探测光的偏振面的旋转，只是很小一部分来自吸收 $\Delta\alpha$ 的变化。因为 $\Delta n = n^+ - n^-$ 已通过色散关系由 $\Delta\alpha$ 代替，所以 $\Delta\alpha$ 出现在式 (11.33) 中，它是两个探测分量 E^+ 和 E^- 的相移之差，而不是给出信号的主要部分的稍微不同的振幅。这种方法比饱和方法更为灵敏的原因是由于正交起偏器抑制了背景。

也能用线偏振而不是圆偏振的抽运波，其偏振面相对探测光偏振面偏转 45° 。假设抽运光在 x 方向上偏振，那么探测光可由两个线偏振分量 E_x 和 E_y 组成，抽运造成的饱和会引起 $\alpha_x - \alpha_y$ 和 $n_x - n_y$ 。类似于前面的推导，在此情形中我们得到透过起偏器 P_2 的探测强度为

$$I_T = I_0 \left[\xi + \theta^2 + b^2 + \frac{1}{2} \theta \Delta\alpha_0 L \frac{1}{1+x^2} + \frac{1}{2} b \Delta\alpha_0 L \frac{x}{1+x^2} + \left(\frac{\Delta\alpha_0 L}{4} \right)^2 \frac{1}{1+x^2} \right] \quad (11.34)$$

上式表明与式 (11.33) 相比，色散项和洛伦兹项恰恰互相置换。对于 $b = 0$ (池窗没有双折射) 和 $\theta \neq 0$ (起偏器不完全正交)，我们获得纯的洛伦兹线型。

11.3.3 偏振光谱技术优越性

下面简单地综述前面讨论过的偏振光谱学的优点：

1) 它与其它亚多普勒技术共同具有高的光谱分辨的优点。限制偏振光谱分辨率的主要因素是因为抽运光和探测光之间不可能完全共线反向造成的有限夹角的剩余多普勒线宽，这种限制对应于分子束发散角加于准直分子束线性光谱学的限制。如果抽运光和探测光都不是紧聚焦的，则还能减小飞行时间展宽。

2) 其灵敏度比饱和光谱学的灵敏度大 2 - 3 个数量级，仅在十分低的样品压强下，内调制荧光技术才能超过它。

3) 对于标识复杂分子光谱，区分 P、R 和 Q 线的可能性是一个特殊的优点。

4) 偏振信号的色散线型可以使激光频率稳定于线中心，而无须任何频率调制，可以达到的大的信噪比确保其良好的频率稳定性。

5) 光学—光学双共振技术和偏振光谱技术相结合，开辟了一条详细研究被微扰的受激

分子态的途径.

11.4 无多普勒多光子光谱学

多光子光谱技术不需要进行这种速度筛选, 所有的样品分子, 无论其速度如何都对无多普勒光谱产生贡献, 因此可以得到比较强的光谱线。

11.4.1 基本原理

当静止分子处于两个光波 $E_1 = A_1 e^{i(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1)}$ 和 $E_2 = A_2 e^{i(\omega_2 t - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)}$ 中时, 如果满足两个能级 E_i 、 E_f 间的分子跃迁 $E_i \rightarrow E_f$ 的共振条件

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2) \quad (11.39)$$

则分子可以同时吸收两个光子, 即从每个波中吸收一个光子. 假设分子相对于实验室坐标以速度 \mathbf{v} 运动, 在运动分子的参考坐标中, 波矢为 \mathbf{k} 的电磁波的频率 ω 会多普勒频移到

$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (11.40)$$

现在, 共振条件(11.39)改写为

$$(E_f - E_i)/\hbar = \omega_1' + \omega_2' = \omega_1 + \omega_2 - \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \quad (11.41)$$

对于等频 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ 而反向传播的两束光波, 我们得到 $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$, 而式(11.41)表明双光子跃迁的多普勒频移是零, 这意味着一切分子在同样的和频 $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega$ 处吸收, 而与它们的速度无关.

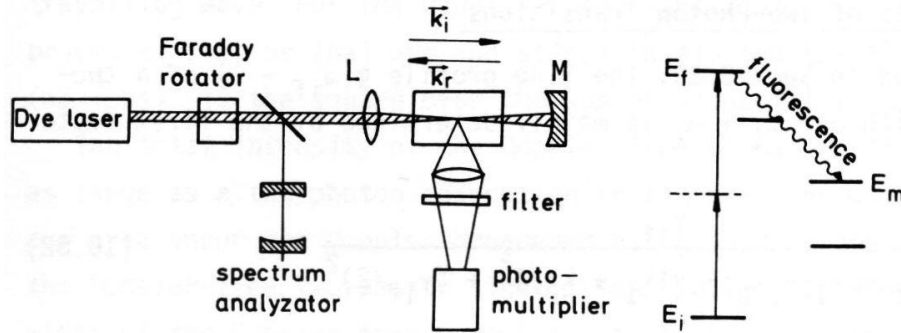


图 11.16 观察无多普勒双光子吸收的实验装置

图 11.16 是观察无多普勒双光子吸收的可能的实验装置, 染料激光经隔离器后入射到样品池, 并被球面镜反射. 双光子吸收由从终态 E_f 至初态 E_i 或至其它态 E_m 发射的荧光监察. 在下面我们将证明双光子吸收几率正比于功率密度的平方. 因此, 两个光束通过透镜 L 和球面镜 M 聚焦进入试样池.

虽然双光子跃迁的几率一般远低于单光子跃迁的几率, 但是一切在吸收态的分子都能对信号作贡献这一事实, 却可远远弥补较低的跃迁几率. 所以在适当的条件下, 信号振幅甚至可以大于饱和信号的振幅.

上述考虑也能推广到许多光子. 当运动分子同时与波矢为 \mathbf{k}_i 的几个平面波相互作用时, 总的多普勒频移是 $\mathbf{v} \cdot \sum_i \mathbf{k}_i$, 如果满足条件 $\sum_i \mathbf{k}_i = 0$, 则总频移为零.

解释这一结果的另一方法基于动量守恒. 如果分子吸收的一切光子的总动量 $\sum_i \hbar \mathbf{k}_i$ 等于零, 则在吸收时分子的速度不变. 这表明分子动能保持常数和一切光子能量全部转移为内能, 对应的等式

$$E_f - E_i = \sum_i \hbar \omega_i = \sum_i \hbar \mathbf{v} \cdot \mathbf{k}_i \quad (11.42)$$

等效于多普勒展宽消失.

由于总的光子动量是零, 没有吸收原子的反冲, 然而必须注意, 只是一级多普勒效应

被消除，而未消除二级频移。由于这个二级效应的量值是 $(E_f - E_i)(v^2 / 2c^2)$ ，在大多数情形中可以忽略。

图 11.17 表示无多普勒三光子光谱学的可能的实验装置。由分光镜和反射镜从染料激光束产生三个束，它们在交点构成相互间的 120° 夹角。

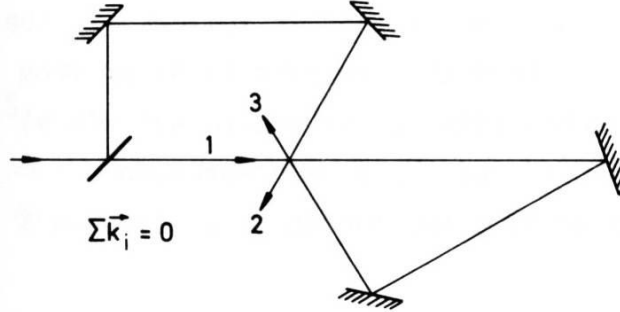


图 11.17 无多普勒三光子光谱学的可能装置

11.4.2 双光子跃迁的谱线线型

正如上一章中已讨论过的，具有 $\omega = \omega_1 + \omega_2$ 的双光子跃迁的谱线线型 $g(\omega_{if} - \omega)$ 主要由式(10.28)中的第一个因子

$$g(\omega_{if} - \omega) \propto \frac{\gamma_{if}}{[\omega_{if} - \omega_1 - \omega_2 + \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} \quad (11.43)$$

确定，线宽依赖于两个波矢 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 的相对取向。在图 11.16 的实验装置中，两个波矢或是平行($\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ ，如果两个光子来自同一束光)，或是反平行($\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ ，如果一个光子来自入射光，另一个来自反射光)。在第二种情形中，多普勒频移成为 $\mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = 0$ ，而在第一种情形中，频移最大，对一切分子速度的积分，即得出具有平行波矢的双光子跃迁的多普勒展宽谱线线型。它等于在频率 2ω 处单光子跃迁的谱线线型。

如果反射光($I, \omega, -\mathbf{k}, \mathbf{e}$)具有与入射束($I, \omega, +\mathbf{k}, \mathbf{e}$)相同的强度 I 和相同的偏振 \mathbf{e} ，则式(10.28)中第二个因子的两个分子等同，式(10.28)简化为

$$A_{if} \propto \left[\frac{4\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega)^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} + \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} + \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} \right] \cdot \left| \sum_k \frac{(\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e})}{\omega - \omega_{ik}} \right|^2 I^2 \quad (11.44)$$

这里第一项描述两个光子来自不同的光束的情形，在第二项中两个光子来自同一入射光，在第三项中两个光子来自反射光。对一切速度积分，从第一项得出洛伦兹型的无多普勒线型，而由第二、第三项，得到多普勒增宽背景。

当两束光具有相同偏振时，两个光子来自不同的光的几率恰好二倍于来自相同的光的几率，这点可按下面所述理解：当两个光子来自相同的光时，这两个光子或者来自入射光(\mathbf{a}, \mathbf{a})，或者来自反射波(\mathbf{b}, \mathbf{b})，总几率是这两个互不相关事件的总和 $(\mathbf{a}\mathbf{a})^2 + (\mathbf{b}\mathbf{b})^2$ 。因此，多普勒展宽背景的总强度是行波中双光子吸收的强度的二倍。然而，对于无多普勒信号，两个可能的过程($\mathbf{a}\mathbf{b}$)和($\mathbf{b}\mathbf{a}$)是无法区分的，并且总几率 $(\mathbf{a}\mathbf{b} + \mathbf{b}\mathbf{a})^2$ 是几率振幅求和以后的平方，这意味着贡献于无多普勒信号的分子数是贡献于多普勒信号的分子数的两倍。因此，如果无多普勒洛伦兹线型的均匀宽度是 γ ，则洛伦兹线型的峰值是背景量值的 $2\delta\omega_D / \gamma$ 倍。取 $\gamma = 10 \text{ MHz}$ 和 $\delta\omega_D = 1000 \text{ MHz}$ ，这个倍数为 200。选择正确的偏振，常常可以完全消除这个背景(见以下讨论)。因此在大多数情形中，我们可以认为式(11.44)中的第一项是主要的，并忽略其它两项。对于共振情形 $\omega_{if} = 2\omega$ ，第一项等于 1，我们得到总的双光子跃迁几率

$$A_{if} \propto \left| \sum_k \frac{(\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e})}{\omega - \omega_{ik}} \right|^2 I^2 \quad (11.45)$$

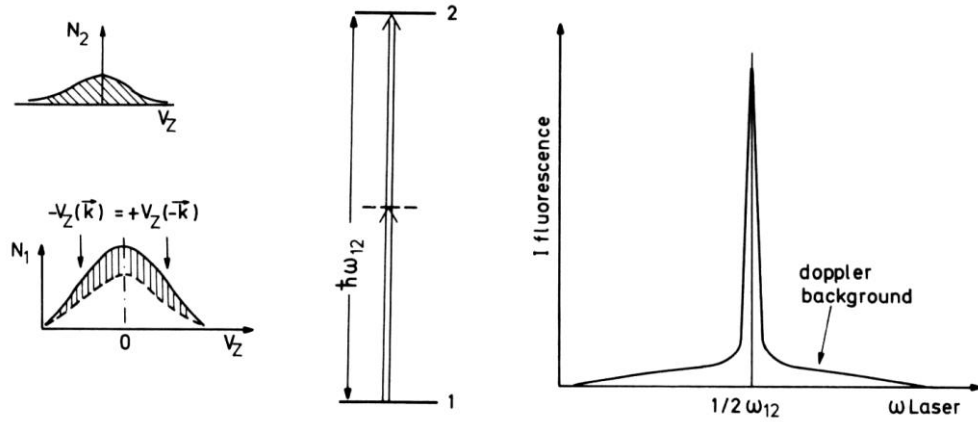


图 11.18 具有多普勒展宽背景的无多普勒双光子信号的图示说明，背景振幅被极大地夸大。

对于 $\Delta M = 0$ 的双光子跃迁，恰当选择激光偏振能够消除多普勒展宽背景。如果入射激光具有 σ^+ 圆偏振，则在图 11.16 中的 M_2 上反射的光具有 σ^- 偏振，因为来自同一束的两个光子始终感生 $\Delta M = +2$ 的跃迁，所以 $\Delta M = 0$ 的跃迁(例如 $s \rightarrow s$ 跃迁)只能由来自不同的光束的两个光子感生。

最早的无多普勒双光子吸收实验是在钠原子的 $3S \rightarrow 5S$ 和 $3S \rightarrow 4D$ 跃迁上做的，中间能级 $3P$ 上的能量损失 $\hbar(\omega - \omega_{ik})$ 很小，因此跃迁几率相当大。图 11.19 说明 $3S \rightarrow 5S$ 跃迁的超精细结构线的塞曼劈裂。

已经十分透彻地研究了不同的碱金属原子的 $S \rightarrow S$ 和 $S \rightarrow D$ 跃迁，并以高精度测量了高能 D 态的精细结构劈裂、 S 态的超精细结构劈裂、同位素移动和斯塔克劈裂。特别是双光子或三光子能够激发高位里德堡能级，例如，以优于 1×10^{-7} 的绝对精度测得直至 $n = 50$ 的铷能级。由于高能级的寿命比较长，双光子跃迁的线宽非常小，例如，对于铷的 $30^2S_{1/2}$ 能级，具有 $\sim 25 \mu s$ 的寿命和 6 kHz 的线宽，这样窄的线可以作为染料激光器的精密的参考波长。

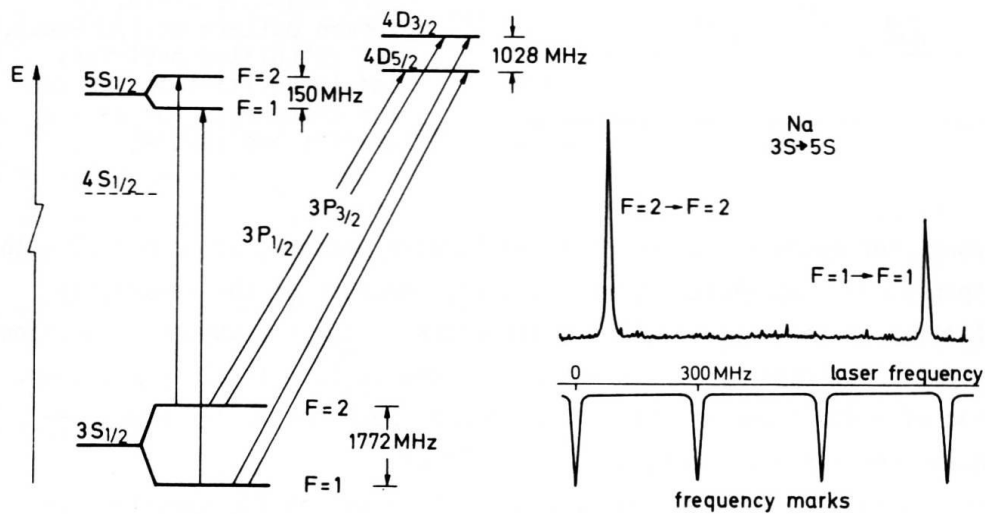


图 11.19 (a)Na 原子的能级示意图（超精细结构劈裂不按刻度）；
(b)双光子跃迁 $3S \rightarrow 5S$ 和取自 $d = 25 \text{ cm}$ 的 F.P.I. 的频率标记。

参考文献:

1. Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation, Wolfgang Demtroder 著。
2. 《激光光谱学 基本概念和仪器手段》，戴姆特瑞德 著，严光耀 等译。
3. 《激光光谱学 原理与技术》，张国威，王兆民 编著。
4. 《原子光谱学和激光光谱学》，A. 科尼 著，邱元武 等译。