

第十章 激光多普勒极限吸收 和荧光光谱学

- 10.1 高灵敏度的探测方法
- 10.2 激光光抽运
- 10.3 激光感生荧光光谱
- 10.4 激发态光谱
- 10.5 光学-光学双共振(OODR)
- 10.6 多光子光谱学

10.1 高灵敏度的探测方法

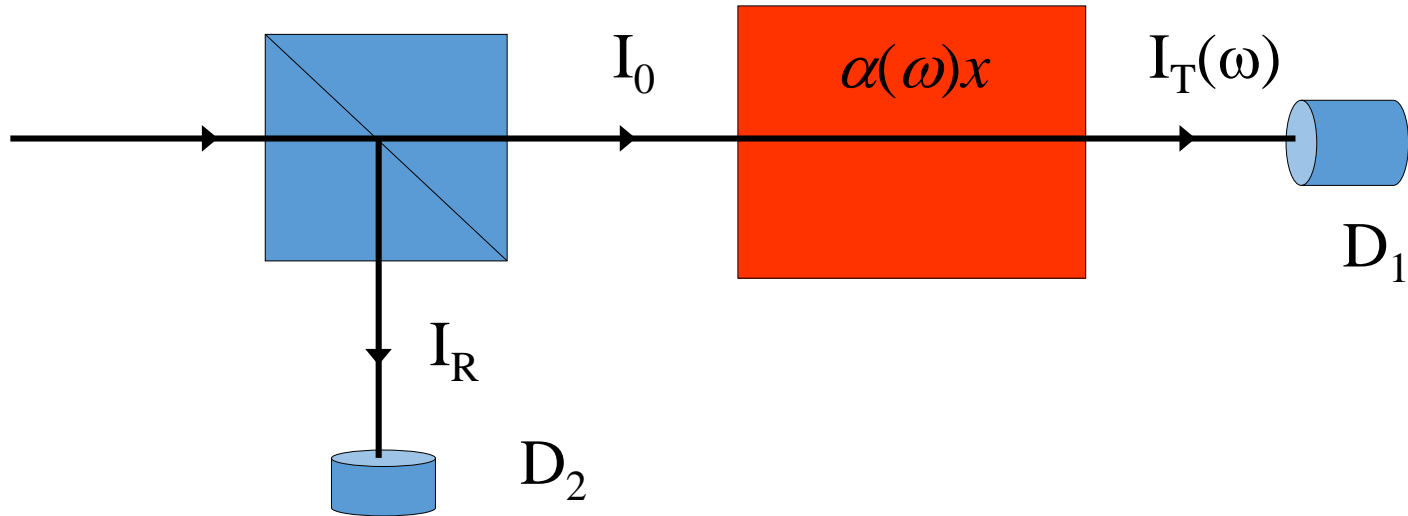
10.1.1 激发光谱

10.1.2 光声光谱学

10.1.3 电离谱

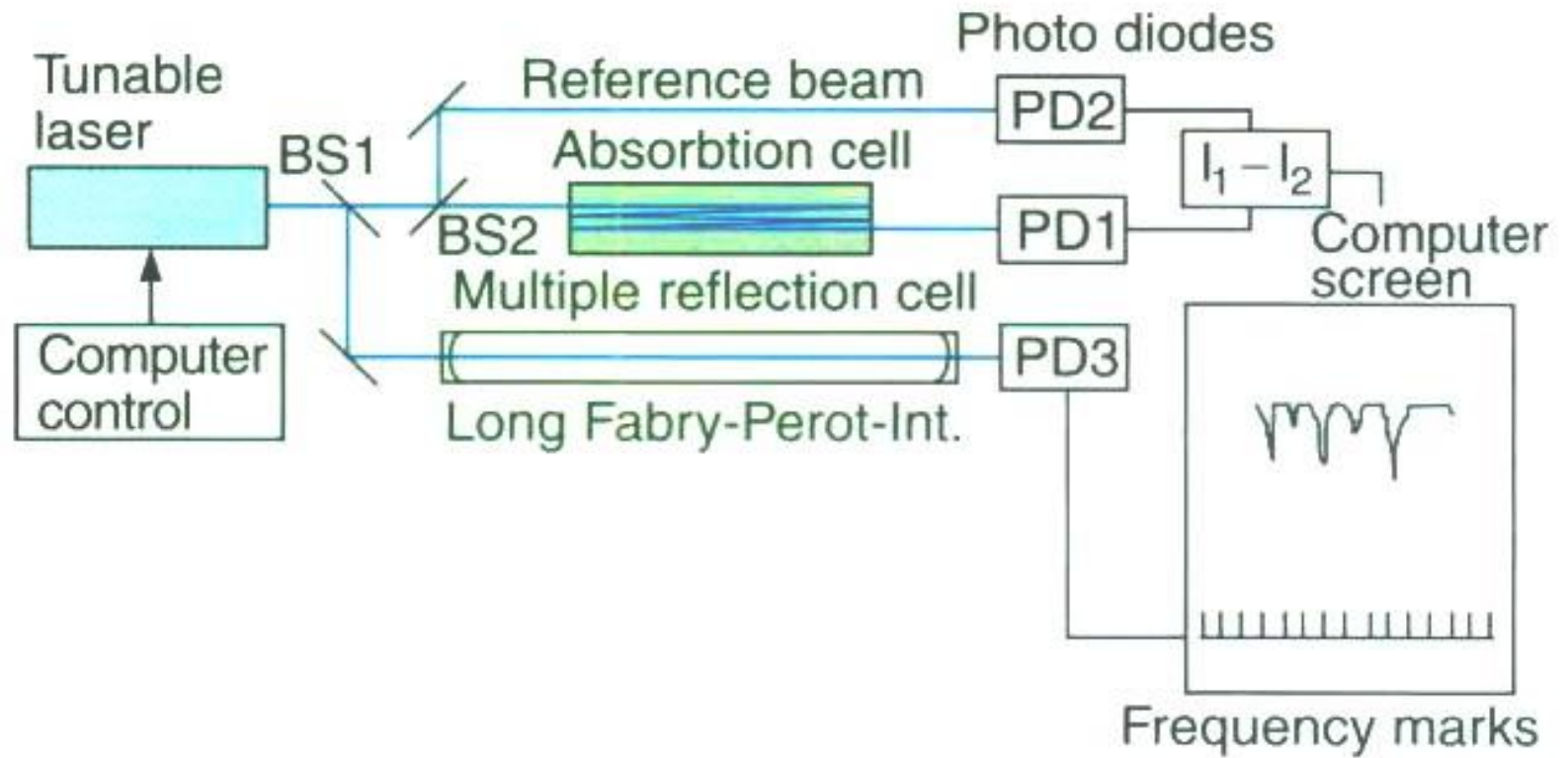
10.1.4 各种方法间的比较

利用可调谐激光测量吸收谱



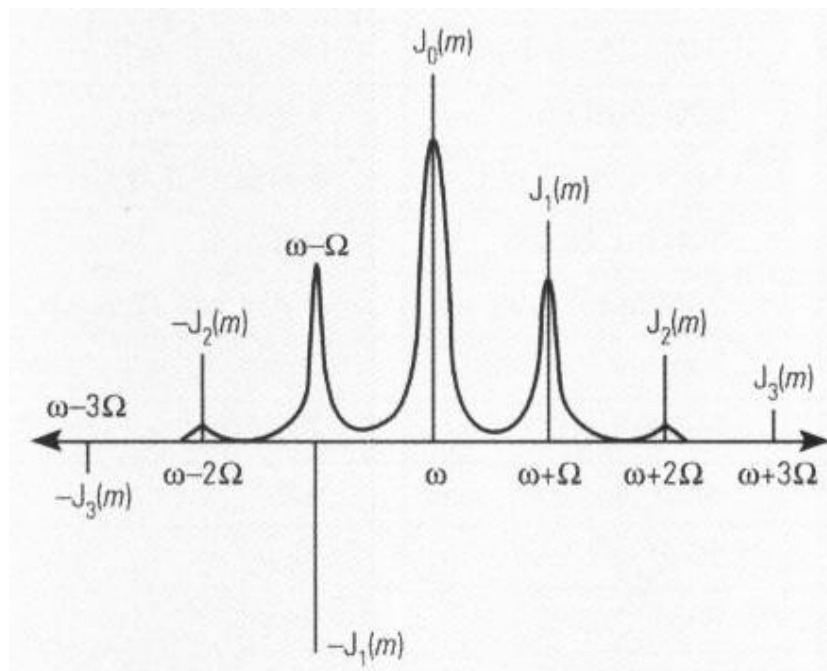
$$I_T(\omega) = I_0 \exp[-\alpha(\omega)x] \approx I_0[1 - \alpha(\omega)x]$$

$$\alpha(\omega)x = [I_R - I_T(\omega)] / I_R$$



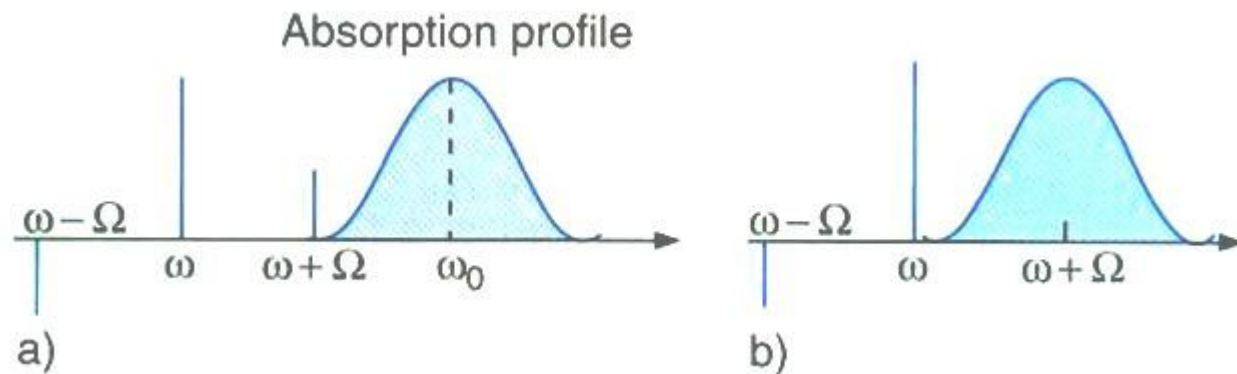
具有频率标尺的吸收谱测量系统

频率（相位）调制光谱 (FM or PM spectroscopy)

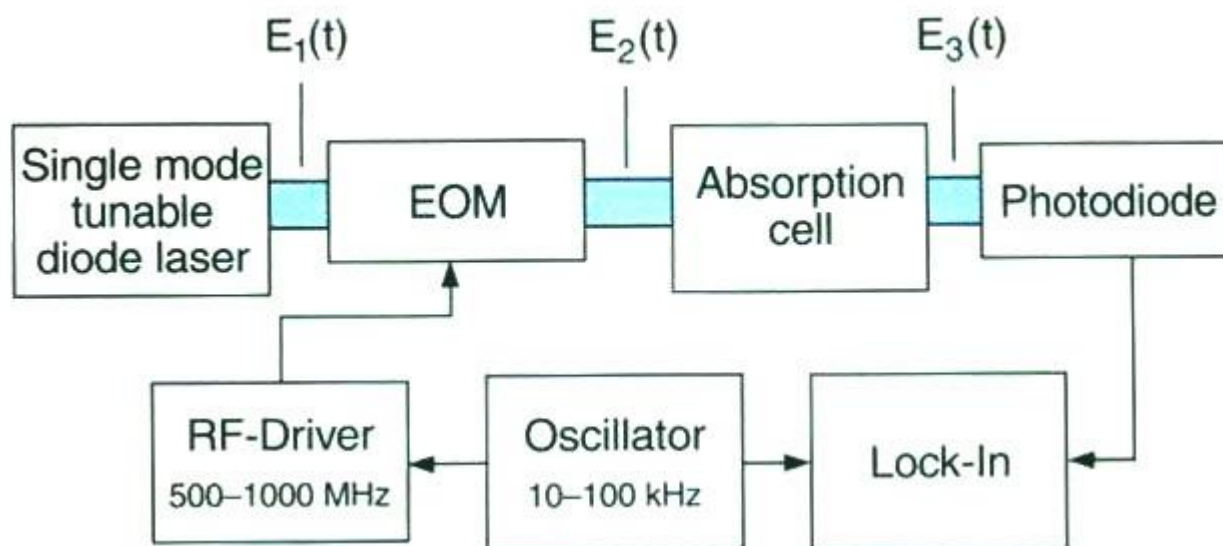


电光相位调制器的输出

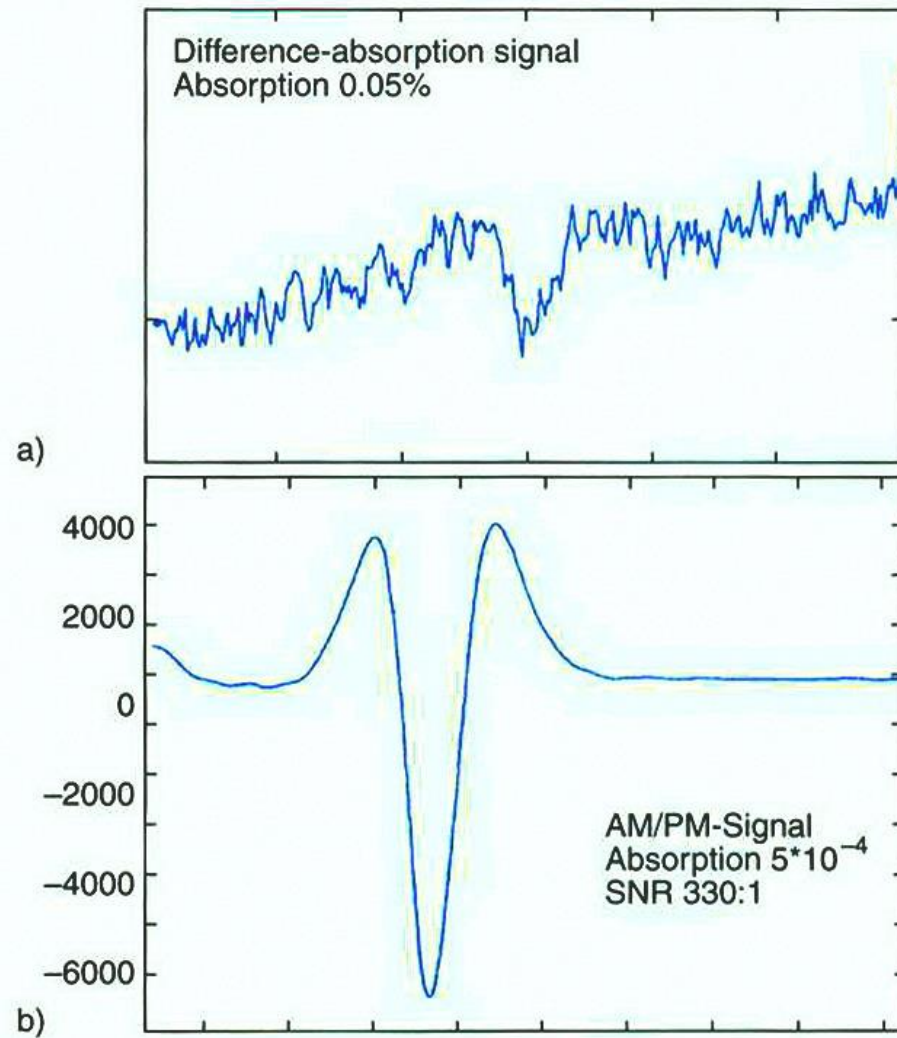
原理:



光电探测器对光电场来说是非线性器件

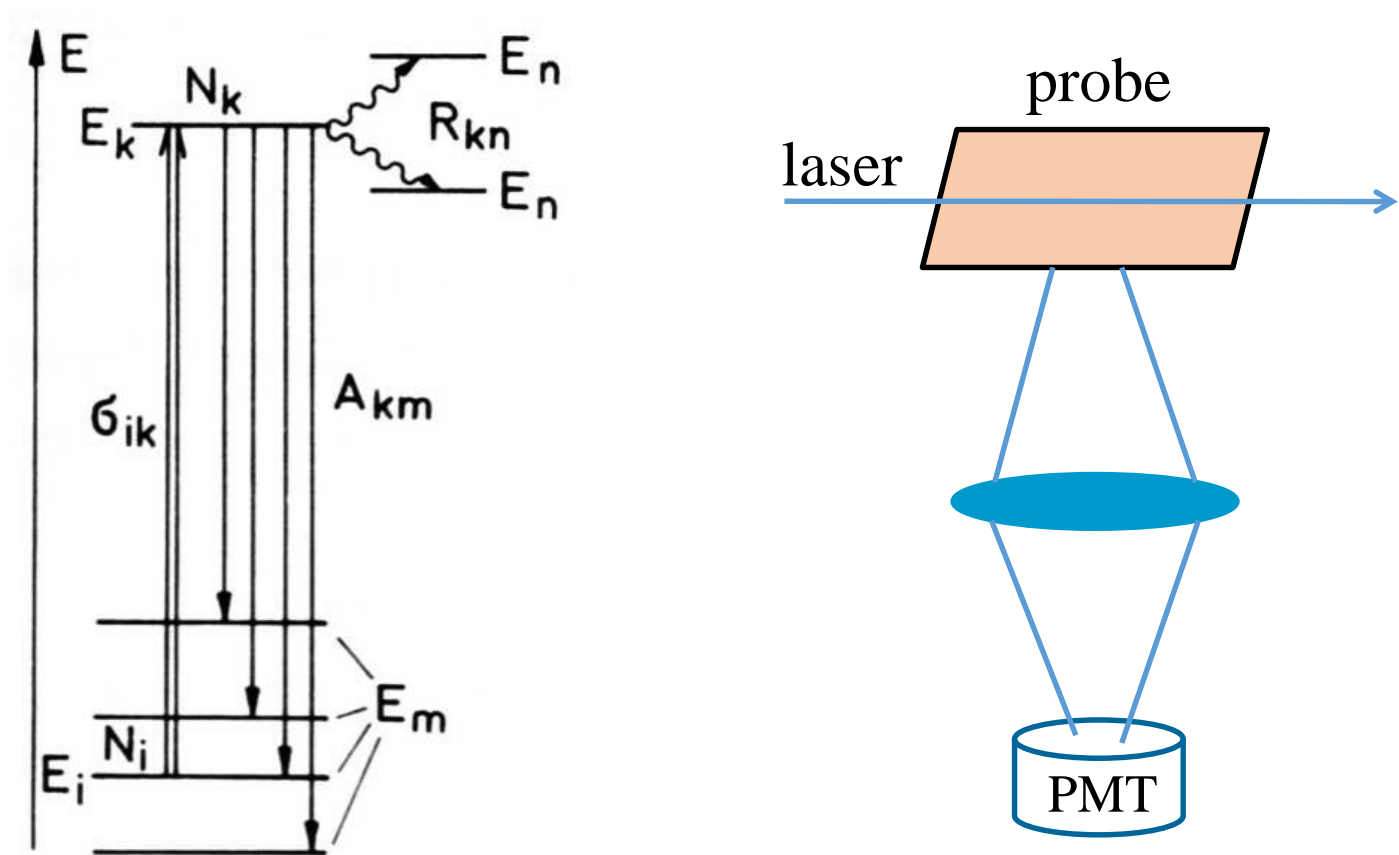


频率调制光谱的实验系统



水分子的振动吸收
(a)没有频率调制 (b)有频率调制

10.1.1 激发光谱



激发谱有关的能级图

$$\alpha(\omega)\Delta x = \frac{I_R - I_T(\omega)}{I_R}$$

$$\alpha(\omega)\Delta x = \frac{n_a}{n_L}$$

← 每秒在程长 Δx 上吸收的光子数
← 每秒入射激光光子数

$$n_a = \alpha(\omega)\Delta x n_L = N_i \sigma_{ik} \Delta x n_L$$

每秒从受激能级 E_k 发射的荧光光子数: $n_{fl} = N_k A_k$

$$A_k = \sum_m A_{km} \quad E_m < E_k \text{ 的一切能级的总的自发跃迁几率}$$

$$n_{fl} = n_a \eta_k$$

$$\eta_k = A_k / (A_k + R_k) \quad (\text{量子效率})$$

给出自发跃迁速率对总的去激活速率的比率

收集因子



平均产生光电子数: $n_{PE} = n_a \eta_k \delta \eta_{ph}$



光阴极的量子效率 n_{PE}/n_{ph}

$$n_{PE} = N_i \sigma_{ik} n_L \Delta x \eta_k \eta_{ph} \delta$$

当激光波长 λ_L 调谐通过吸收线的光谱范围时，作为激光波长的函数监测的总荧光强度：

$$I_{fl}(\lambda_L) \propto n_L \sigma_{ik} N_i$$

总荧光强度 $I_{fl}(\lambda)$ 相当于吸收光谱的像，称作**激发光谱**。

不同谱线的相对强度 $I(\lambda)$ 在两种光谱中完全相同的条件:

- 1) 荧光量子效率 η_k : 对一切受激态 E_k 相同.
- 2) 光阴极量子效率 η_{ph} : 在发射荧光的整个光谱范围内为常数.
- 3) 收集效率 δ : 对来自不同受激能级的总荧光相同.

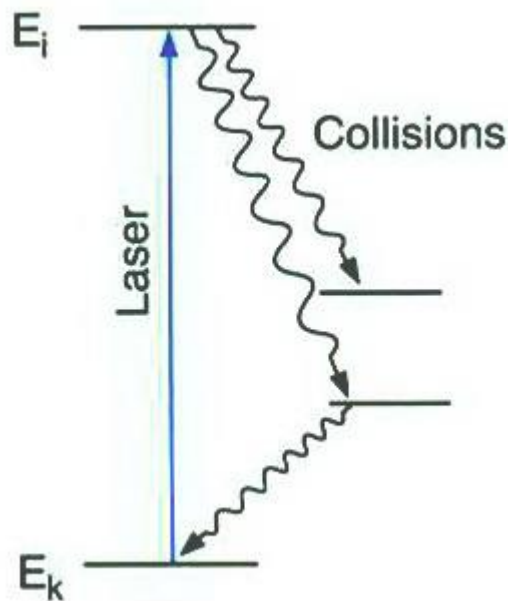
注意事项:

1. 即使相对强度不能记录得很准确，激发光谱学对于以极高灵敏度测量吸收线仍然非常有用.
2. 随着波长 λ 增大， η_k 、 η_{ph} 和 δ 减小.
 - η_k : 因碰撞淬灭而减小.
 - η_{ph} : 红外光探测器的量子效率和信噪比要比可见光探测器的低得多.
 - δ : 分子往往在它们辐射前就已扩散出观察区域.

10.1.2 光声光谱学

优点：

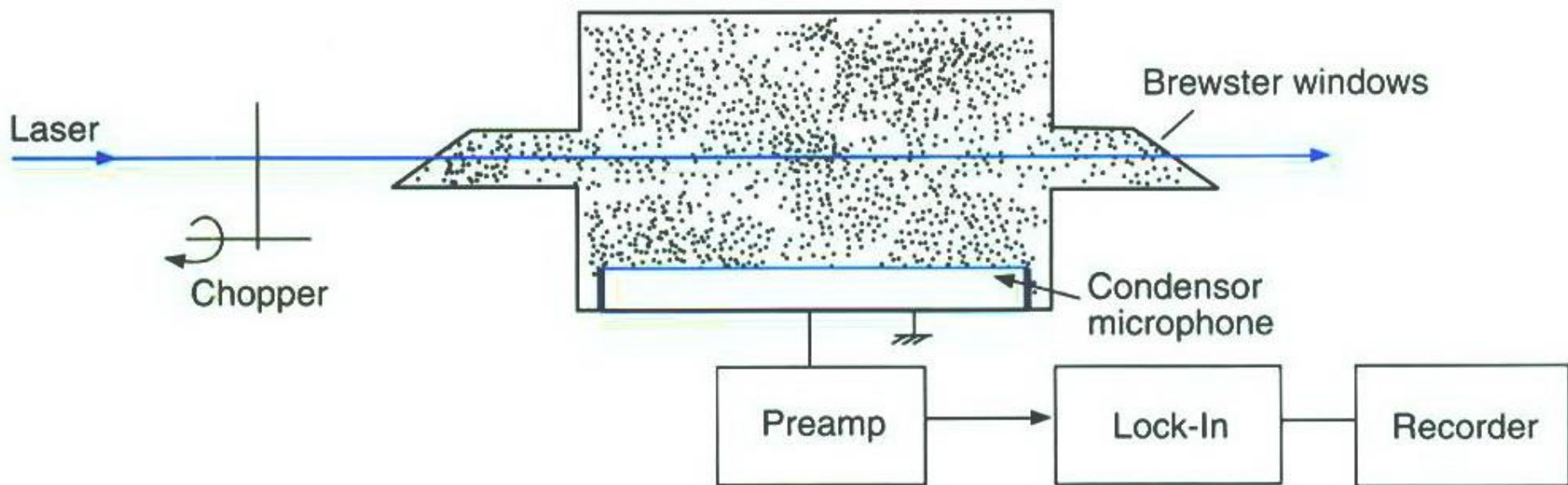
当必须在其他成分具有更高压强的场合中探测微小浓度分子时，主要用这种测量小吸收的灵敏技术，例如在大气中探测乱真污染气体。



1. 分子受激吸收，
2. 激发能全部或部分地转移为碰撞伙伴的平移，转动或振动能量，
3. 这些能量无规地分布在一切自由度上，引起热能的增加，使温度和压强升高。

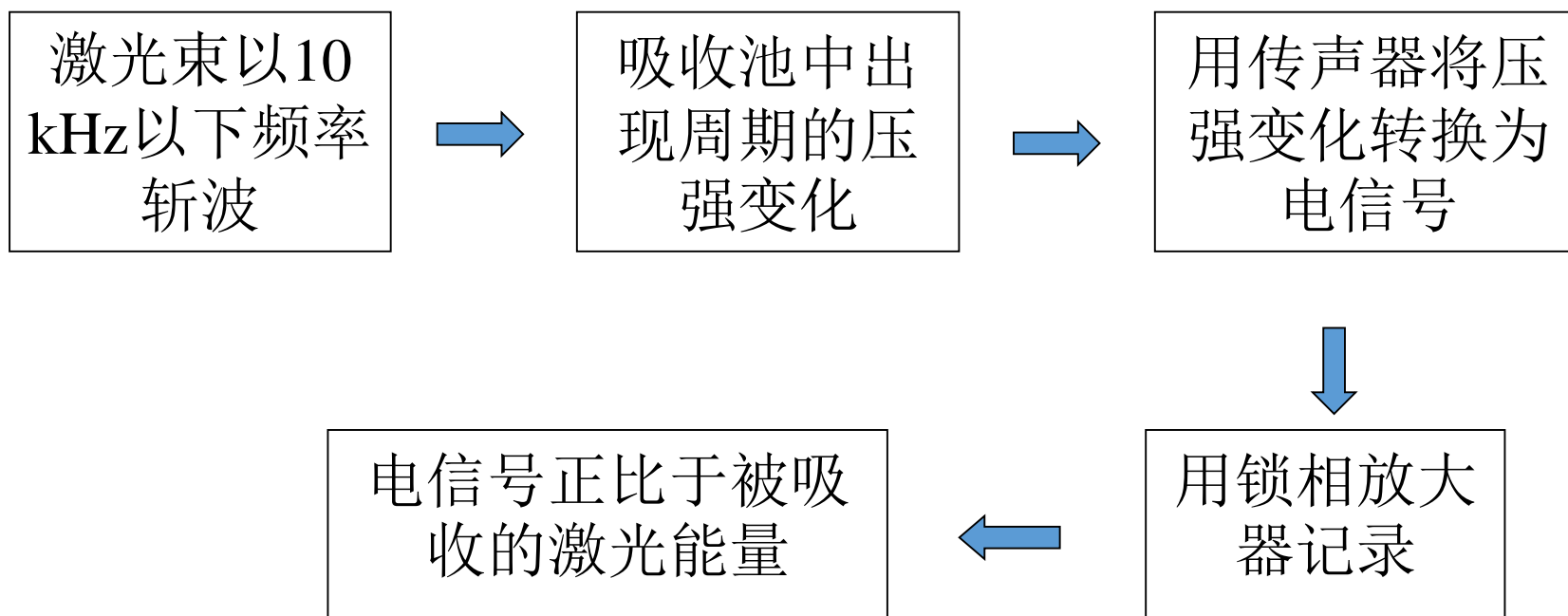
碰撞淬灭截面： $10^{-18} - 10^{-19} \text{ cm}^2$ ， 压强： 1 Torr，
能量均分时间： 10^{-5} s

振动受激能级的自发辐射寿命： $10^{-2} - 10^{-5} \text{ s}$



光声光谱实验装置示意图

响应度：1V/mbar；
背景噪声： 3×10^{-8} V（积分时间1s）；
灵敏度： $< 10^{-7}$ mbar
可探测浓度： \sim ppb(10^{-9})



这种方法利用光子能量转换为同期的压强变化，所以称为**光声光谱学**。

这种器件称为**光谱传声器**。

饱和效应可以忽略的情况下，声信号：

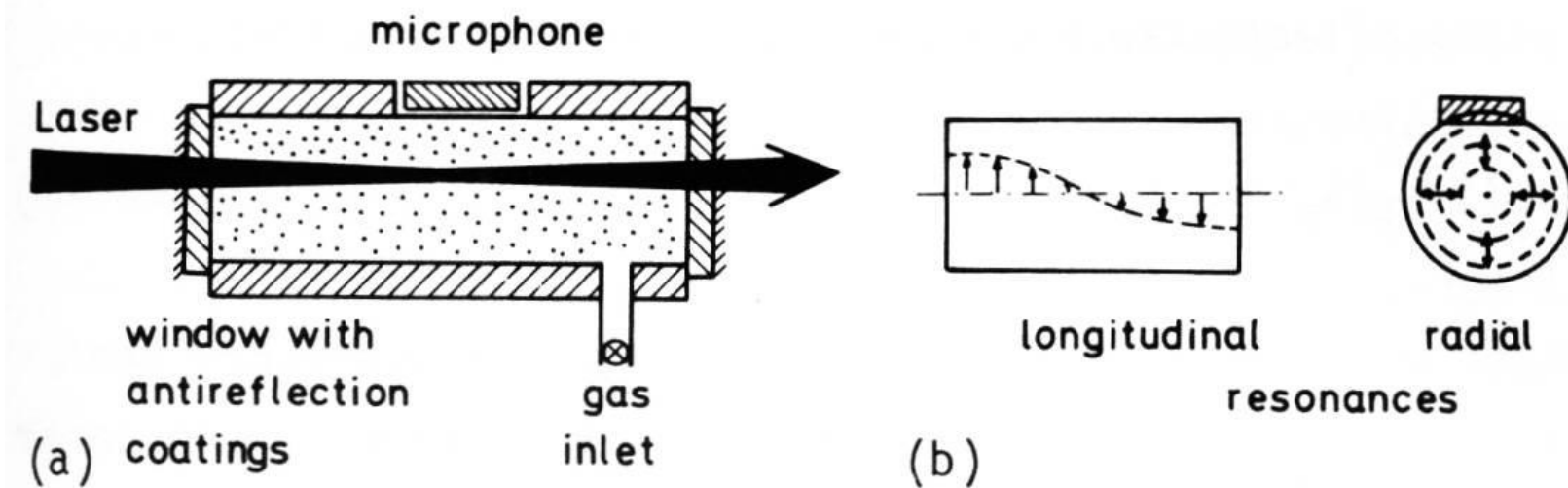
$$S = CN_i \sigma_{ik}(\omega) \Delta x P_L (1 - \eta_k) S_M$$

P_L ：入射平均激光功率

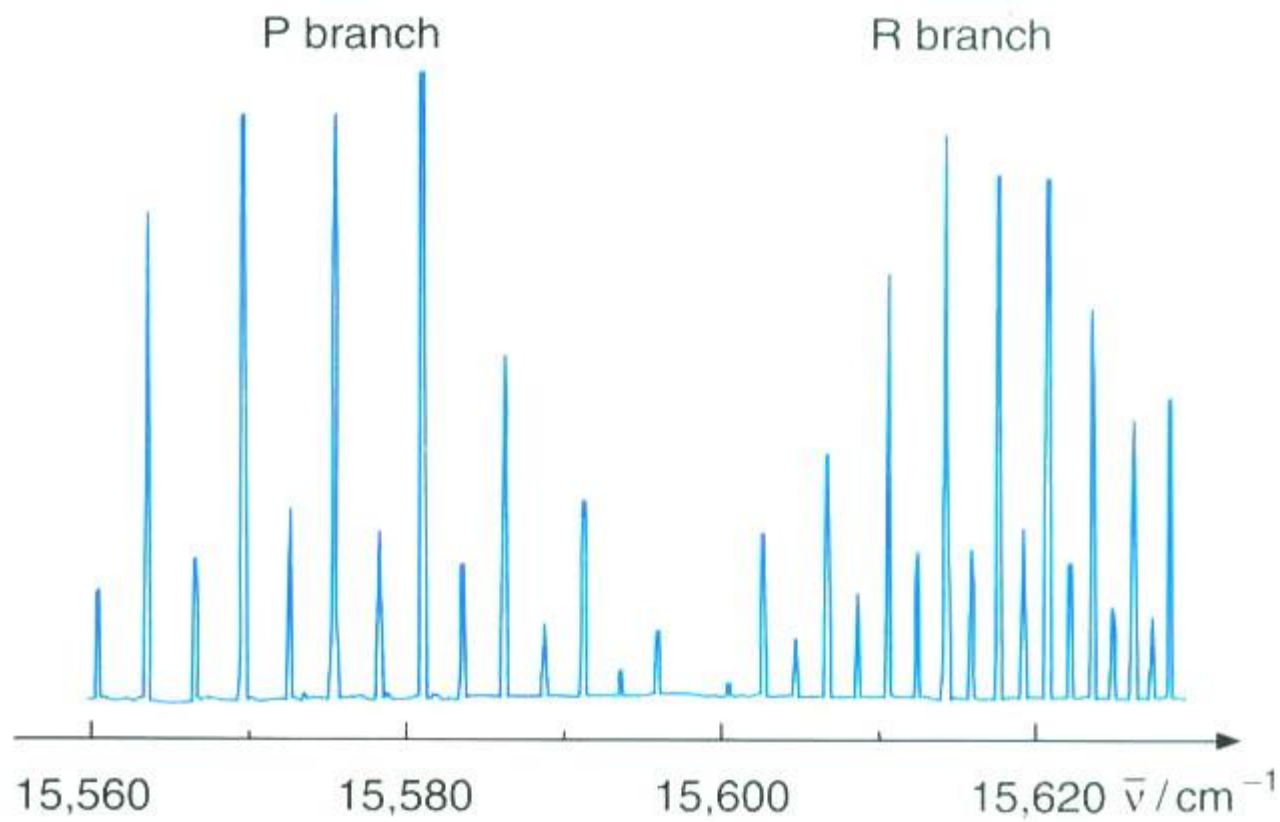
S_M ：传声器的灵敏度

η_k ：信号随量子效率的增大而减小

C ：依赖于光谱传声器的参量



(a)用电容传声器的光谱传声器；(b)纵向和径向声共振模



乙炔的光声光谱（很弱）

最适合的测量:

监测红外区域中分子的振动光谱 (因振动激发能级寿命长)

更高压强的其他气体的情况下探测小浓度的分子(由于大的碰撞淬灭速率)

光声光谱的优点：

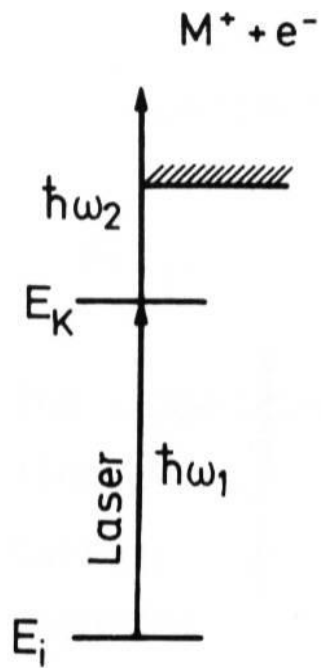
- 光声光谱法是基于测量无辐射跃迁原理的一种测试手段——新技术。
- 光声光谱具有较高的灵敏度。可以检测混合气体中所含的微量元素并作定量分析。
- 这种方法不仅可用于气体样品，也可用于固体和液体样品。
- 激励源不一定限于光，无需特别改变探测系统，就可以测定电子、离子等与物质间的相互作用。

应用范围：

- (1) 各种形态物质吸收光谱及光谱变化的测量；
- (2) 弛豫过程的研究，光、热等物质特征参数的测量；
- (3) 高灵敏度和精确度的物质定量分析；
- (4) 表面态物理中物质的表面状态及表面以下状态分析，样品的局部分析；
- (5) 生物量子学领域的研究工作。

10.1.3 电离谱

在分子处于受激态 E_k 时，通过某些方法产生电子或离子。电离光谱学就是通过探测这些电子或离子来监测在分子跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 中光子的吸收。

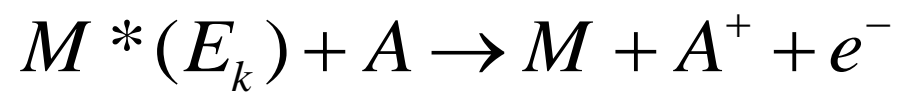
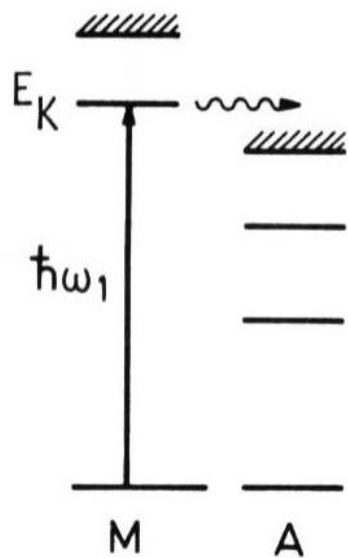


1. 光电离

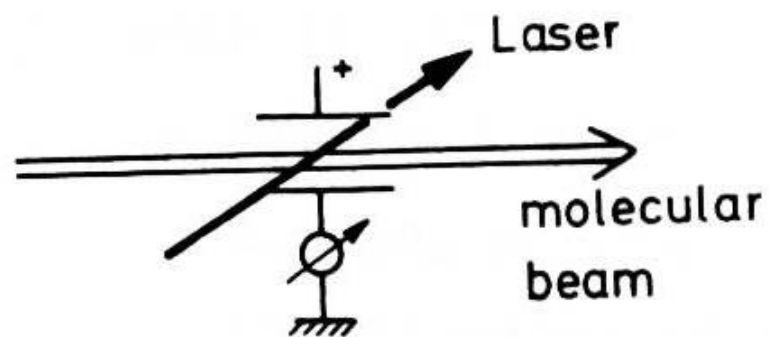
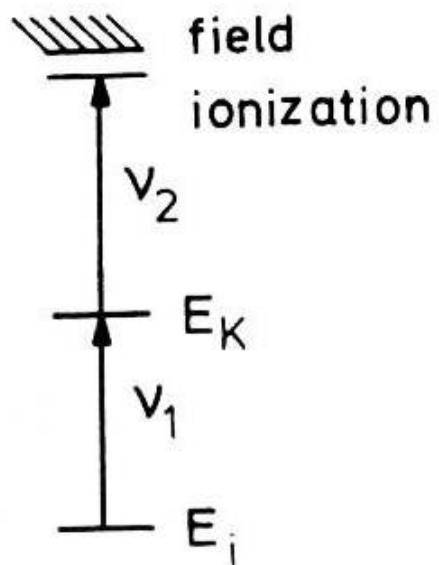
$$M(E_i) + h\nu_1 \rightarrow M^*(E_k)$$

$$M^*(E_k) + h\nu_2 \rightarrow M^+ + e^- + E_{kin}$$

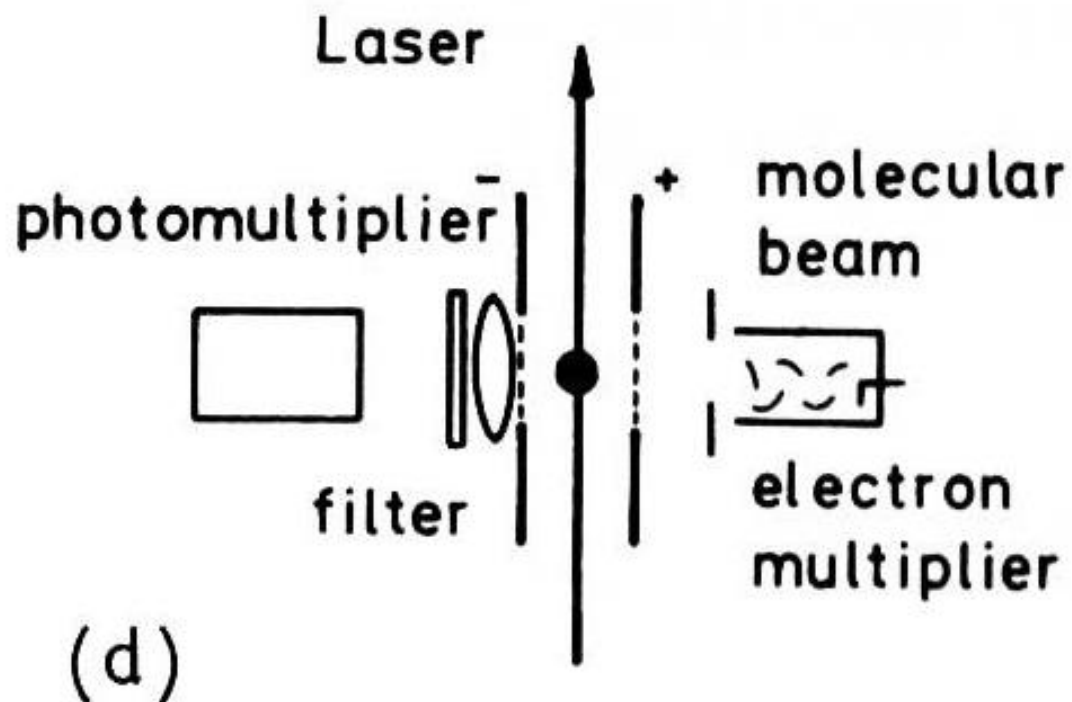
2. 碰撞感生电离



3. 场致电离



(b)



实验装置

δ : 收集效率 $\sim 100\%$

η : 探测效率 $\sim 100\%$

电离光谱学可能的灵敏度:

每秒的信号计数率:

$$S = N_k P_{kl} \delta\eta = n_a \frac{P_{kl}}{P_{kl} + R_k} \delta\eta = N_i n_L \sigma_{ik} \Delta x \frac{P_{kl}}{P_{kl} + R_k} \delta\eta$$

收集效率 探测效率

P_{kl} : 为每秒在 E_k 能级上的分子电离的几率

R_k : 除电离外能级 E_k 的总弛豫速率

$P_{kl} \gg R_k$ 的理想情形, $S = n_a$

对于上能级易于电离的一切吸收跃迁, 电离光谱学是最灵敏的探测技术.

10.1.4 各种方法间的比较

- ❑ 吸收光子受激的原子或分子的电子态的自发辐射在可见或紫外波段 → 激发光谱学
- ❑ 稍低于电离极限的很高受激态的激发 → 电离光谱学
- ❑ 在红外区域、其他成分具有更高压强的场合中探测微小浓度分子时 → 光声光谱学

这些方法的共同特点：监测上能级的粒子数。

10.2 激光光抽运(Optical pumping with laser)

光抽运指由吸收辐射产生原子或分子能级的选择性的粒子数增加或耗尽，造成在这些能级上的粒子数变化 ΔN ，而引起与热平衡粒子数的显著偏差。

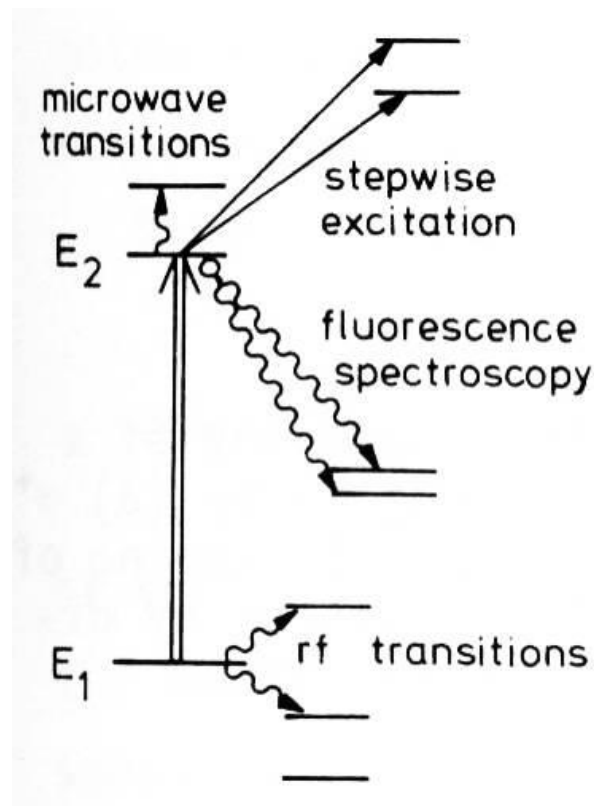
激光光抽运的优点：光强大、可调谐、信噪比高

光抽运的特点一

被选受激能级上粒子数的增加或减少

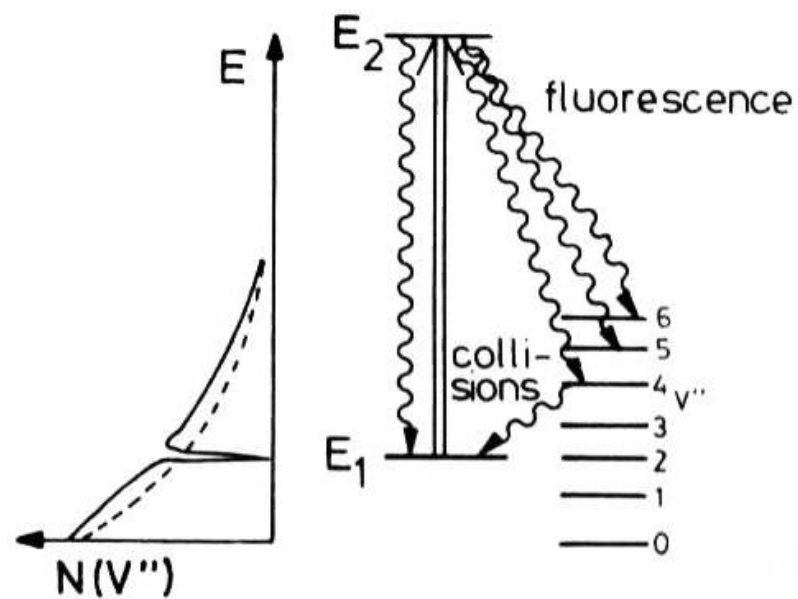
粒子数增加：受激能级上可实现甚大的粒子数密度.

粒子数减少：被选分子能级(v_i'' , J_i'')可以完全地减少粒子数



基于选择地被抽运分子能级的粒子数变化的各种光谱技术示意图

用途：1. 容易标识，并用以确定分子常数，2. 受激态光谱学，分步激发，3. 双共振实验



由光抽运使分子能级减少粒子数的能级图

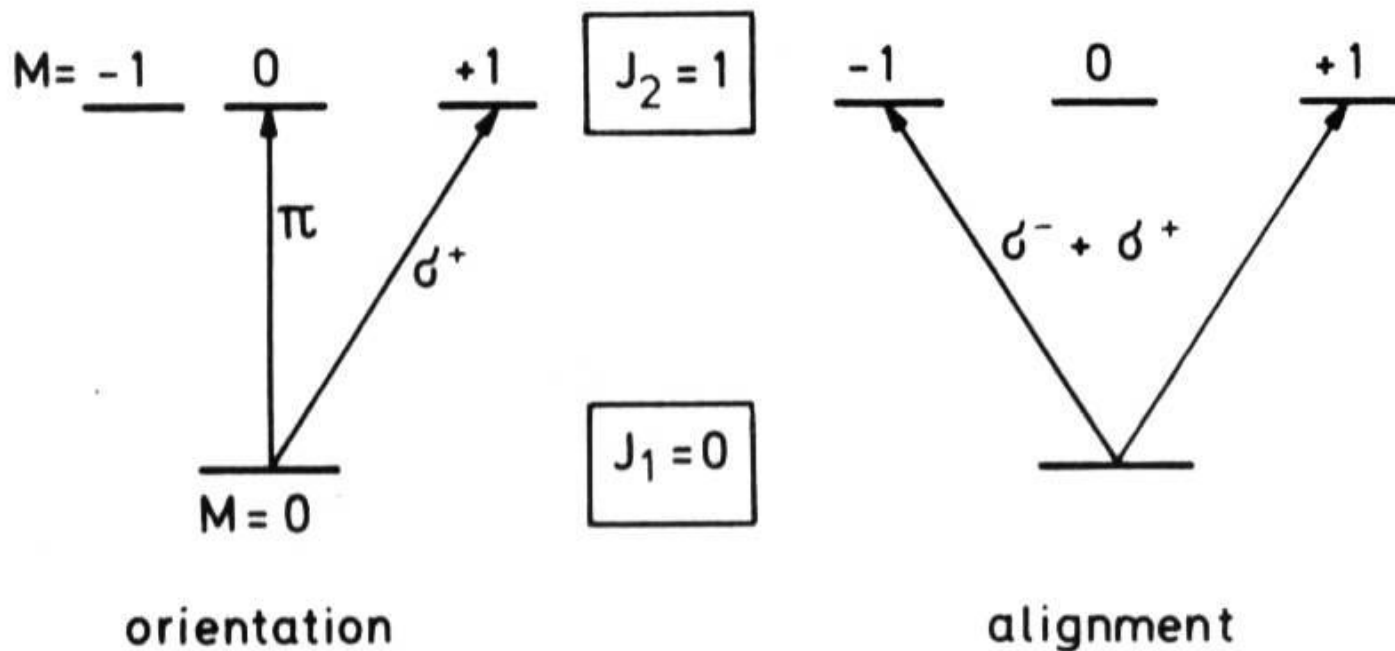
光抽运的特点二

选择被抽运态上的取向或排列的发生

取向：在不同 M 支能级上产生不均匀的粒子数

排列：每一对 $+M$ 和 $-M$ 支能级产生相等的粒子数，
但对 $|M|$ 值不同的能级产生不同的粒子数

共同特点：上能态中 M 能级粒子数的非均匀增加及下能态中的非均匀耗尽



- (a) 用 σ^+ 光或 π 光时，跃迁 $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 1$ 的光抽运；
- (b) 用定向非偏振光时， $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 1$ 的光抽运。

光抽运的特点三

态的相干制备

光抽运过程在支能级波函数的相位之间建立了确定的相位关系

非简并支能级 E_{kj} 同时被短脉冲激发



波函数的频率不同

$$\omega_{kj} = E_{kj} / \hbar$$

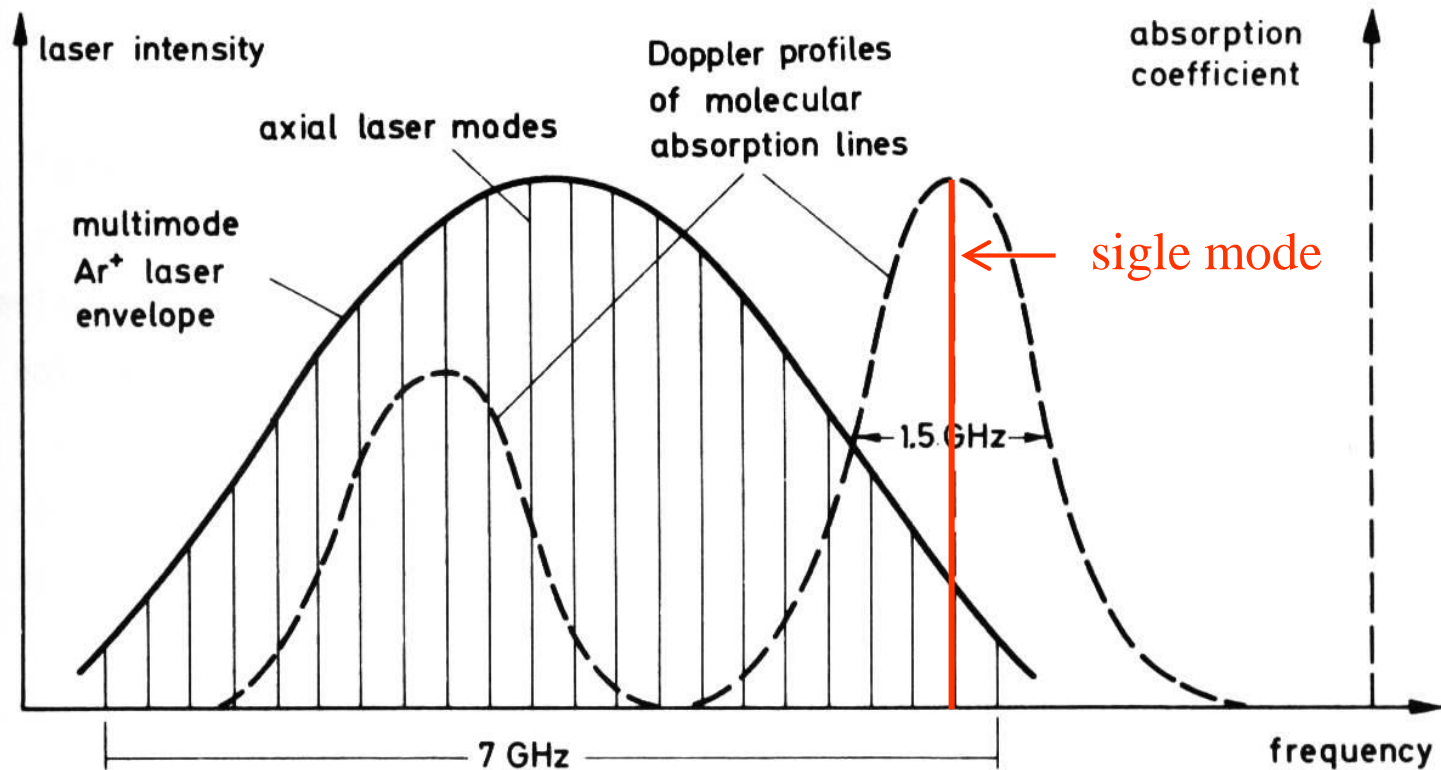


相位关系随时间变化

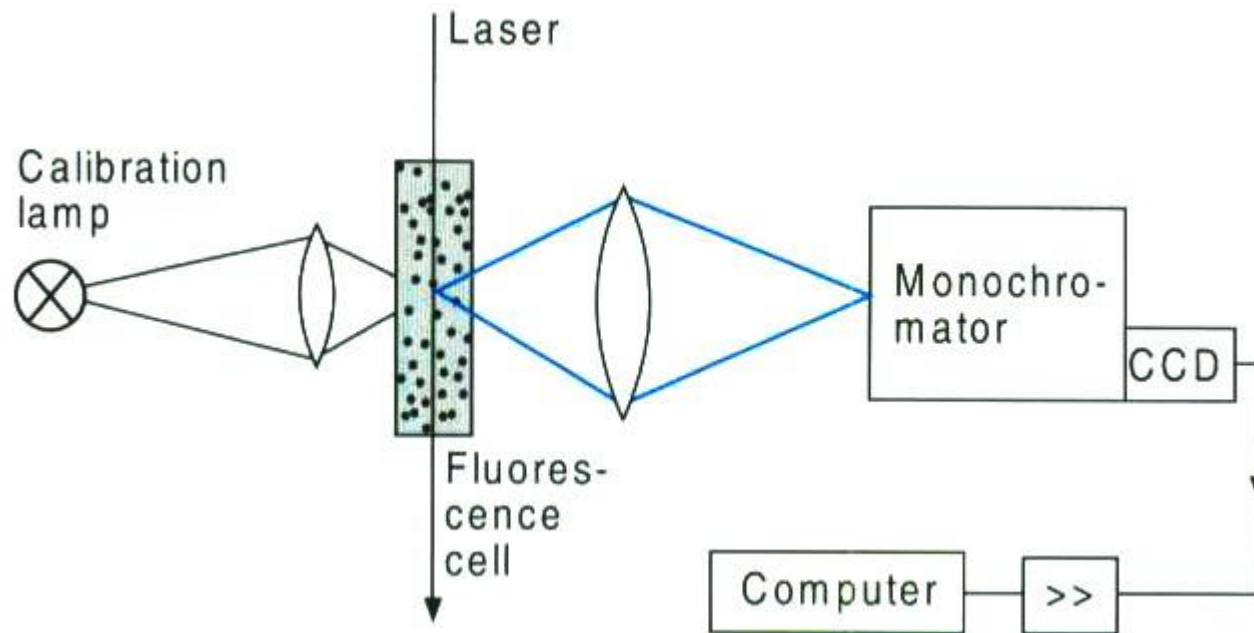


发射荧光的强度调制

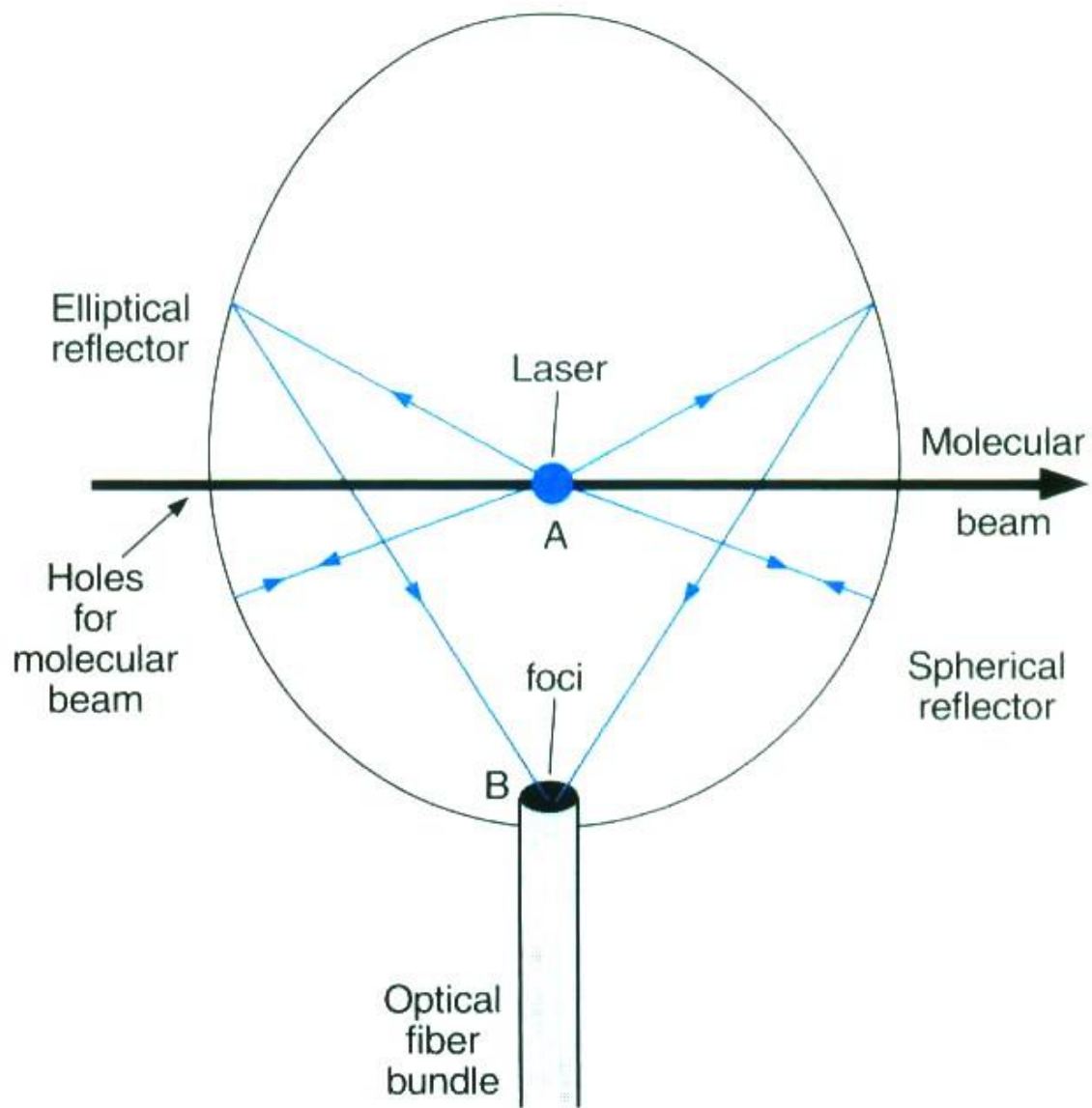
受激的分子跃迁的数目依赖于线密度和激光线宽



10.3 激光感生荧光光谱 (Laser-induced fluorescence)



实验装置



利用椭球镜提高收集效率

激光感生荧光光谱的**应用范围**:

- ☆ 分子光谱的标识
- ☆ 分子常数、跃迁几率、夫兰克-康登因子的测量
- ☆ 碰撞过程的研究
- ☆ 化学反应产物中内能态粒子数的确定
- ☆ 低浓度的吸收分子成分的灵敏探测

假设双原子分子的受激电子态中一个振转能级(ν_k' , J_k')已被光抽运选择地粒子数增加. 这些受激的分子以平均寿命:

$$\tau_k = \frac{1}{\sum_m A_{km}}$$

自发跃迁几率 A_{km}

$$A_{km} \propto \left| \int \psi_k^* \cdot \mathbf{r} \cdot \psi_n d\tau_n d\tau_{el} \right|^2$$

玻恩—奥本海默近似成立，则总波函数可分解为电子、振动和转动因子的乘积：

$$\psi = \psi_{el} \psi_{vib} \psi_{rot}$$

总的跃迁几率正比于三个因子的乘积：

$$A_{km} \propto |M_{el}|^2 |M_{vib}|^2 |M_{rot}|^2$$

夫兰克—康登因子

Hönl-London因子

转动跃迁选择定则

$$\Delta J = J_k' - J_m'' = 0, \pm 1$$

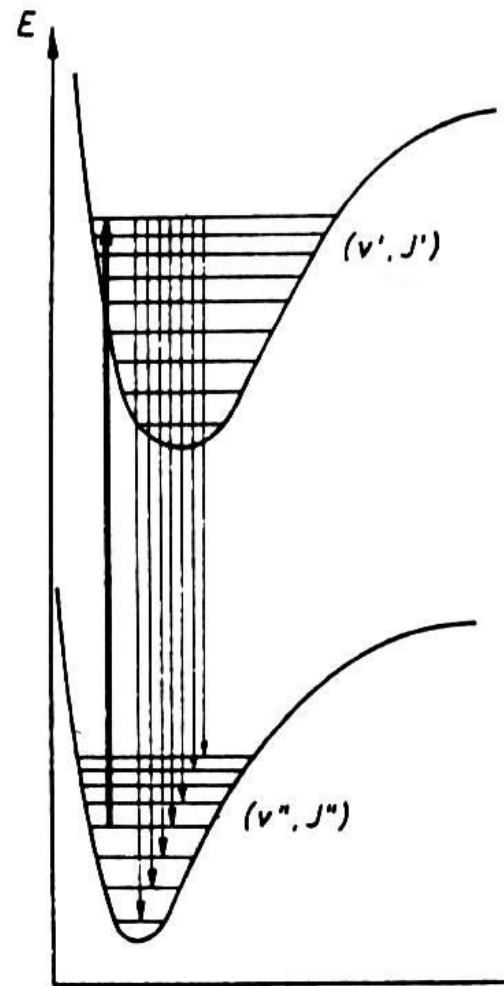
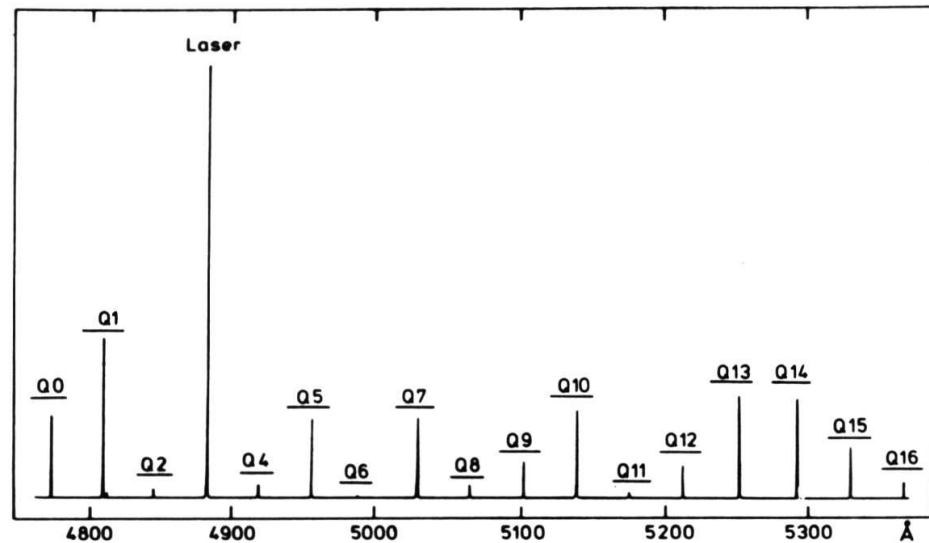
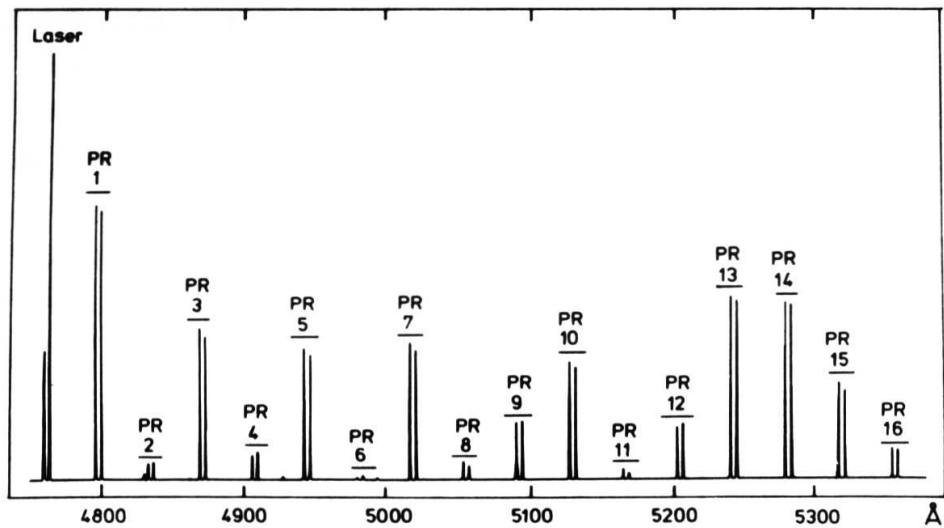
上能级

下能级

$J' - J'' = -1$: P支

$J' - J'' = 0$: Q支

$J' - J'' = +1$: R支



$\lambda = 476.5 \text{ nm}$ 激发的 Na_2 的P和R支荧光光谱（上）
 $\lambda = 488 \text{ nm}$ 激发的 Na_2 的Q支荧光光谱（下）

LIF光谱学在确定分子参量中的主要优点:

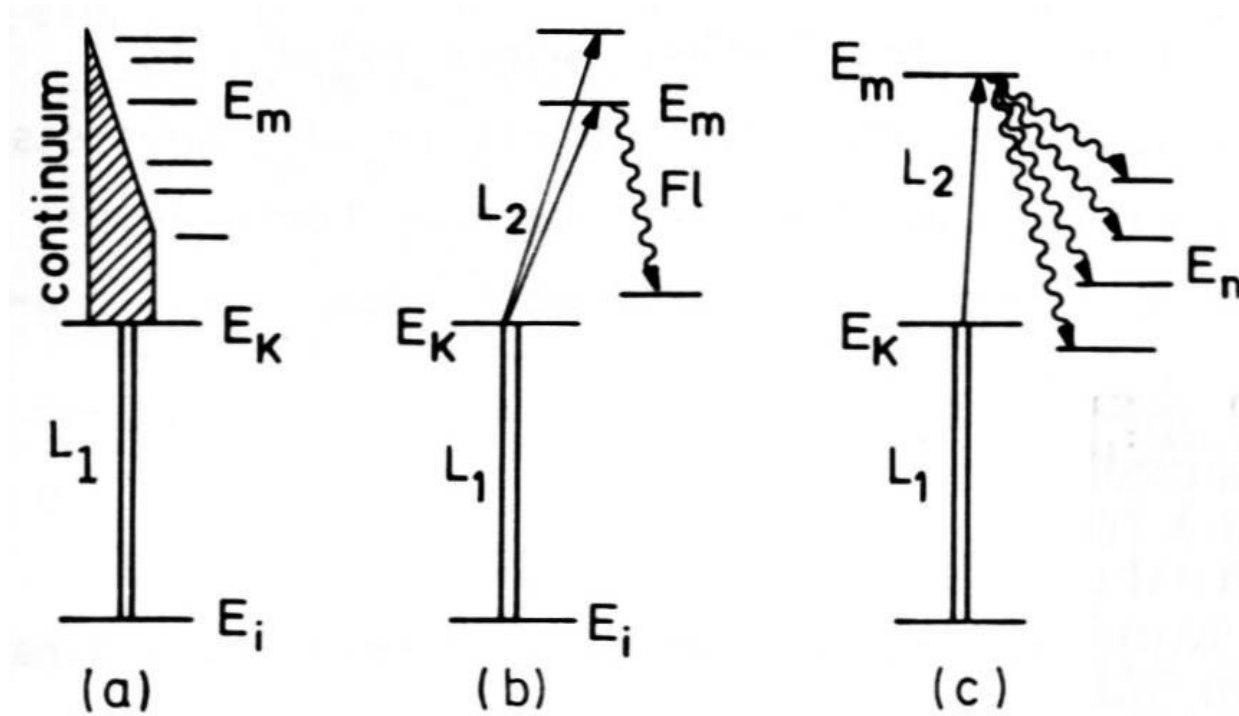
- 1) 光谱结构比较简单, 易于标识.
- 2) 高强度激光可使受激能级的粒子数密度 N_k 很大, 可以测量弱的跃迁。

10.4 激发态光谱

(Spectroscopy of excited states)

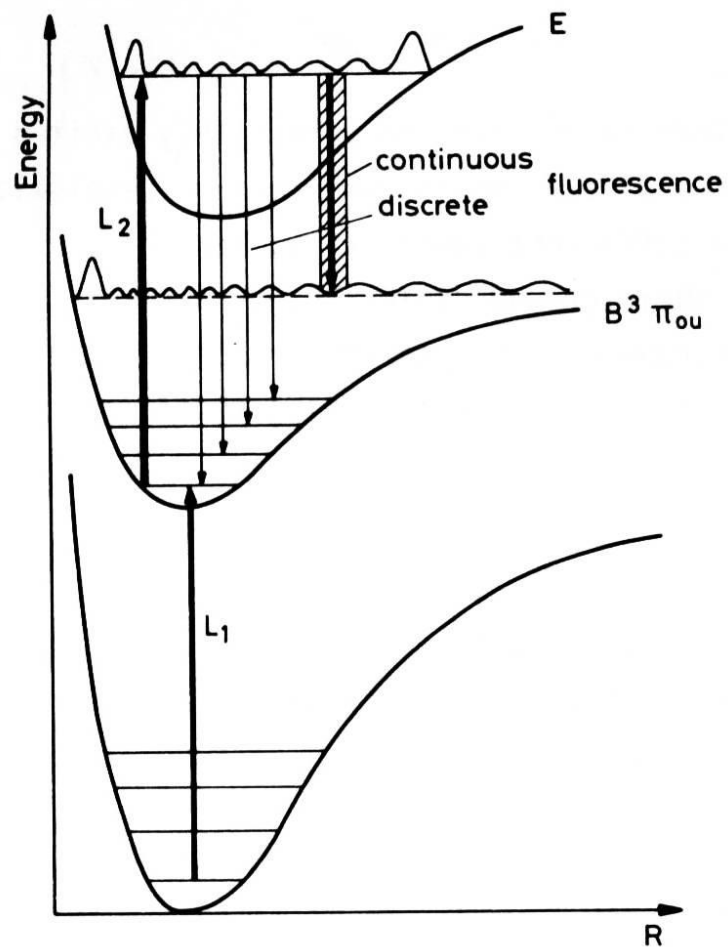
激发态光谱：利用光抽运使受激能级上达到大的粒子数密度，从而研究受激态间的跃迁。

二步激发



(a)受激分子吸收光谱的测量；(b)用固定频率和可调谐激光器的选择分步激发；(c)荧光跃迁 $E_m \rightarrow E_n$ 的LIF光谱学。

为了提高信噪比，抽运激光 L_1 被斩波

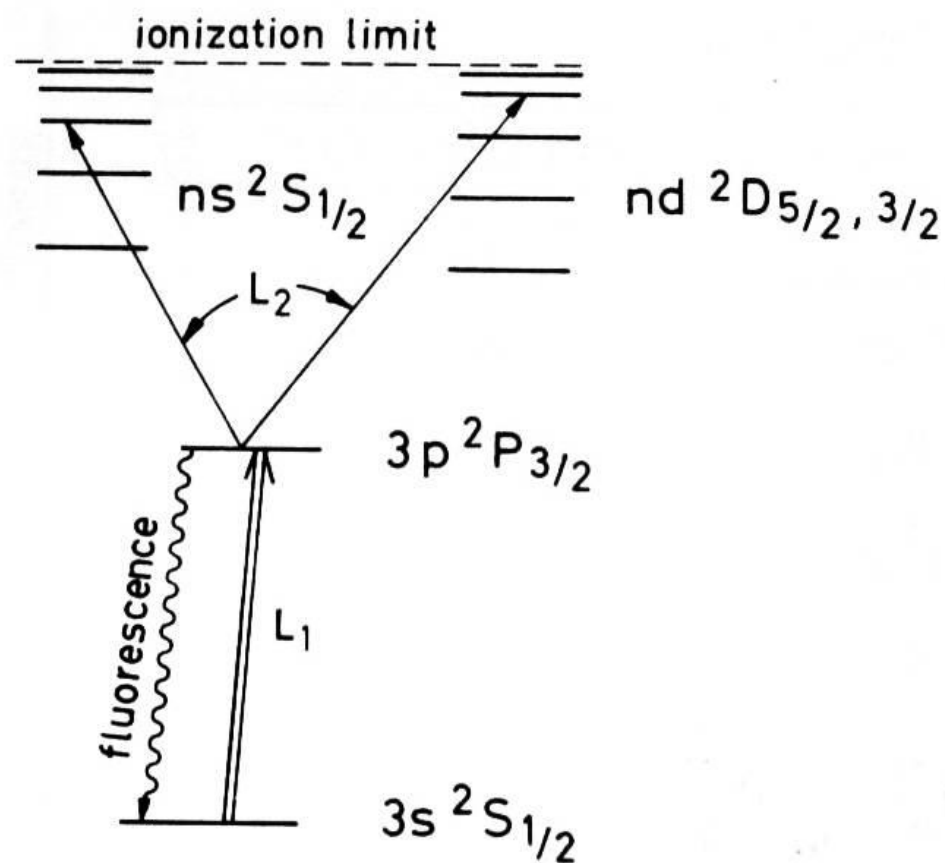


用染料激光器和氦激光器的 I_2 的二步激发

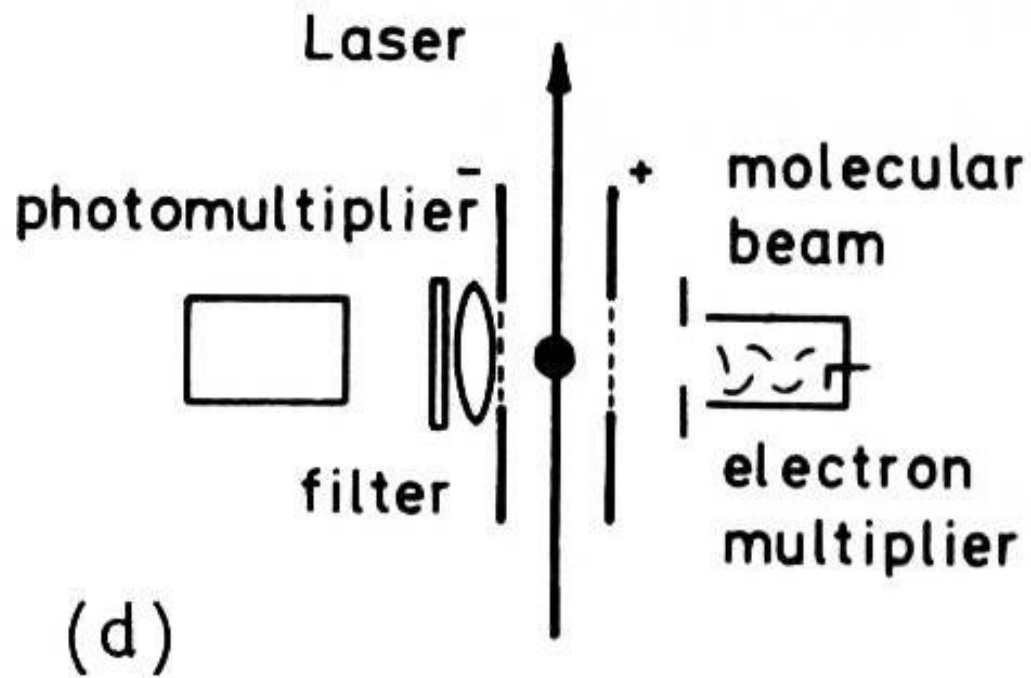
里德堡态：主量子数 n 很大的态。

特点：很大的平均玻尔半径和很小的电离能

通过准确地测量能量、寿命或电离几率，检测原子和外场的相互作用，计算许多原子的参量，诸如原子实极化率，同构作用，或精细结构中的分裂异常等。



Na原子里德堡能级的分步激发。



利用场致电离观测里德堡态的实验装置

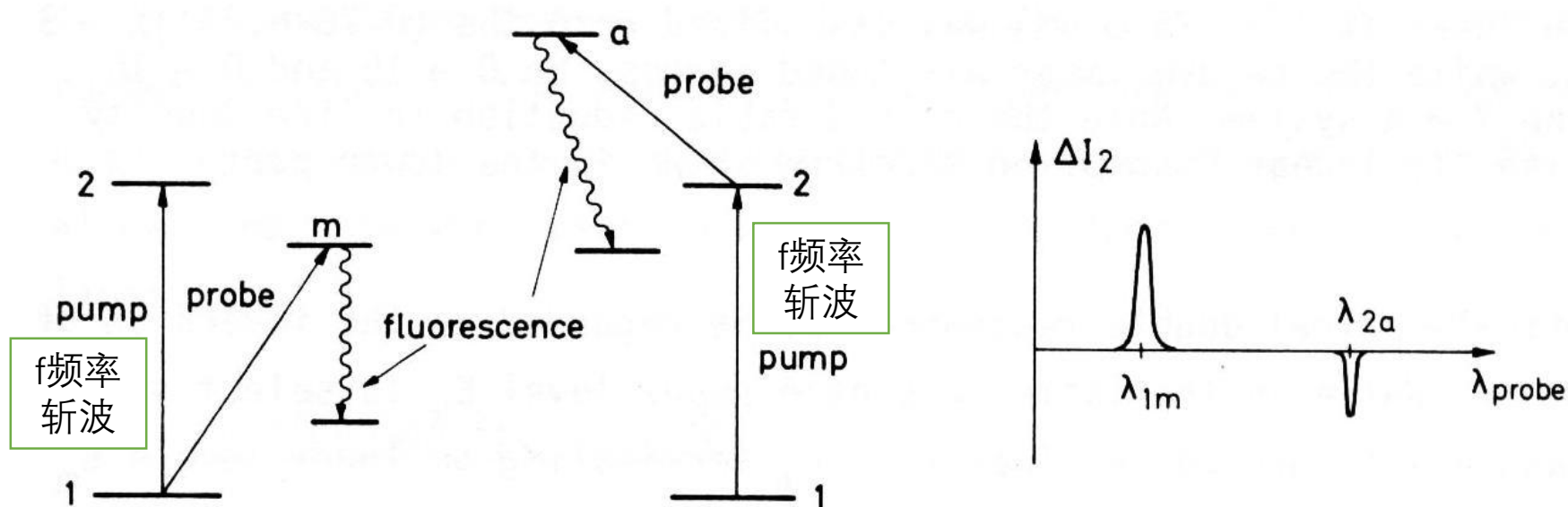
10.5 光学—光学双共振 (Optical-optical double resonance)

光学—光学双共振：基于两个光场同时与分子相互作用的方法。

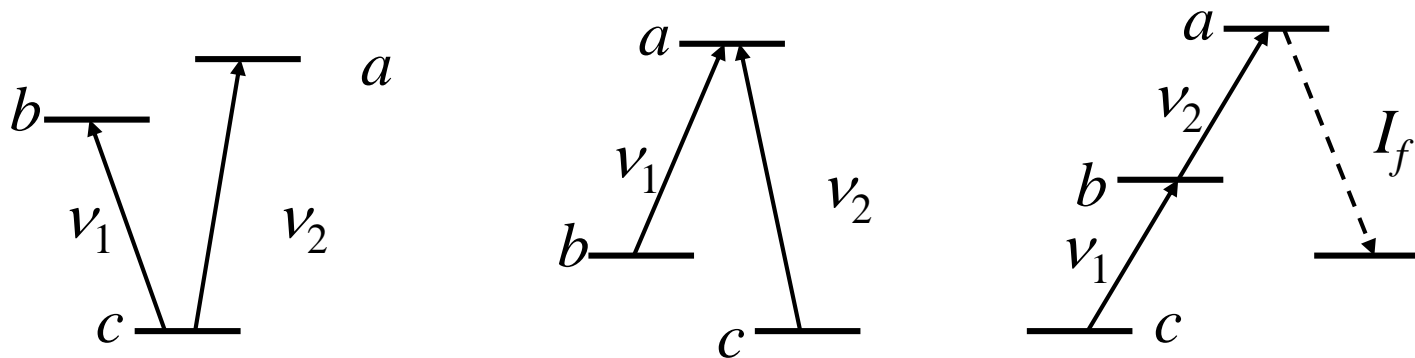
它可以使复杂的线性吸收谱变得简单明了。

最直接的应用：获得高激发里德堡态的各参量。

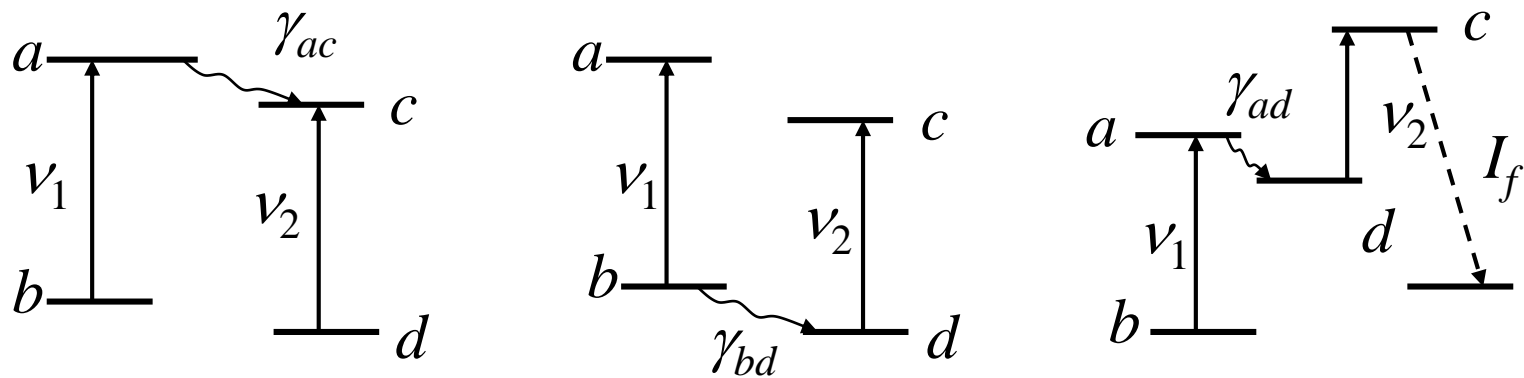
泵浦光的光强被频率为 f 的斩波器调制



光学—光学双共振能级图和所观察到的不同位相双共振信号。



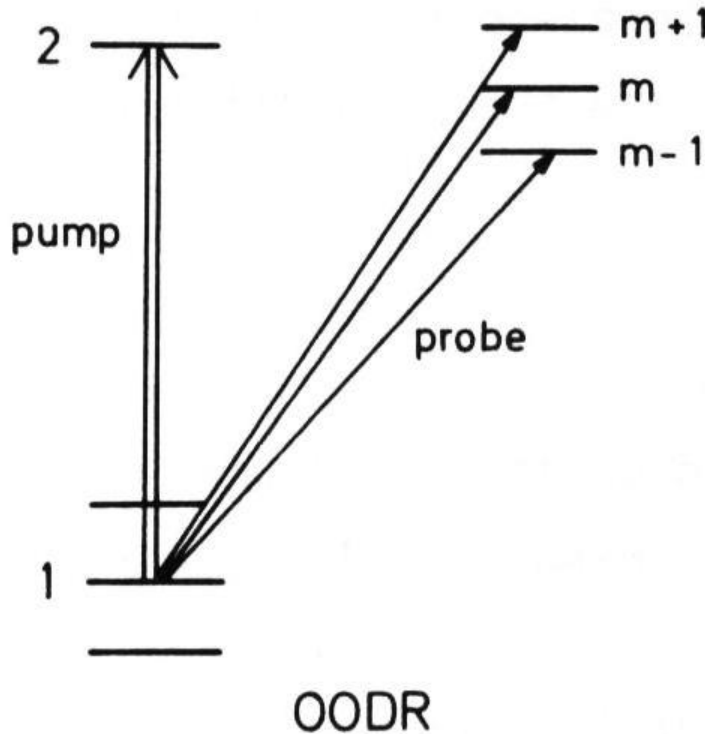
三能级系统双共振能级图



四能级系统双共振能级图

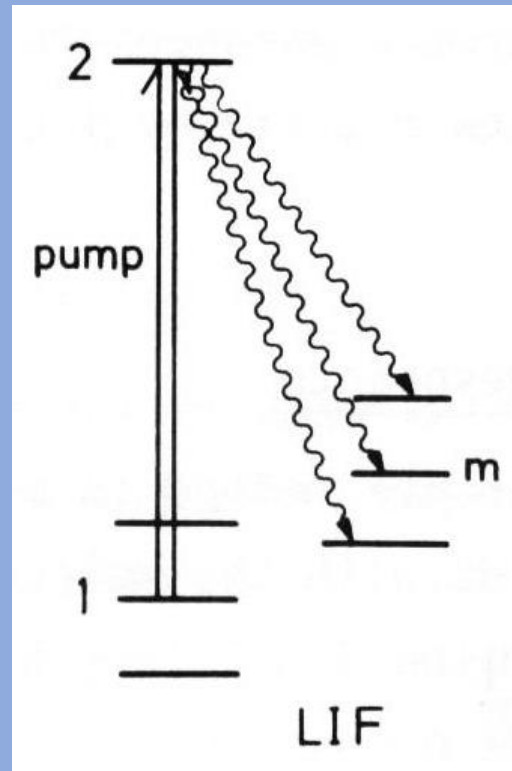
OODR法与LIF法对比能级跃迁图

泵浦光
的光强
以频率
 f 变化

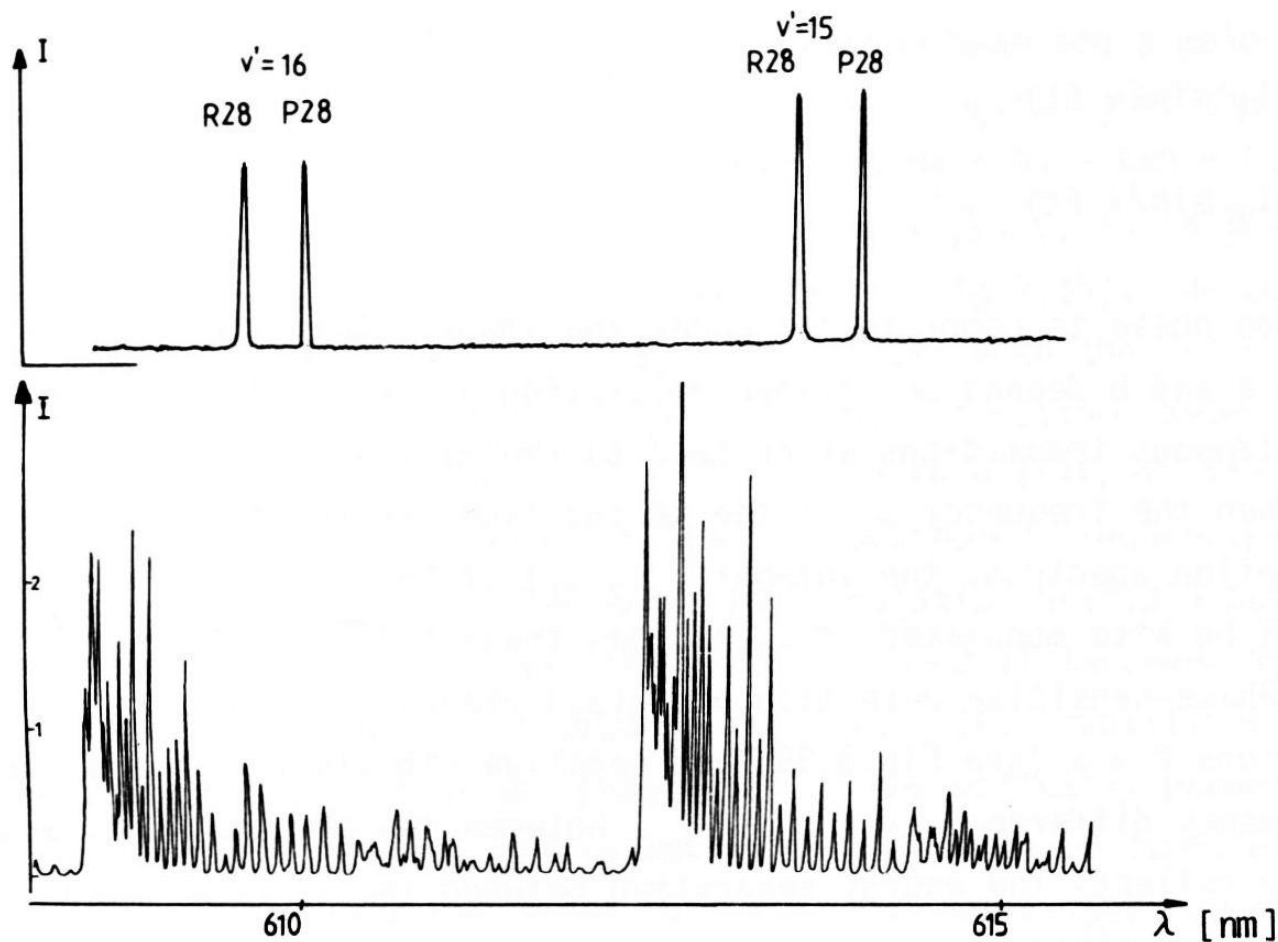


限定下能级：被限定的能级的粒子数以斩波频率变化。

锁相放大器：只探测那些以斩波频率变化的荧光信号，其它信号被虑掉。



限定上能级：激光抽运选择性地粒子数增加。



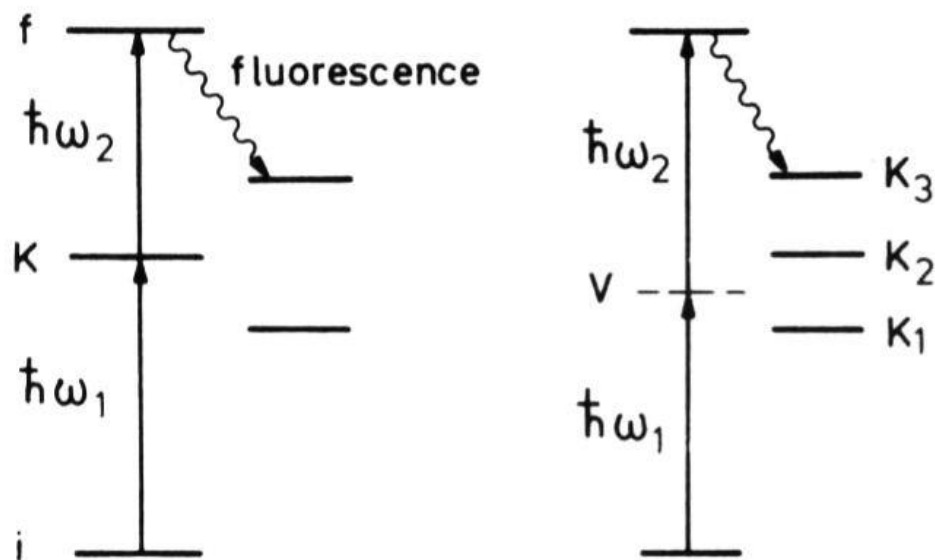
上面为 Na_2 光谱中的光学-光学双共振信号
下面为 Na_2 的普通线性吸收谱

10.6 多光子光谱学

(Multiphoton spectroscopy)

多光子光谱学：同时吸收两个或多个光子发生从低能级到高能级的跃迁。

分步激发：两个相继的单光子过程。



双光子过程。(a) 具有实的中间能级的分步激发；(b) 用虚中间能级描述的双光子吸收。

优点:

1) 双光子跃迁可以到达的受激能级具有单光子偶极辐射禁戒的宇称.

2) 如果参与的光子来自可见或紫外激光, 则多光子光谱学可以达到的光谱范围延伸到真空紫外区域.

3) 参与的光子以动量适当组合, 可以得到无多普勒多光子光谱学, 它开辟了以极高分辨研究高激发态的途径.

4) 通常多光子跃迁可以到达电离态. 这就允许我们把离子探测的极高灵敏度引用于研究自电离态, 从而开辟了分子离子光谱学的新领域.

基态 E_i 和激发态 E_f 间感生双光子跃迁，其几率 A_{if} ：

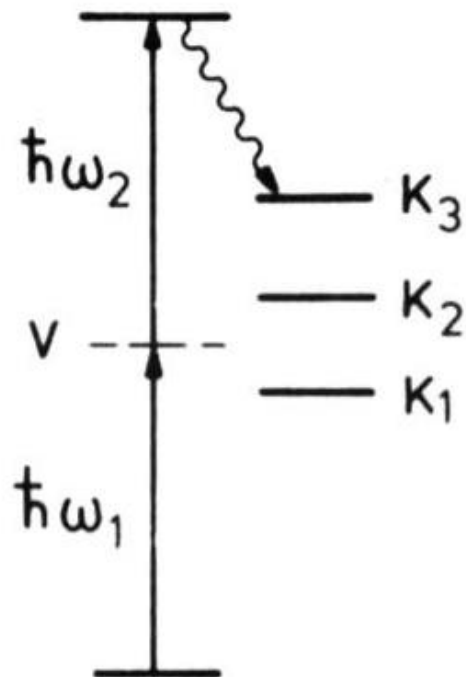
$$A_{if} \propto \frac{\gamma_{if}}{[\omega_{if} - \omega_1 - \omega_2 + \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} \cdot \left| \sum_k \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_2}{(\omega_{ki} - \omega_1 - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v})} + \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_1}{(\omega_{ki} - \omega_2 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v})} \right|^2 \cdot I_1 I_2$$

线型
双光子跃迁
几率

\mathbf{k} ：中间能级 \mathbf{R} ：偶极跃迁矩阵元 \mathbf{e} ：偏振方向

第二项极其广义地描述一切可能的双光子跃迁，诸如喇曼散射或双光子吸收和发射等的跃迁几率。

中心频率： $\omega_{if} = \omega_1 + \omega_2 - \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$



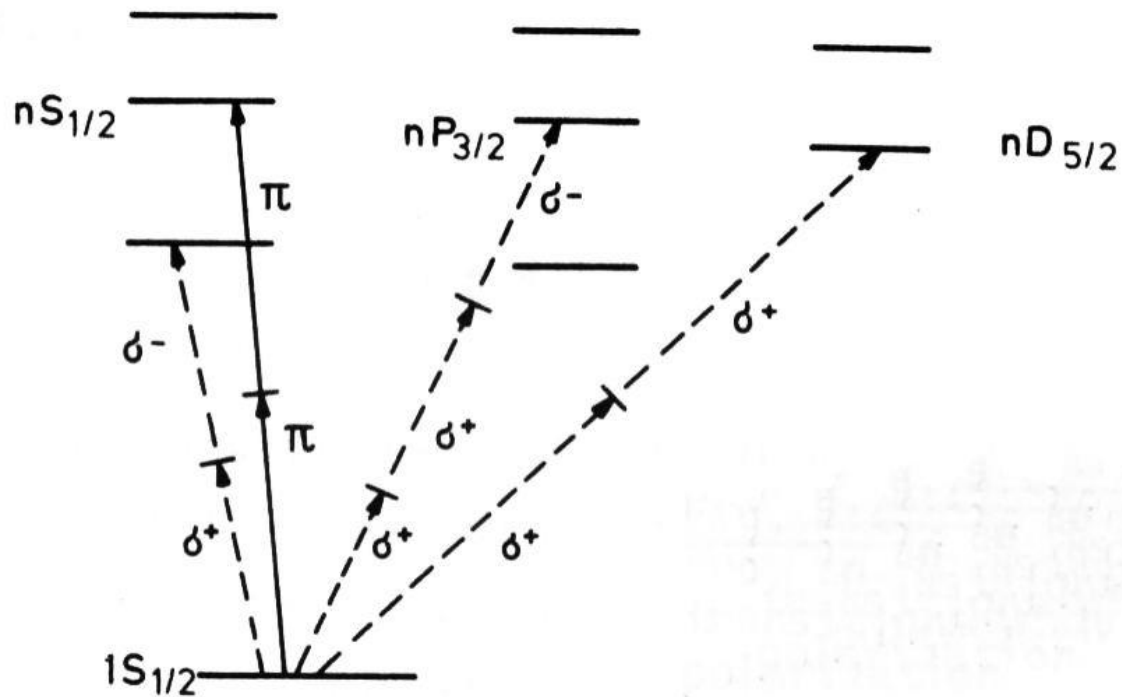
引入“虚能级”

- a) $E_i + \hbar\omega_1 \rightarrow E_v$ $E_v + \hbar\omega_2 \rightarrow E_f$
- b) $E_i + \hbar\omega_2 \rightarrow E_v$ $E_v + \hbar\omega_1 \rightarrow E_f$

$$A_{if} \propto \frac{\gamma_{if}}{[\omega_{if} - \omega_1 - \omega_2 + \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} \cdot \left| \sum_k \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_2}{(\omega_1 - \omega_{ki} - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v})} + \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_1}{(\omega_2 - \omega_{ki} - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v})} \right|^2 \cdot I_1 I_2$$

两个矩阵元 \mathbf{R}_{ik} 和 \mathbf{R}_{kf} 都必须非零，相应的单光子跃迁是允许的偶极跃迁。

在原子双光子光谱学中， $s \rightarrow s$ 或 $s \rightarrow d$ 跃迁是许可的， $s \rightarrow p$ 跃迁是禁戒的。



用线偏振（实线）和圆偏振（虚线）双光子或三光子跃迁时，从基态 $1S$ 可到达的某些原子激发态。