

# 第十一章 高分辨激光光谱

## 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 $1 \text{ mW/cm}^2$ 强度)

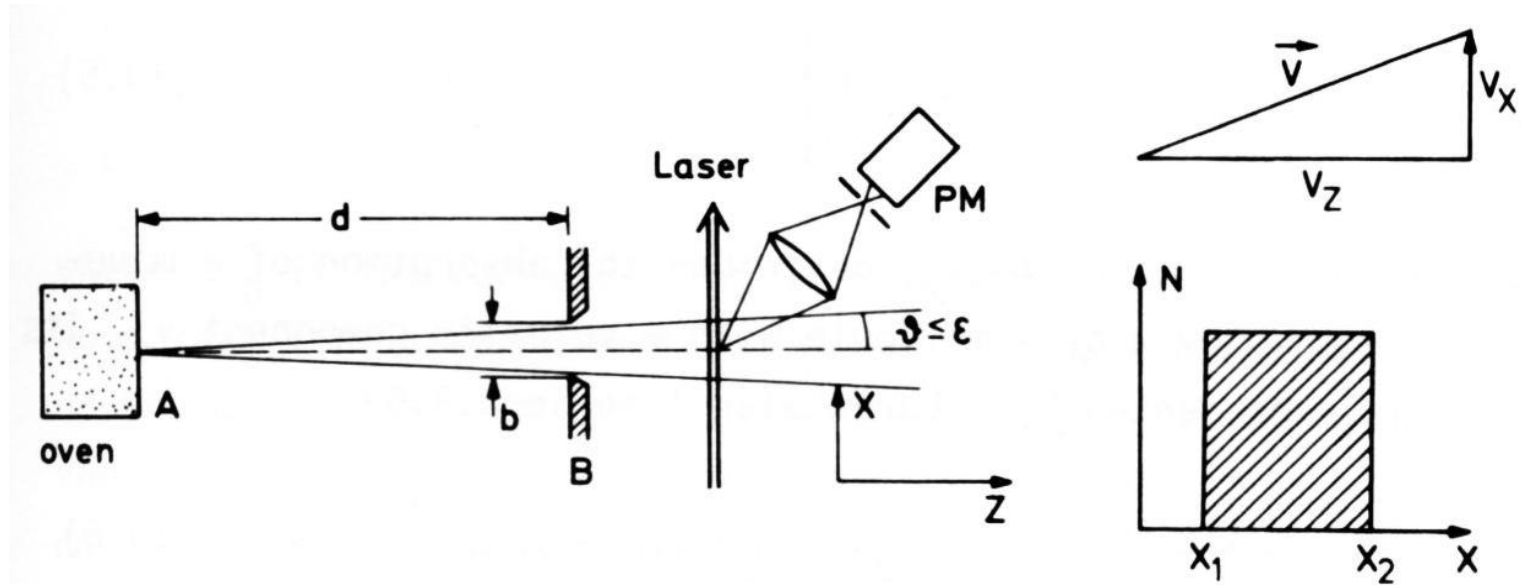
11.1 准直分子束光谱学

11.2 饱和吸收光谱学

11.3 偏振光谱学

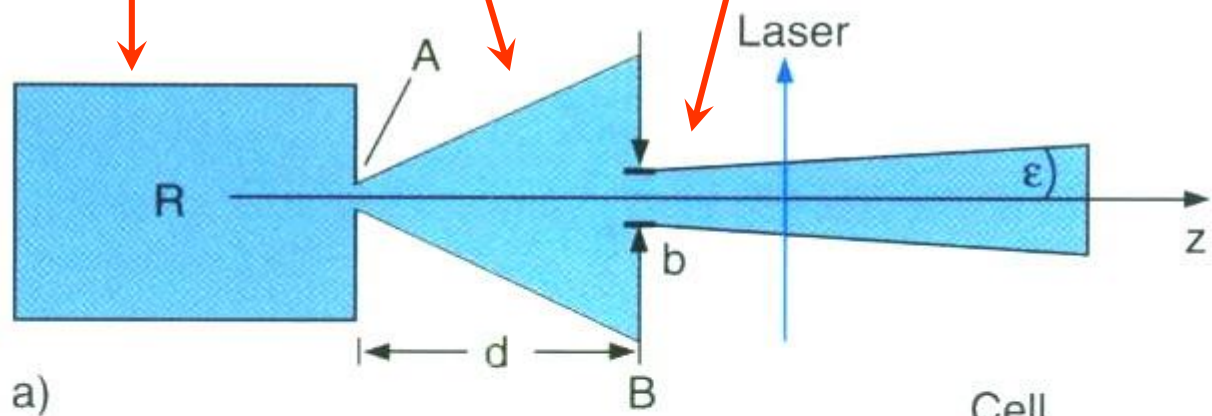
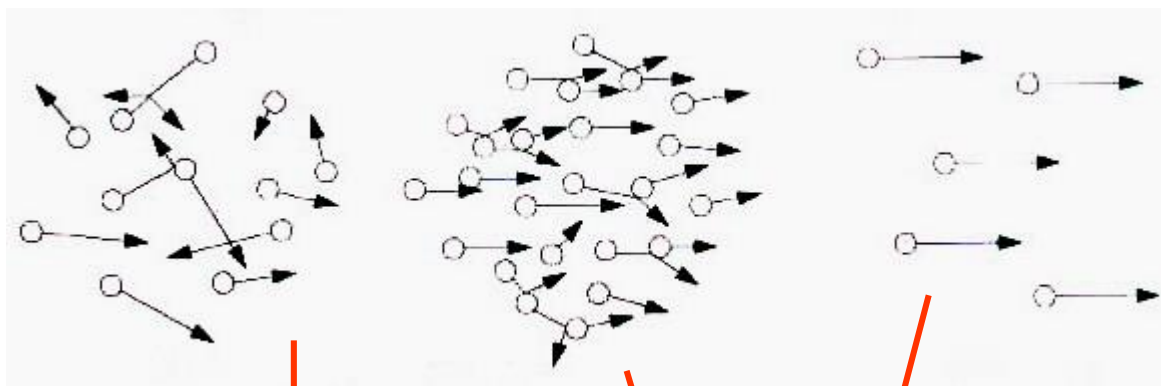
11.4 无多普勒多光子光谱学

# 11.1 准直分子束光谱学

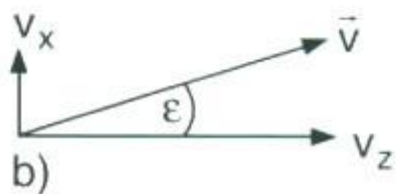


(a)准直分子束示意图；(b)从点源扩散出来的准直束的准直比和密度轮廓 $n(x)$

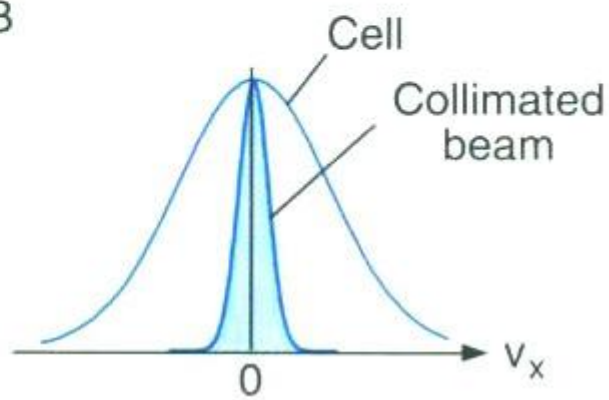
$$\frac{v_x}{v_z} = \tan \epsilon = \frac{b}{2d}$$



a)



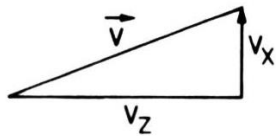
b)



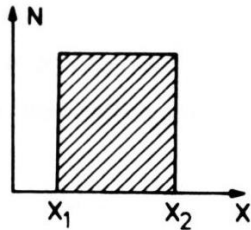
具有在间隔 $v$ 到 $v + dv$ 内的速度 $v = |\mathbf{v}|$ 的分子密度 $n(v)dv$ 在离源A距离 $r = (z^2 + x^2)^{1/2}$ 处可以描述为:

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

$$v_p = (2kT/m)^{1/2} \quad C = (4/\sqrt{\pi})v_p^{-3} \quad N = \int n(v)dv$$



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



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

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

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

$$r^2 = z^2 + x^2; v_x/v = x/r; \text{ 有 } dv_x = (x/r)dv, \cos\theta = z/r$$

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

$$r \approx z, \text{ 对 } x \text{ 积分得: } \alpha(\omega) = \frac{CNv_p^2}{r} \int \exp \left[ - \left( \frac{v_x}{v_p \sin \varepsilon} \right)^2 \right] \sigma(\omega, v_x) dv_x$$

对速度积分转换成对频率积分:

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

通常的佛克  
托线型:

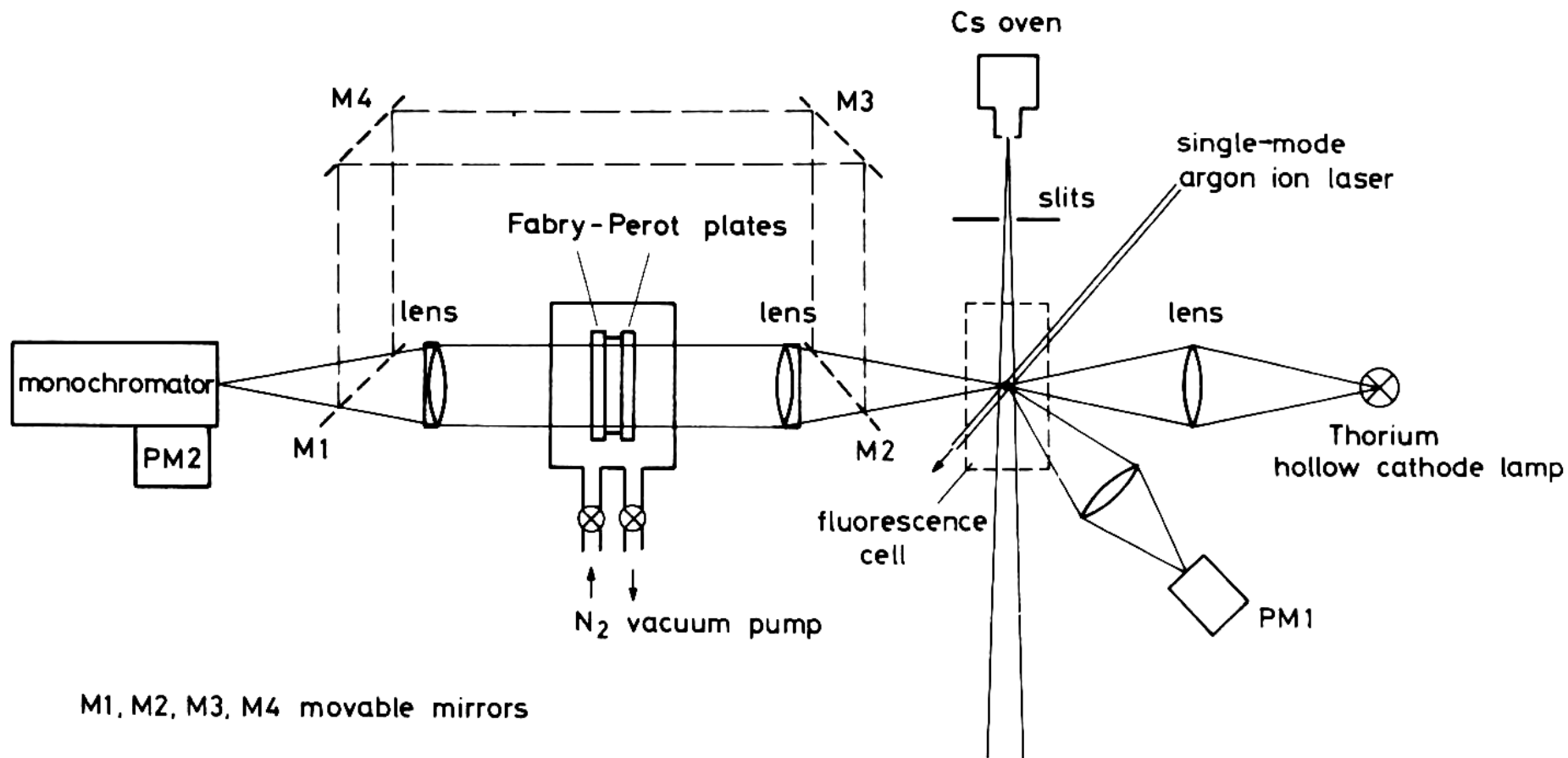
$$I(\omega) = C \int_0^\infty \frac{\exp[-(c/v_p)(\omega_0 - \omega')/\omega_0]^2}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega'$$

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

热平衡下的多普勒线宽：  $\Delta\omega_D = 2\omega_0(v_p/c)(\ln 2)^{1/2}$

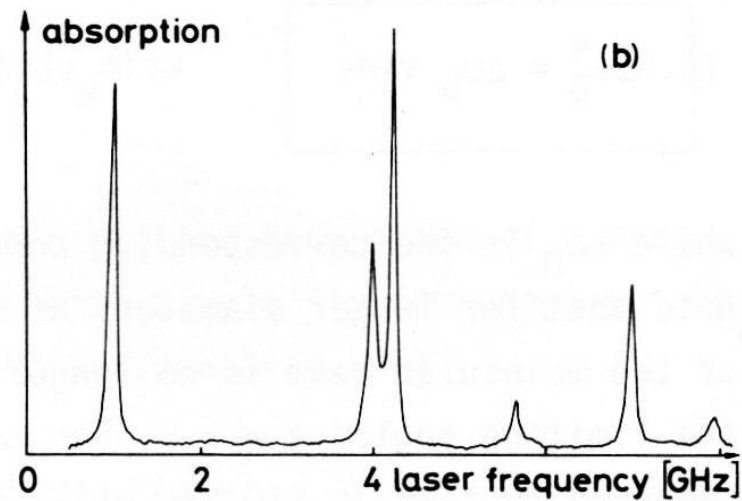
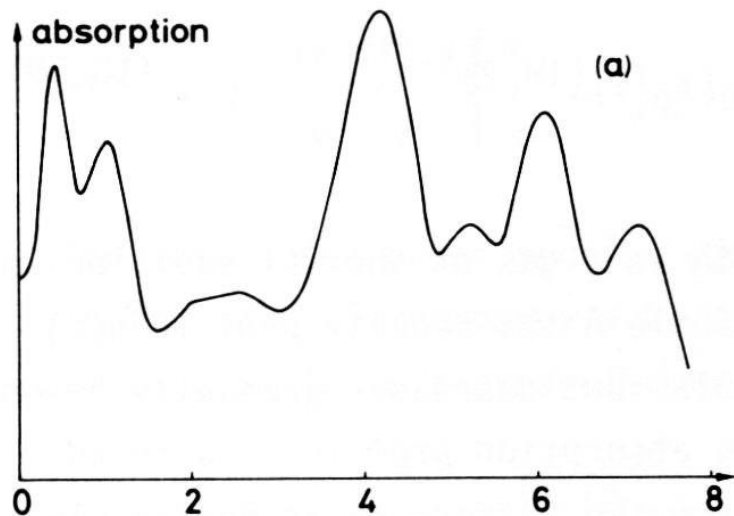
$$\alpha(\omega) = C' \int_0^\infty \frac{\exp[-(c/v_p \sin \varepsilon)(\omega_0 - \omega')/\omega_0]^2}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega'$$

分子束中的多普勒线宽：  $\Delta\omega_D^* = \Delta\omega_D \sin \varepsilon$



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





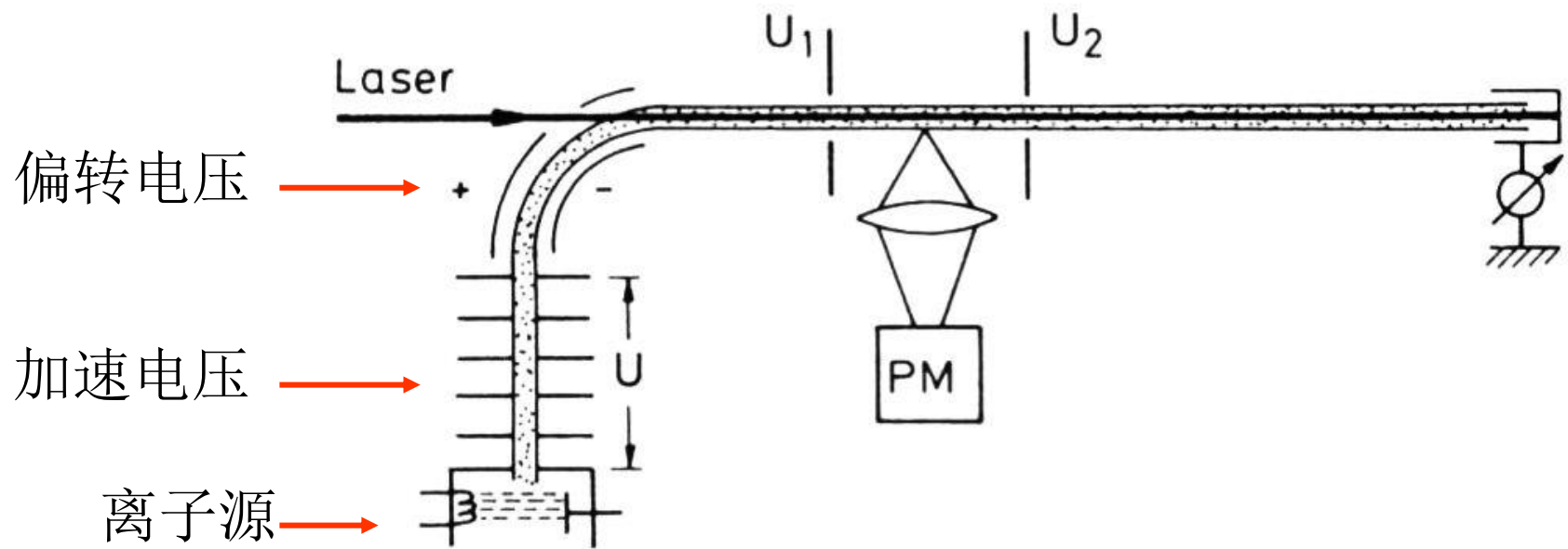
$\text{Cs}_2$ 在 $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ 附近的谱线  
(a)在铯蒸汽池中, (b)准直铯束中。

## 2. 快离子束激光光谱学

准直分子束：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——“几何冷却”。

快离子束：通过加速电压实现纵向速度分布 $n(v_z)$ 的压缩——“加速冷却”。

## 速度调谐



快离子束激光光谱学，激光束与离子束共线

第一个离子初速度:  $v_1(0) = 0$       第二个离子初速度:  $v_2(0)$

加速后的能量:  $E_1 = eU = \frac{m}{2} v_1^2$  (a)

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

(a) - (b):  $v_2^2 - v_1^2 = v_2^2(0)$

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

因为:  $eU \gg \frac{m}{2} v_2^2(0)$        $v = 0.5(v_2 + v_1) \approx v_1 = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$

$$\Delta v = v_2 - v_1 = \frac{v_2^2(0)}{2v}$$

$$\Delta\nu = \frac{v_2^2(0)}{2\nu} = \nu_2(0) \frac{v_2(0)}{2\sqrt{\frac{2eU}{m}}} = \nu_2(0) \sqrt{\frac{mv_2^2(0)}{8eU}} = \nu_2(0) \sqrt{\frac{\Delta E_{th}}{4eU}}$$

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right) = \omega_0 \left( 1 + \sqrt{\frac{2eU}{mc^2}} \right)$$

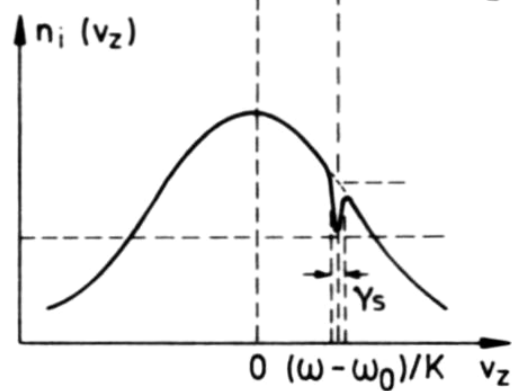
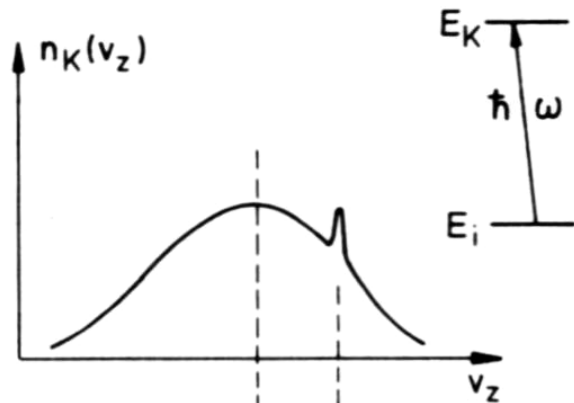
吸收频率的多普勒调谐：

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  $\omega$ 。

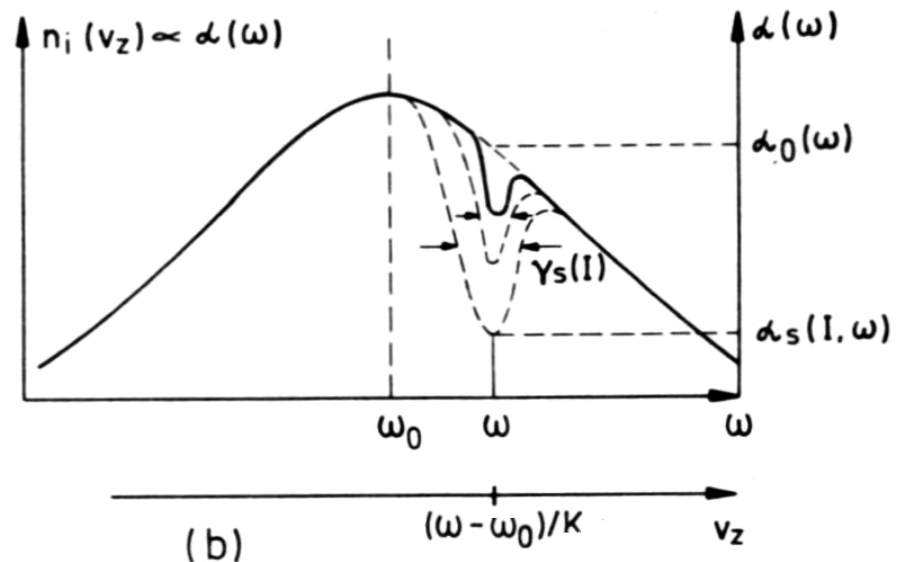
## 11.2 饱和吸收光谱学

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。

# 1. 基本概念



(a)



(b)

(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。

以速度  $v$  运动的、在能级  $E_i$  上分子的吸收截面是：

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

$$g(\omega - \omega_0 - kv_z) = \frac{\gamma_s}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s / 2)^2} \quad \gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0}$$

未饱和粒子数差：
$$\Delta n_0(v_z) = n_i(v_z) - (g_i / g_k) n_k(v_z)$$

饱和粒子数差速度分布：

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



驻波场:  $E = E_0 \cos(\omega t - kz) + E_0 \cos(\omega t + kz) = 2E_0 \cos \omega t \cos kz$

驻波场  
总吸收:  $\alpha_s(\omega) = \int \Delta n_s(v_z) [\sigma(\omega - \omega_0 - kv_z) + \sigma(\omega - \omega_0 + kv_z)] dv_z$

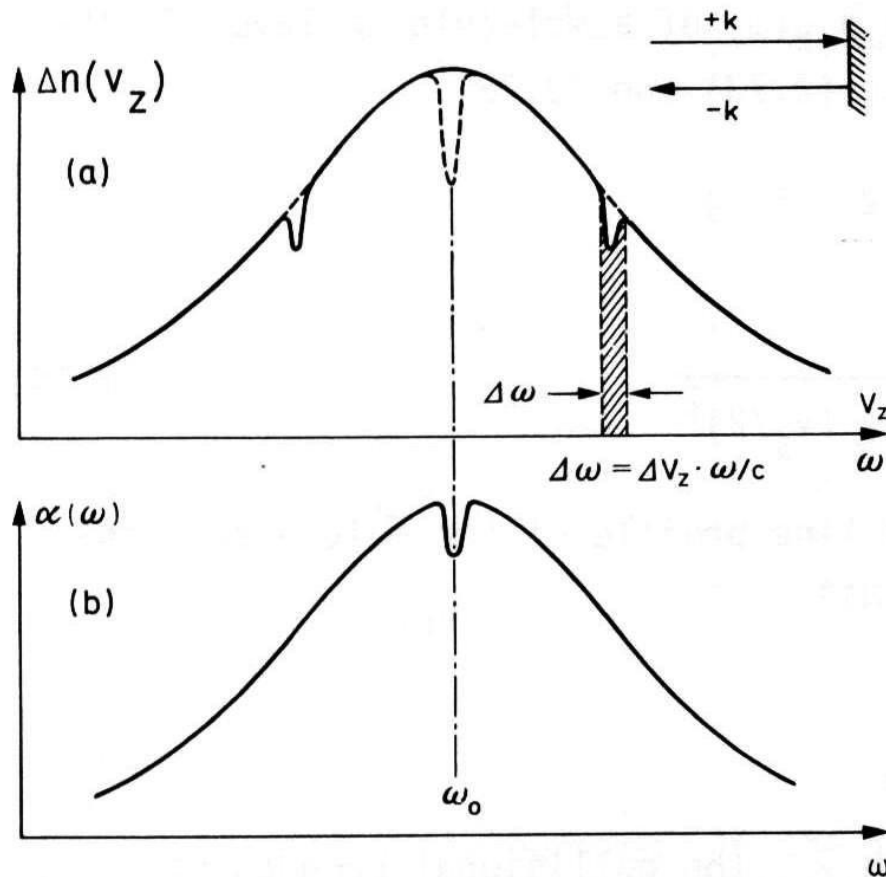
$$\Delta n_s(v_z) = \Delta n_0(v_z) \left[ 1 - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} - \frac{(\gamma/2)^2 S_0}{(\omega - \omega_0 + kv_z)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right]$$

设 $S_0 \ll 1$ , 经过近似和一些运算后, 得到驻波场的多普勒线型:

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

$$\alpha_0(\omega) = CN \exp[-(\ln 2)(\omega - \omega_0)^2 / \delta\omega_D^2]$$

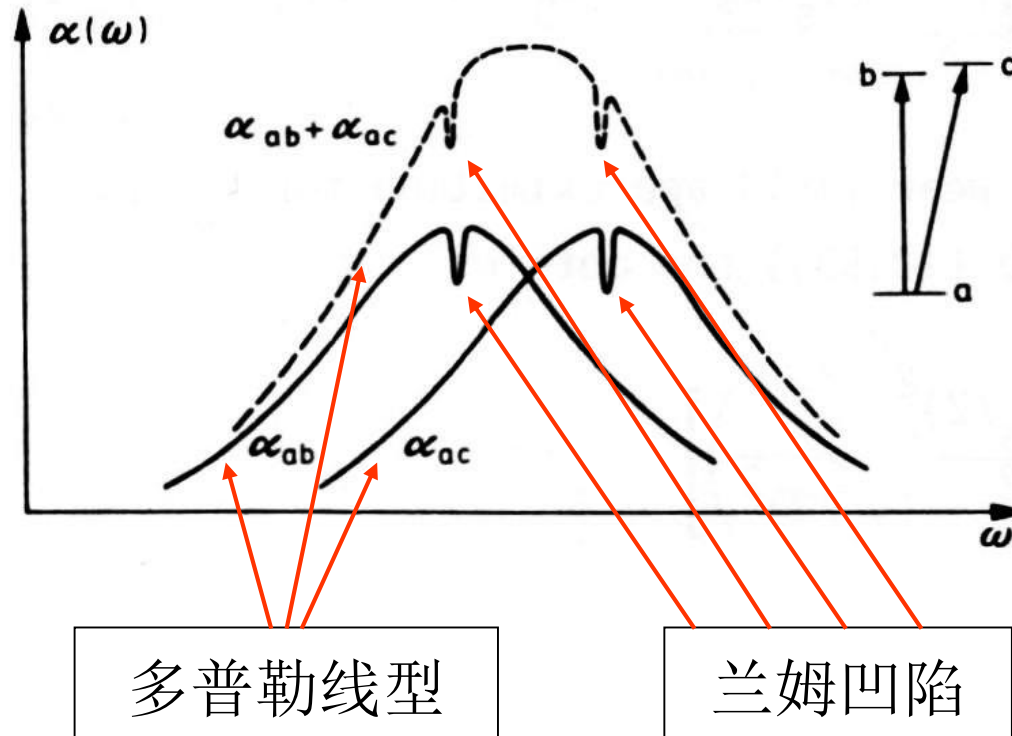
$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[ 1 - \frac{S_0}{2} \left( 1 + \frac{(\gamma_s/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right) \right]$$

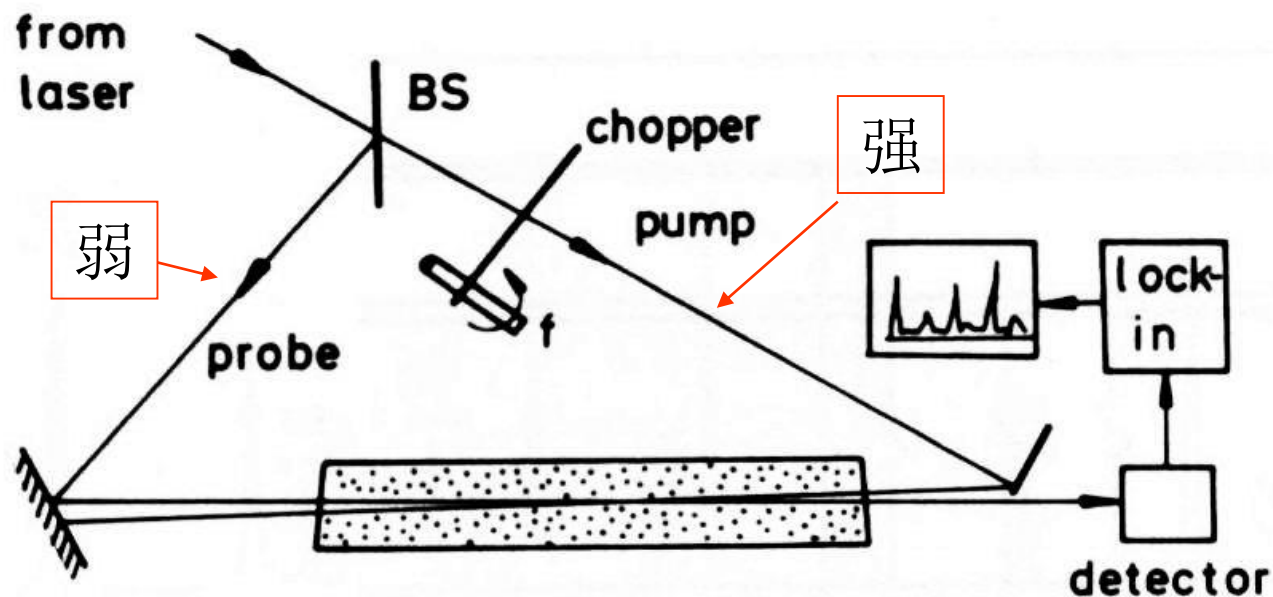


- (a) 由两束反向传播的、频率  $\omega \neq \omega_0$  的光波在速度分布  $n_i(v_z)$  上对称地烧出Bennet孔；
- (b) 在多普勒增宽吸收线  $\alpha(\omega)$  中心  $\omega = \omega_0$  处的兰姆凹陷

## 2. 无多普勒饱和光谱学

无多普勒饱和光谱学：利用多普勒增宽吸收系数 $\alpha(\omega)$ 中的窄的兰姆凹陷，分辨在多普勒极限光谱学中完全被掩盖的紧靠的吸收线。

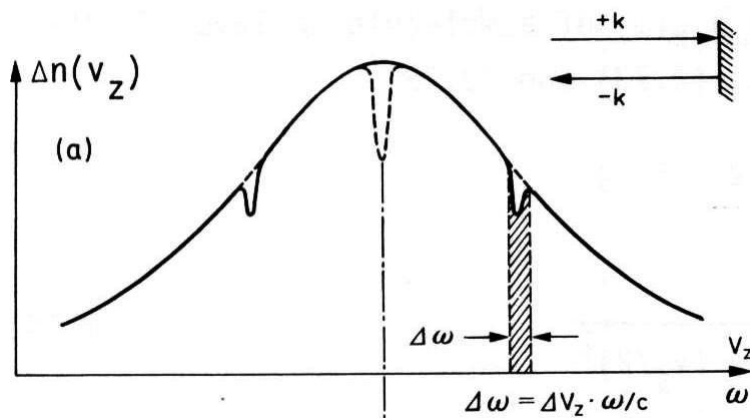




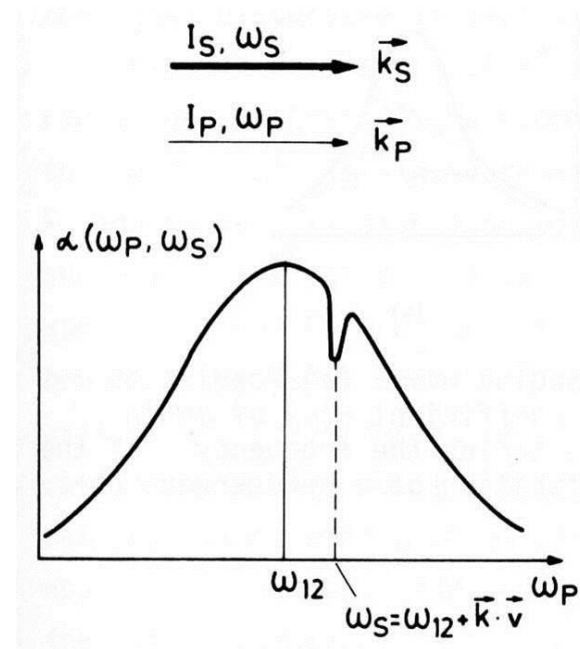
一种典型的饱和光谱学的实验装置

- 问题：1. 为什么用一束强光和一束弱光？  
2. 为什么斩波强光而不是探测光？

两种探测具内特孔方法的比较：利用率不一样

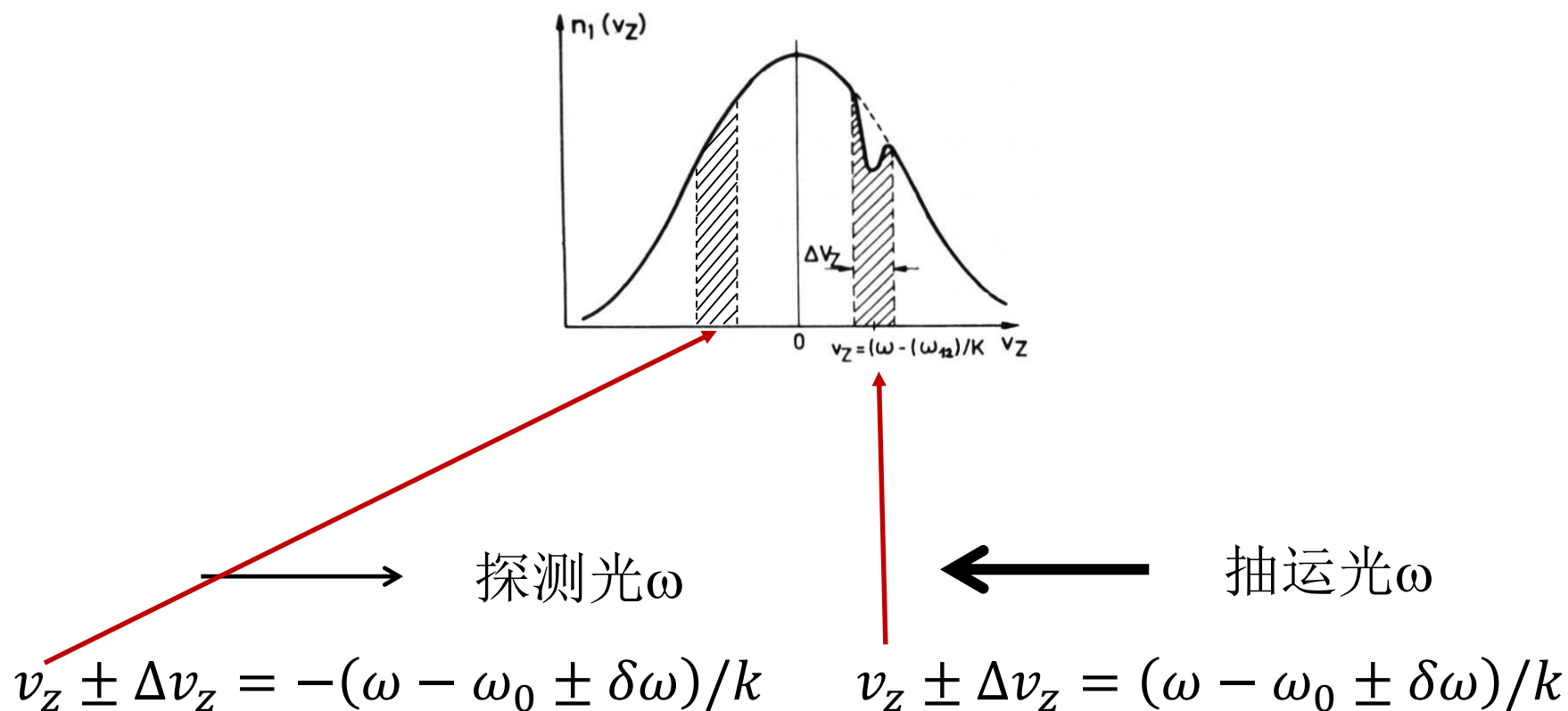


两束强光、驻波场

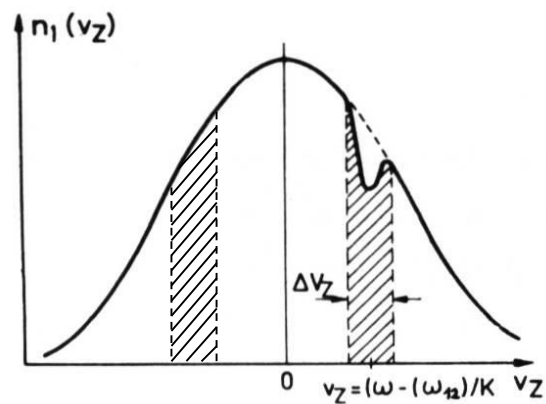


强抽运光、弱探测光、  
非驻波场

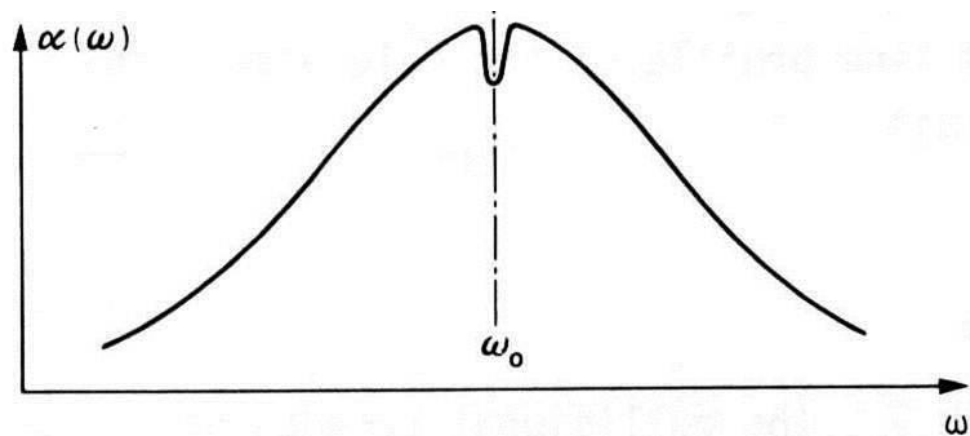
抽运光产生的粒子数分布：



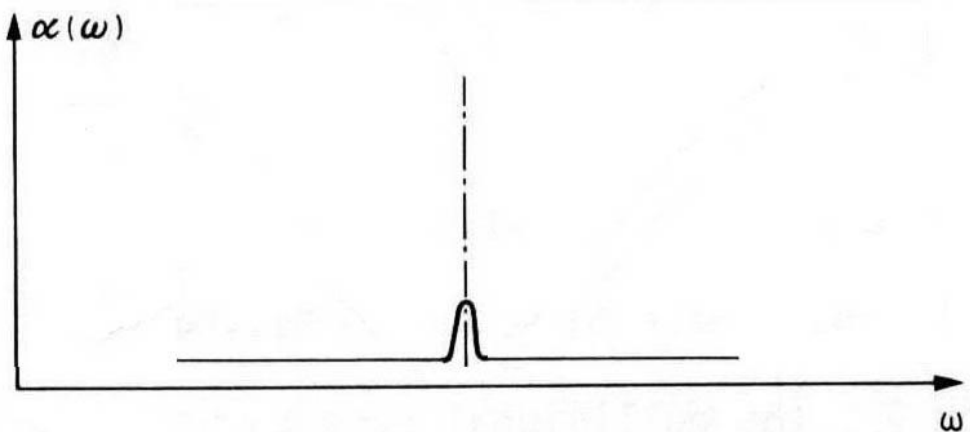
抽运光产生的  
粒子数分布：

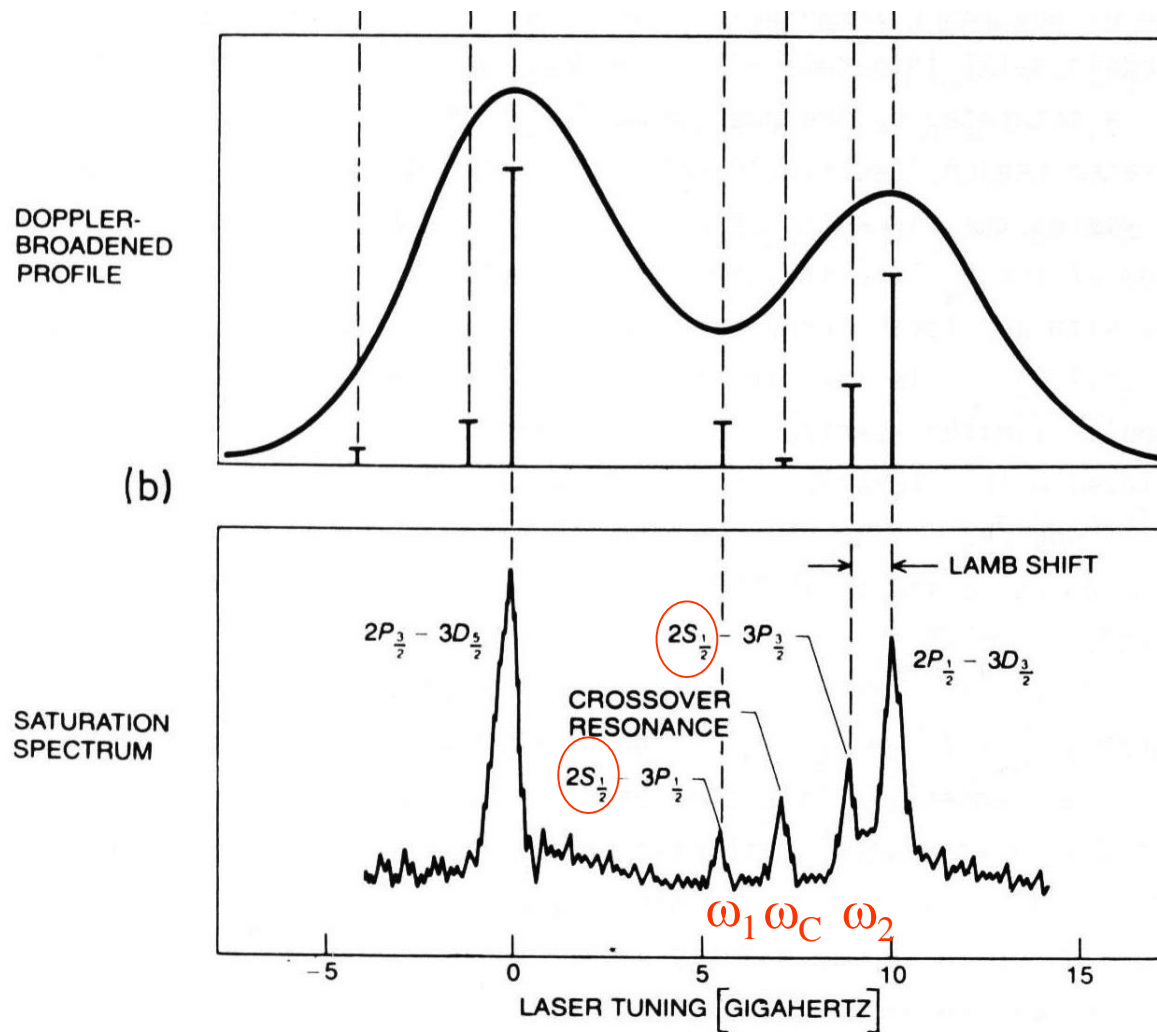


对探测光  
斩波：



对抽运光  
斩波：

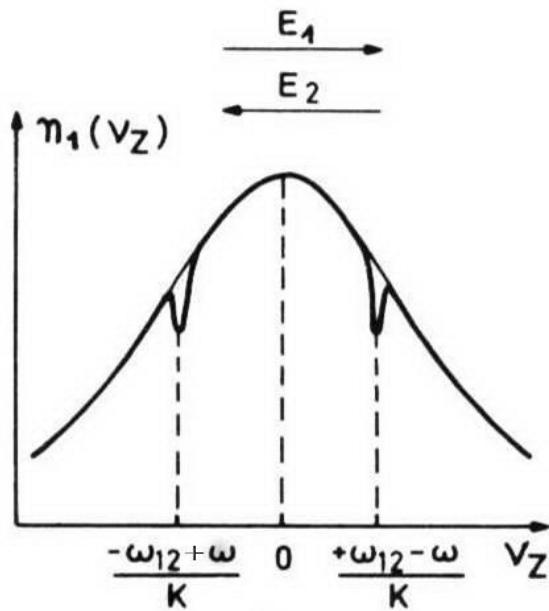




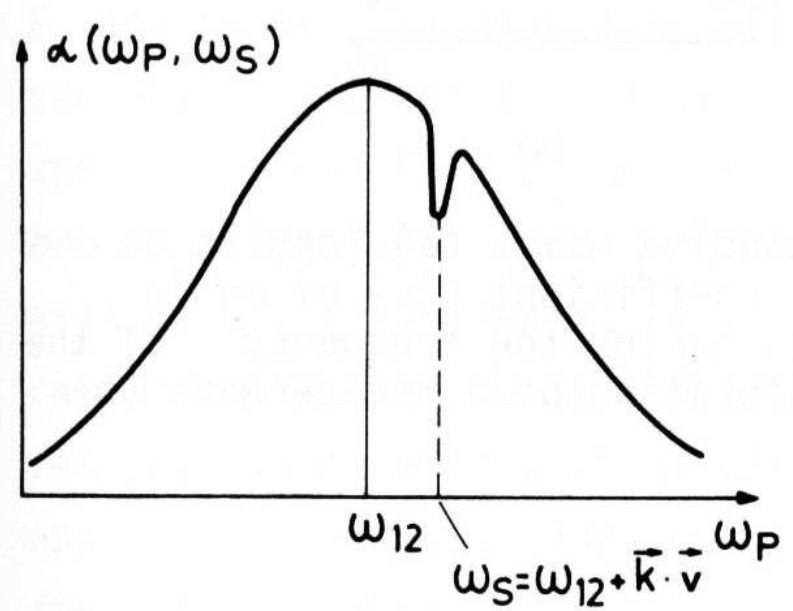
由氢的巴尔末 $\alpha$ 线的饱和光谱学测量里德堡常数

激光器线宽：7 MHz，光谱分辨率：30 MHz。





$$\omega_c = \omega_1 + k_1 v'_z$$



$$\omega_c = \omega_2 + k_2 v''_z$$

$$k_1 = -k_2 = k$$

$$v'_z = \frac{\omega_c - \omega_1}{k}$$

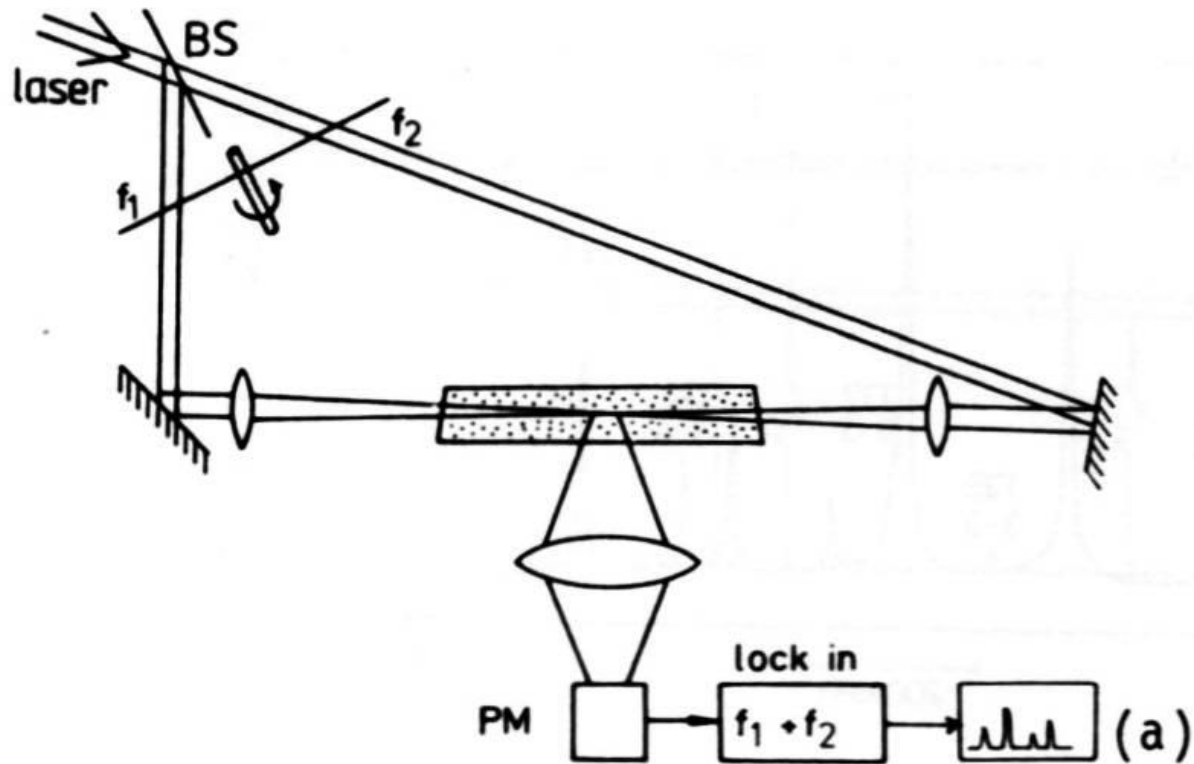
$$v''_z = -\frac{\omega_c - \omega_2}{k}$$

$$v'_z = v''_z$$

$$\omega_c - \omega_1 = -\omega_c + \omega_2$$

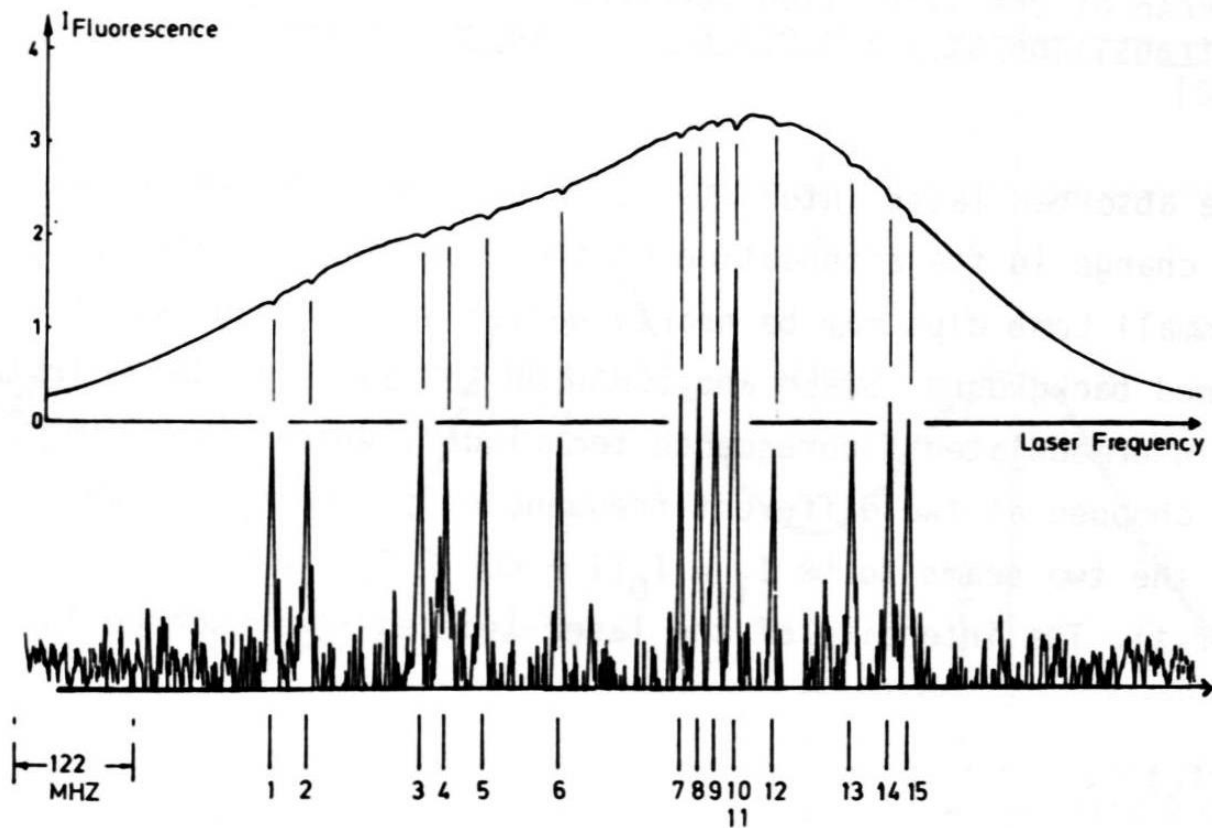
**内调制荧光技术：**通过正比于被吸收激光强度的激光感生荧光强度测量吸收。

解决的**问题：**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。



用内调制荧光技术的饱和光谱学实验装置

$$f_1 = 600 \text{ Hz}, \quad f_2 = 900 \text{ Hz}$$



$f_2 = 0$ 时

兰姆凹陷:  $f_1$

线性荧光:  $f_1 \& f_2$

$f_2 \neq 0$ 时

兰姆凹陷:  $f_1 \pm f_2$

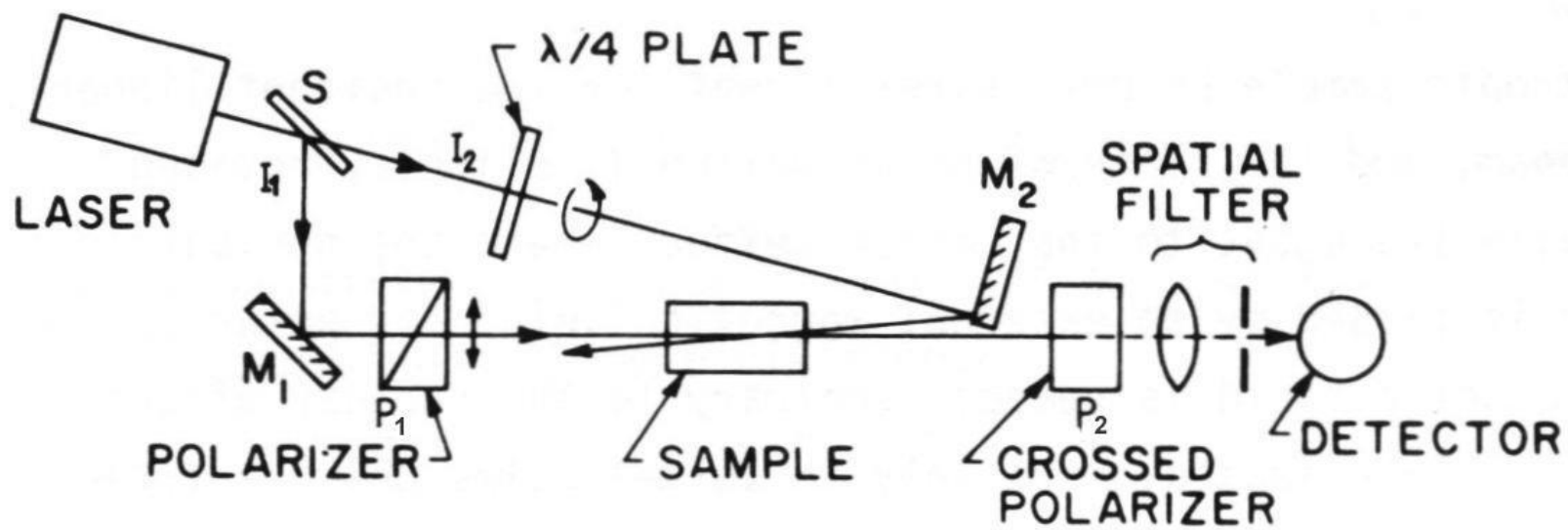
线性荧光:  $f_1 \& f_2$

以抽运束斩波频率 $f_1$ （上线迹）和 $f_1+f_2$ （下线迹）  
监察的 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 处 $\text{I}_2$ 超精细光谱。

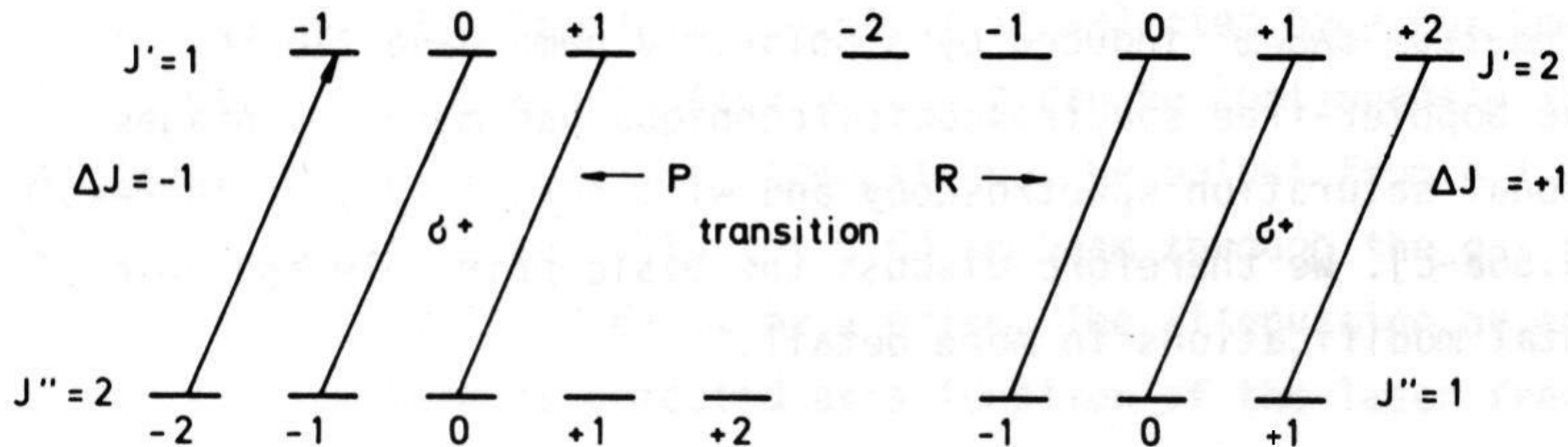
## 11.3 偏振光谱学

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。

优点：背景噪声小。



偏振光谱学实验装置示意图

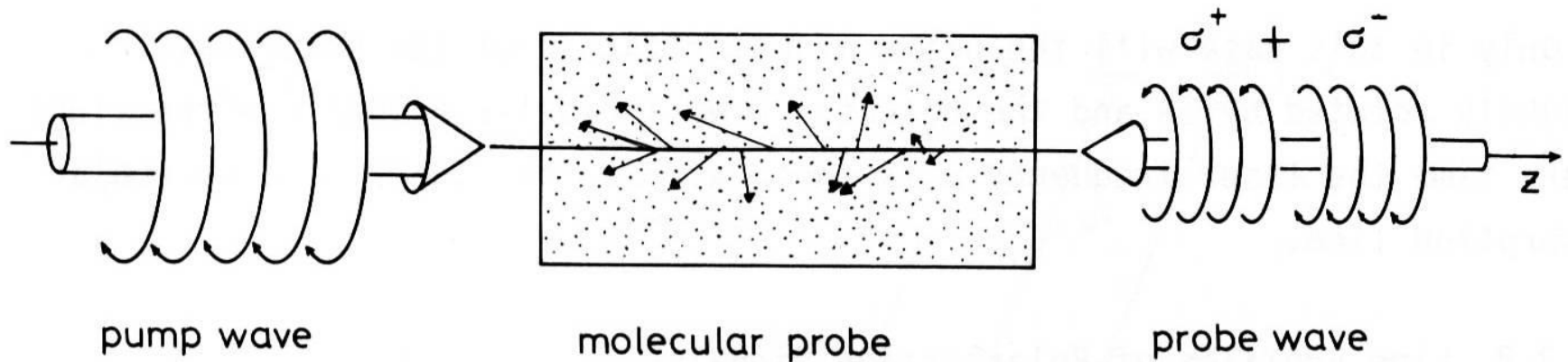


左旋圆偏光 $\sigma^+$ 的选择性的光抽运，选择定则为 $\Delta M = +1$

耗尽的程度依赖于：1. 抽运光强度 $I_2$ 、2. 吸收截面 $\sigma(J'', M'' \rightarrow J', M')$ 、3. 可以使能级 $(J'', M'')$ 再增加粒子数的可能的弛豫过程。

抽运的结果：产生不相等的饱和，导致M个子能级的非均匀粒子数布居  $\rightarrow$  角动量矢量 $\mathbf{J}$ 的取向产生各向异性分布  $\rightarrow$  双折射。

## 11.3.2 偏振信号的谱线线型



左旋圆偏抽运光 ( $\sigma^+$ ) 产生不均匀耗尽  
导致对于  $\sigma^+$  和  $\sigma^-$  探测光的不同吸收系数

与泵浦光相互作用的分子群:  $v_z \pm \Delta v_z = (\omega - \omega_0 \pm \delta\omega)/k$

与探测光相互作用的分子群:  $v_z \pm \Delta v_z = -(\omega - \omega_0 \pm \delta\omega)/k$

$\omega = \omega_0 \pm \delta\omega \rightarrow v_z = 0 \pm \Delta v_z$ , 则两束光和同一群分子相作用



线偏振探测光： $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - kz)}$   $\mathbf{E}_0 = \{E_{0x}, 0, 0\}$

分解为一个左旋和一个右旋的圆偏振分量组成：

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^+ + \mathbf{E}_0^-$$

$$2\mathbf{E}_0^+ = \mathbf{E}_{0x} + i\mathbf{E}_{0y} \quad 2\mathbf{E}_0^- = \mathbf{E}_{0x} - i\mathbf{E}_{0y}$$

$$\text{且：} \quad E_{0x} = E_{0y} = E_0$$

两个圆偏分量具有不同的吸收系数 $\alpha^+$ 和 $\alpha^-$ 和折射率 $n^+$ 和 $n^-$ ：

$$\Delta n = n^+ - n^- \text{ 和 } \Delta\alpha = \alpha^+ - \alpha^-$$

$$2\mathbf{E}_0^+ = \mathbf{E}_{0x} + i\mathbf{E}_{0y} \quad 2\mathbf{E}_0^- = \mathbf{E}_{0x} - i\mathbf{E}_{0y}$$

经过程长为L的样品抽运区域后，两个分量是：

$$E^+ = E_0^+ e^{i[\omega t - k^+ L + i(\alpha^+ / 2)L]}$$

$$E^- = E_0^- e^{i[\omega t - k^- L + i(\alpha^- / 2)L]}$$

输出光的y分量：

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

假设吸收和折射率改变很小：

$$(\alpha^+ - \alpha^-)L \ll 1 \quad (k^+ - k^-)L \ll 1$$

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

$$E_y \approx E_0 [(\omega L / 2c)(n^+ - n^-) - i(\alpha^+ - \alpha^-)L / 4] e^{i(\omega t + \varphi)}$$

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

检偏器  
偏离y轴


窗口双  
折射

$$n = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}$$

$$\alpha = \frac{\omega_p^2}{c} \cdot \frac{\gamma}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}$$

$$= \frac{\frac{\omega_p^2}{\gamma c}}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} \right)^2} = \frac{\alpha_0}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} \right)^2}$$

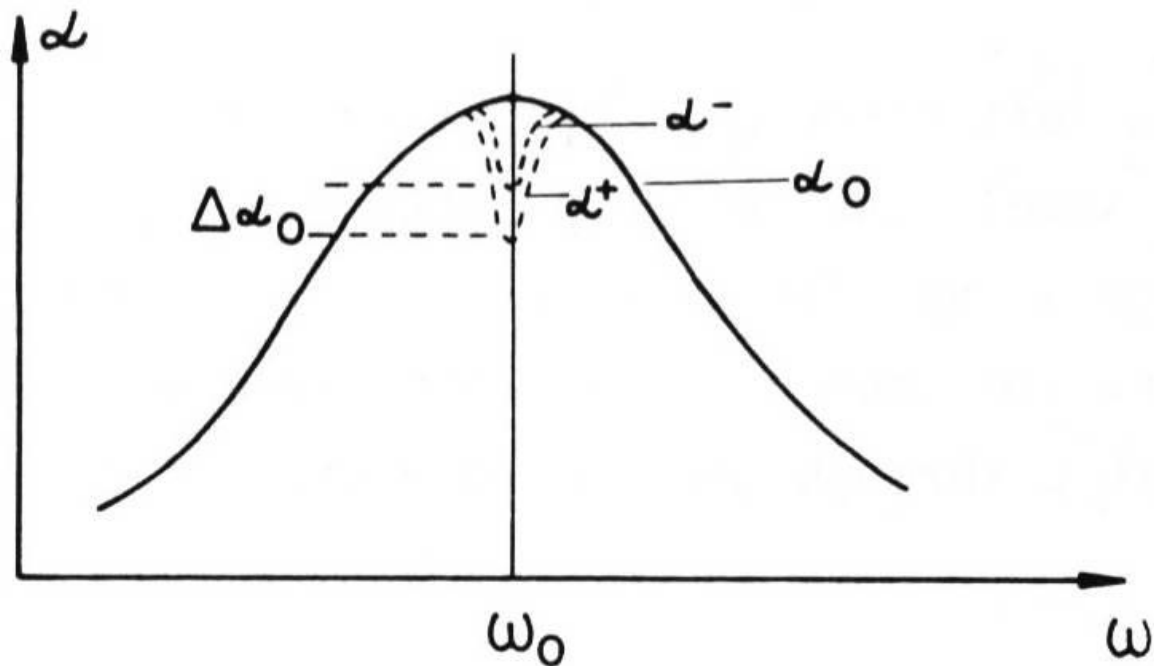
$$\alpha_0^+ = \frac{\omega_p^2}{c} \cdot \frac{1}{\gamma_+} \qquad \alpha_0^- = \frac{\omega_p^2}{c} \cdot \frac{1}{\gamma_-}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha^+ - \alpha^- &= \frac{\alpha_0^+}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_+} \right)^2} - \frac{\alpha_0^-}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_-} \right)^2} \\
 &= \frac{\alpha_0^+ - \alpha_0^-}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_+} \right)^2} + \frac{\alpha_0^-}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_+} \right)^2} - \frac{\alpha_0^-}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_-} \right)^2} \\
 &\approx \frac{\alpha_0^+ - \alpha_0^-}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_+} \right)^2}
 \end{aligned}$$


$$x = \frac{2(\omega_0 - \omega)}{\gamma}$$

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta\alpha_0}{1 + x^2}$$

## $\alpha^+ - \alpha^-$ 的光谱线型



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 $\alpha^+$ 和 $\alpha^-$ 的光谱线型

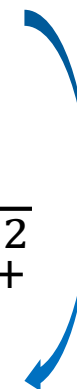
$$\Delta\alpha = \frac{\Delta\alpha_0}{1+x^2} \quad x = \frac{2(\omega_0 - \omega)}{\gamma}$$

$$n = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}$$

$$\alpha_0^+ = \frac{\omega_p^2}{c} \cdot \frac{1}{\gamma_+} \quad \omega_p^2 = \alpha_0^+ c \gamma_+ \quad \alpha_0^- = \frac{\omega_p^2}{c} \cdot \frac{1}{\gamma_-} \quad \omega_p^2 = \alpha_0^- c \gamma_-$$

$$n_+ = 1 + \frac{\alpha_0^+ c \gamma_+}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_+^2}$$

$$n_- = 1 + \frac{\alpha_0^- c \gamma_-}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_-^2}$$

$$\begin{aligned}
 n_+ - n_- &= \frac{\alpha_0^+ c \gamma_+}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_+^2} - \frac{\alpha_0^- c \gamma_-}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_-^2} \\
 &= \frac{(\alpha_0^+ - \alpha_0^-) c \gamma_+}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_+^2} + \frac{\alpha_0^- c \gamma_+}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_+^2} \\
 &\quad - \frac{\alpha_0^- c \gamma_-}{\omega} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_-^2}
 \end{aligned}$$


$$\approx \frac{\Delta \alpha_0 c}{\omega} \cdot \frac{\frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_+}}{1 + 4 \left( \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma_+} \right)^2}$$

$$x = \frac{2(\omega_0 - \omega)}{\gamma}$$

$$\approx \frac{\Delta \alpha_0 c}{2\omega} \cdot \frac{x}{1 + x^2}$$



$$\Delta n = \frac{\Delta\alpha_0 c}{2\omega} \cdot \frac{x}{1+x^2} \quad \Delta\alpha = \frac{\Delta\alpha_0}{1+x^2}$$

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

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

$$\frac{I_T}{I_0} = \theta^2 + b^2 + \frac{\theta L\Delta\alpha_0}{2} \cdot \frac{x}{1+x^2} - \frac{bL\Delta\alpha_0}{2} \cdot \frac{1}{1+x^2}$$

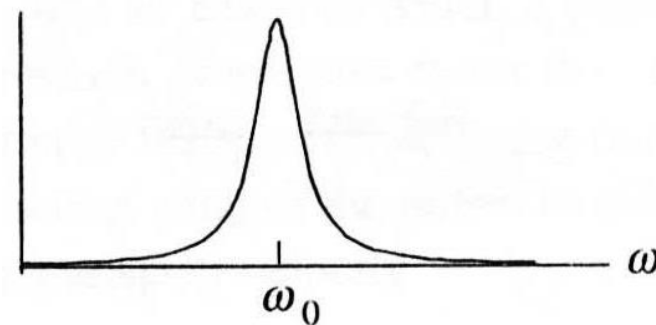
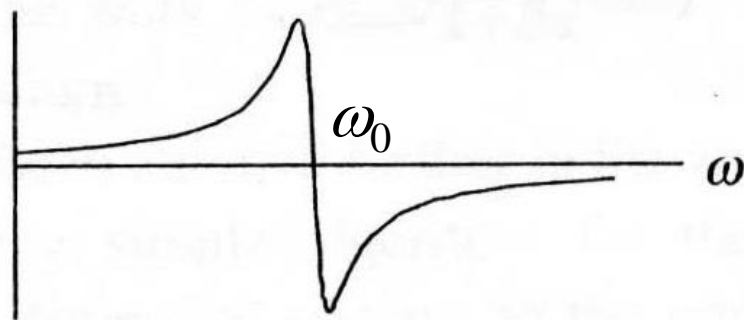
$$+ \left( \frac{L\Delta\alpha_0}{4} \right)^2 \left[ \left( \frac{x}{1+x^2} \right)^2 + \left( \frac{1}{1+x^2} \right)^2 \right]$$

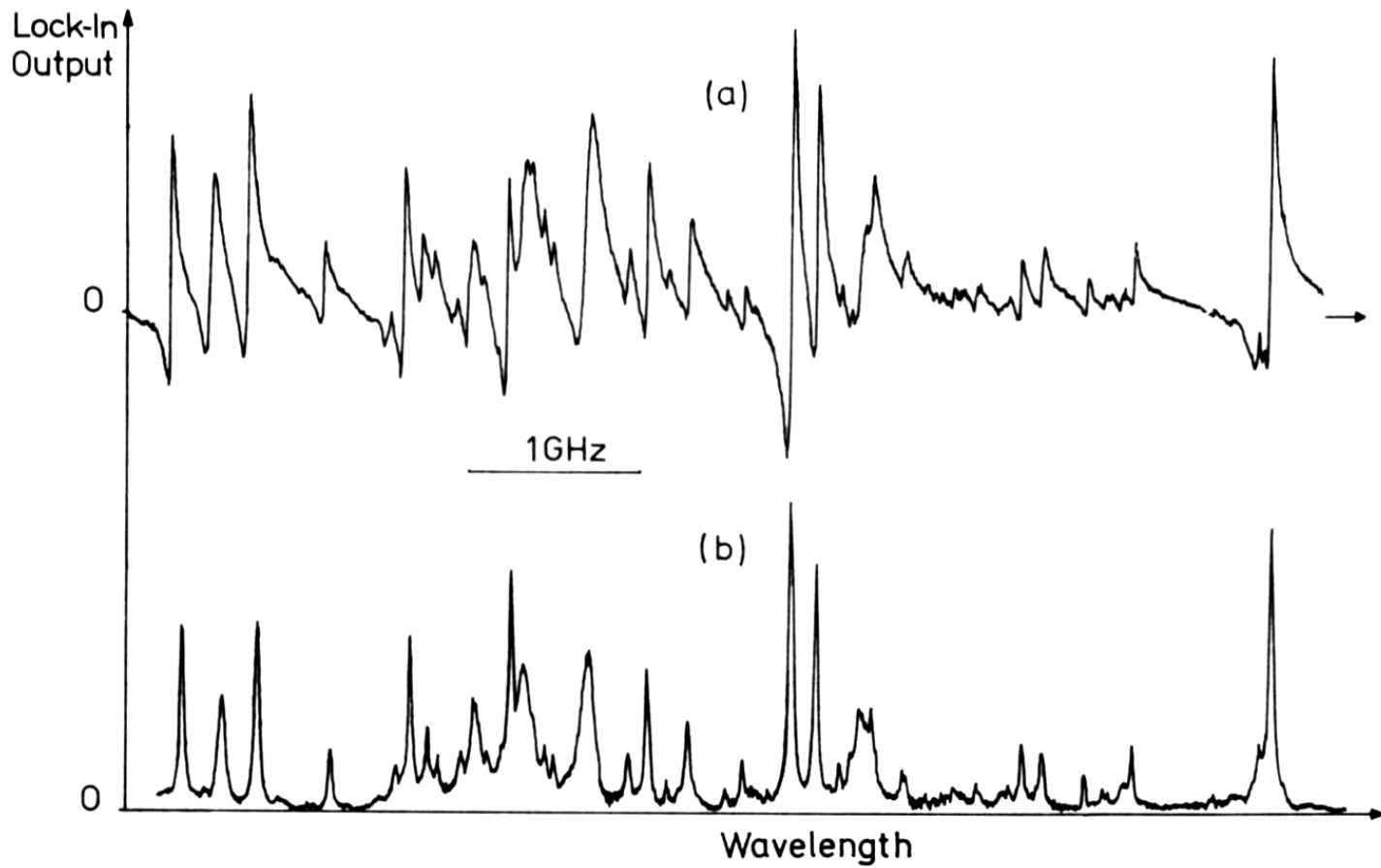
$$I_T = I_0 \left( \underbrace{\xi + \theta^2 + b^2}_{\text{不完全消光}} + \underbrace{\frac{\theta L \Delta \alpha_0}{2} \cdot \frac{x}{1+x^2}}_{\text{色散}} - \underbrace{\frac{b L \Delta \alpha_0}{2} \cdot \frac{1}{1+x^2}}_{\text{吸收}} \right)$$

不完全消光

色散

吸收





(a)  $\lambda = 488 \text{ nm}$ .  $\theta = 3'$ ; (b)  $\lambda = 488 \text{ nm}$ .  $\theta = 0'$ ;  
用圆偏振抽运和线偏振探测的 $\text{Cs}_2$ 的偏振光谱

抽运光线偏振，偏振面相对探测光偏振面偏转 $45^\circ$ 时：

假设抽运光： $E_x$ ，探测光： $E_x$ 和 $E_y$

抽运造成的饱和： $\alpha_x - \alpha_y$ 和 $n_x - n_y$

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



洛伦兹项

色散项

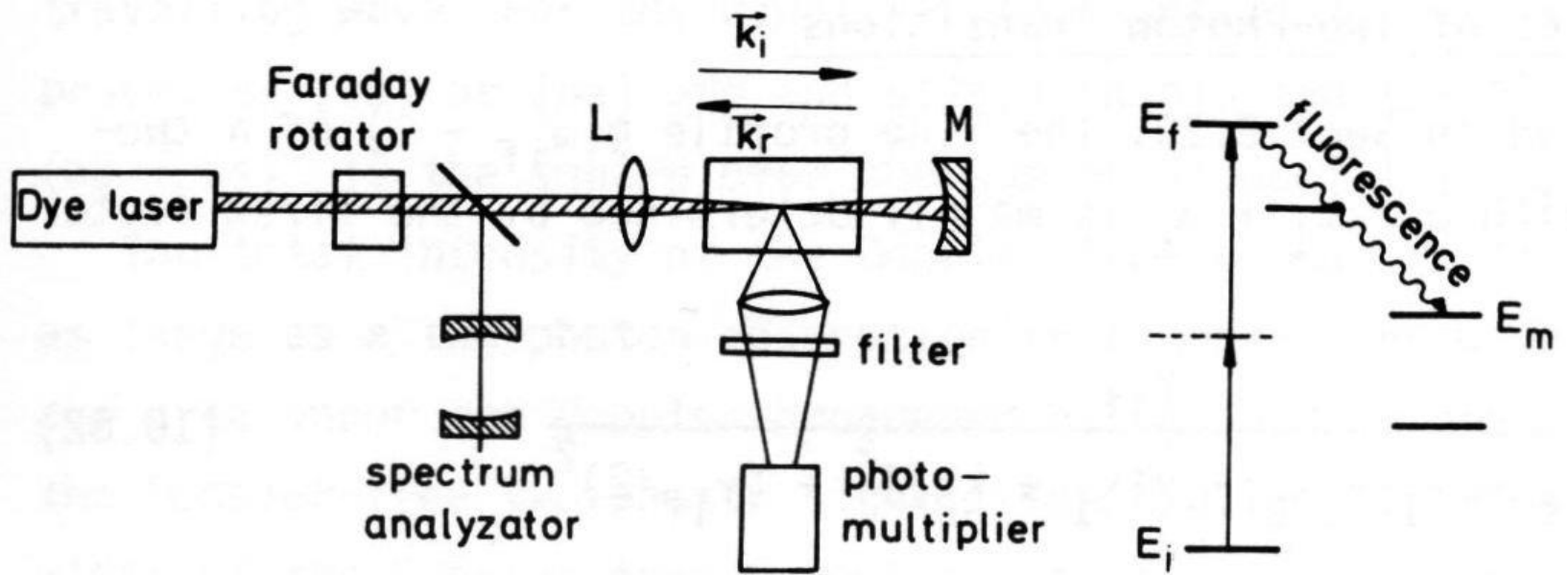
### 11.3.3 偏振光谱技术的优越性

- 1) 高的光谱分辨；
- 2) 高灵敏度：灵敏度比饱和光谱学的灵敏度高 $2 \sim 3$ 个数量级；
- 3) 标识光谱：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) 研究受激分子态：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。

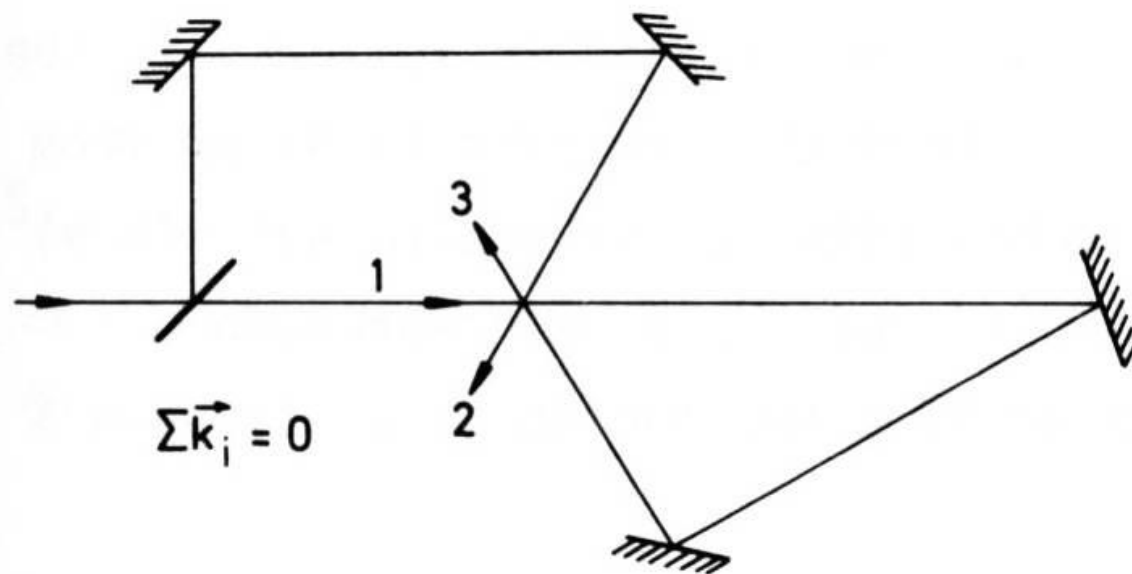
## 11.4 无多普勒多光子光谱学

与其它高分辨光谱技术的区别：

多光子光谱技术不需要进行速度筛选，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。



观察无多普勒双光子吸收的实验装置



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

双光子跃迁几率：

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

$\omega_1 = \omega_2$ 时：

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

无多普勒展宽

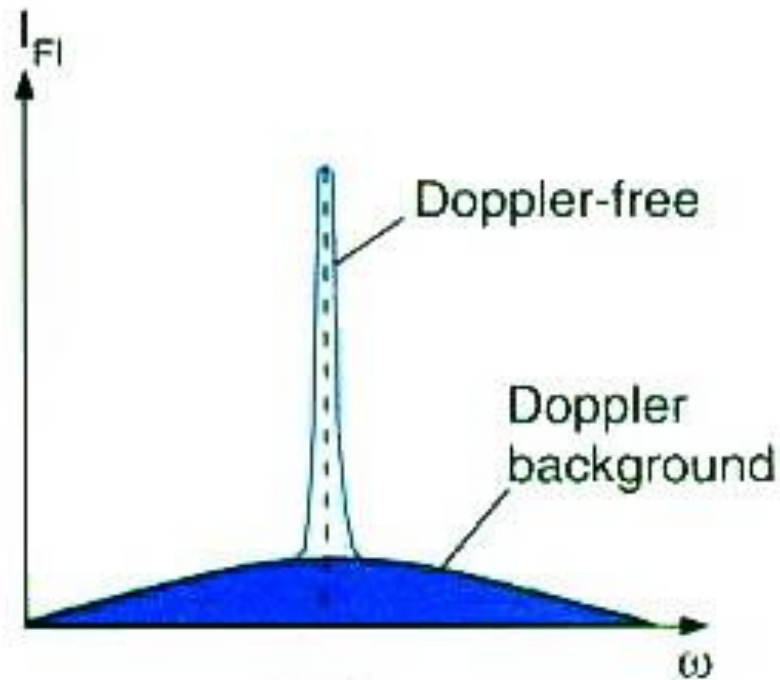
驻波场双光子吸收线型：

$$\frac{4\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega)^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} + \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_{if} / 2)^2} \\ + \frac{\gamma_{if}}{(\omega_{if} - 2\omega - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_{if} / 2)^2}$$

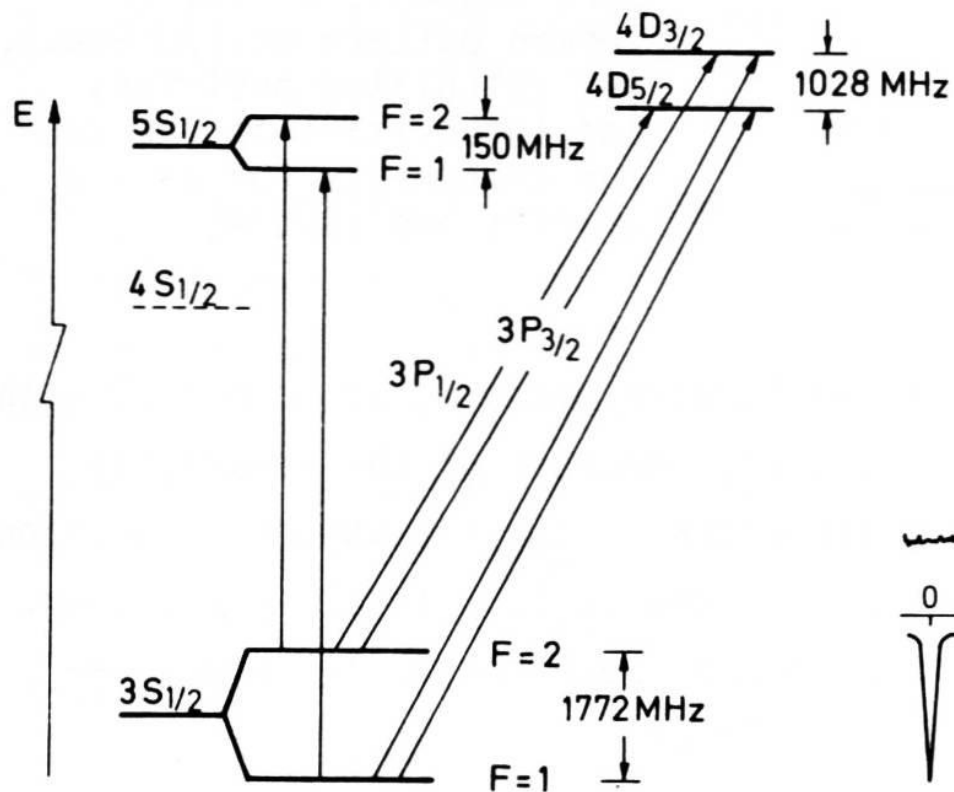
无多普勒展宽背景的吸收总强度是  
行波中双光子吸收的强度的二倍



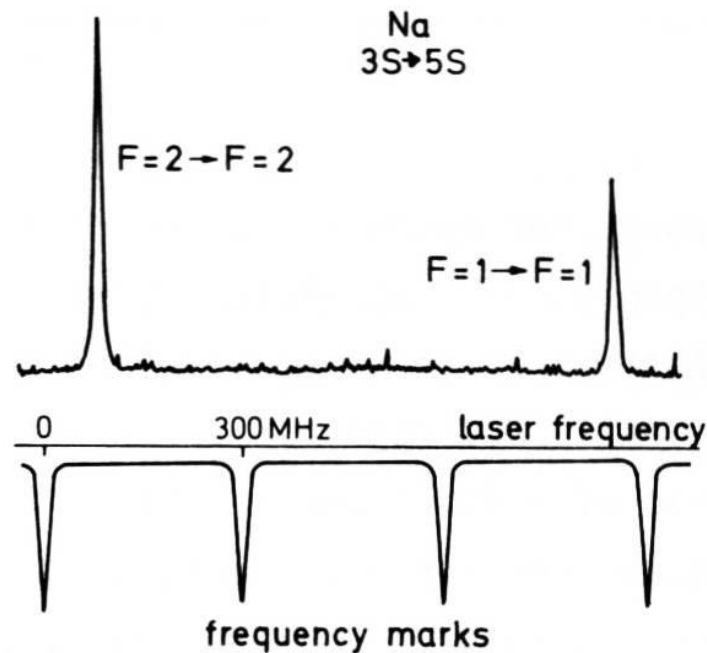
无多普勒双光子信号下面的面积  
是多普勒背景下面的面积的两倍



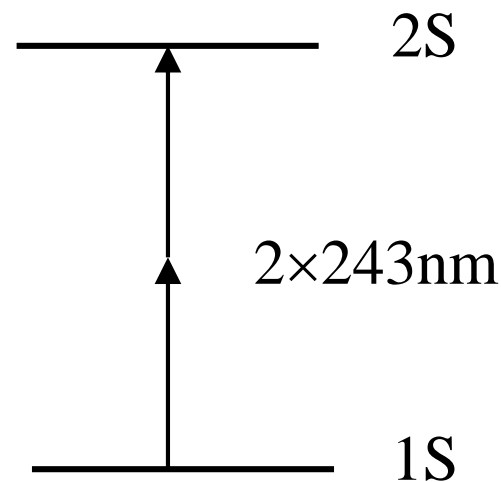
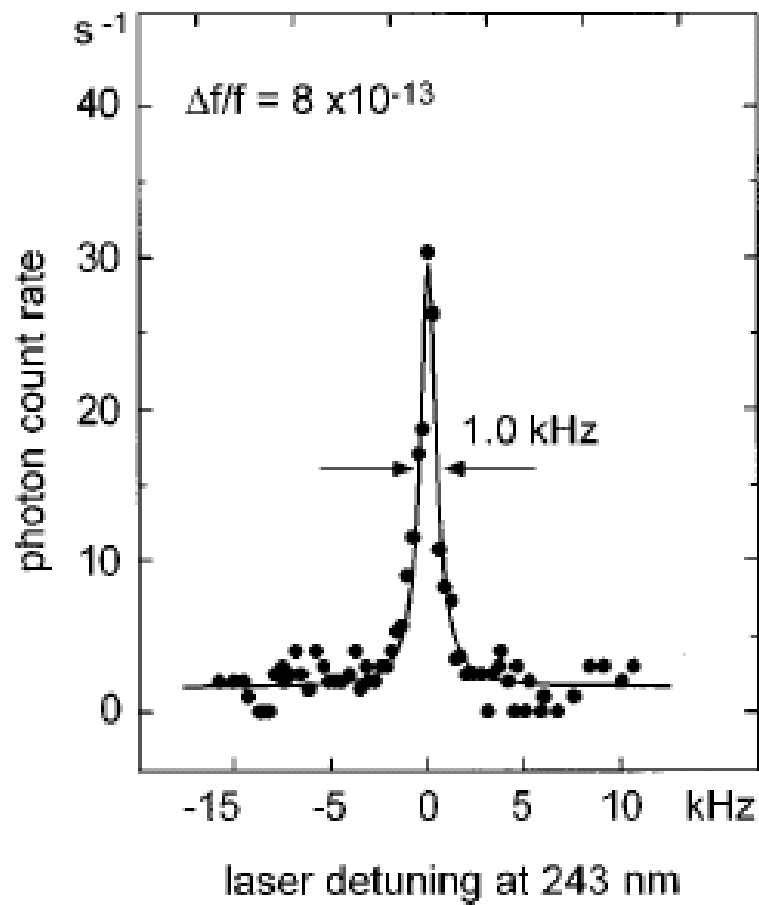
具有多普勒展宽背景的无多普勒双光子信号的图示说明，背景振幅被极大地夸大



(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  $3S \rightarrow 5S$



氢原子束的1S → 2S跃迁的双光子谱

2S态的自然线宽：1.3 Hz !