

第十章 激光多普勒极限吸收和荧光光谱学

上世纪六十年代, 激光器的出现极大地促进了光谱研究的发展。激光器所提供的高强度和窄线宽不仅实现了许多以前因强度太低无法进行的实验, 而且使测量的分辨率得以极大提高。激光光谱最重大的突破是随着可调谐激光器和光学参量放大技术的发展, 提供了极宽波长范围的激光光源。同时, 由于激光的强光特点, 很多的新光谱技术是和非线性光学效应相联系的。在这一章我们介绍存在多普勒展宽情况下的激光光谱技术, 由于多普勒展宽的存在, 所得到的光谱分辨率不是很高, 对激光线宽和稳定性的要求相对来说也比较低。

10.1 高灵敏度的探测方法

测量吸收光谱的一般方法是基于通过光谱强度

$$I_T(\omega) = I_0 \exp[-\alpha(\omega)x] \quad (10.1)$$

确定吸收系数 $\alpha(\omega)$, 式中 $I_T(\omega)$ 是通过吸收程长 x 后的透射强度. 对于小的吸收 $\alpha x \ll 1$, 我们可取近似 $\exp(-\alpha x) \approx 1 - \alpha x$, 式(10.1)可简化为

$$I_T(\omega) \approx I_0[1 - \alpha(\omega)x] \quad (10.2)$$

如果测量吸收时参考光和信号光的强度相等 $I_R = I_0$, 我们就可由差值 $I_R - I_T(\omega)$ 测得吸收系数

$$\alpha(\omega)x = [I_R - I_T(\omega)]/I_R \quad (10.3)$$

在 αx 值非常小时, 这种方法不很准确, 因为它测量两个大数量间的小差异, 并且分束比的小起伏将严重影响测量结果. 因此, 就发展了几种技术, 使灵敏度和吸收测量的准确度增大了几个数量级. 下面我们对其中几种技术加以讨论.

第一种方法以单色入射光频率调制为基础, 频率调制技术的信噪比和灵敏度都优于入射辐射的强度调制. 另一种灵敏的方法是直接监测吸收能量, 而不是取自差值测量($I_R - I_T$). 每秒在体积 $V = Ax$ 中吸收的能量 $I_0 \alpha x A$ 或者转化为荧光能量, 并用荧光探测系统监测(激发光谱学); 或者它可通过碰撞变为热能, 导致温度和压强升高, 它可用灵敏的传声器监测(光声光谱学). 第三种方法是以激光强度对激光共振腔内吸收损失的灵敏依赖关系为基础的. 当吸收样品置于激光共振腔内时, 激光强度减小 $\Delta I_L = q^* \alpha(\omega)x I_L$, 式中 q^* 因子给出与腔外同等吸收相比激光强度变化的增大倍数, 这个因子可以很大.

最灵敏的一些方法可对单个吸收光子计数. 这些方法用来自高受激态的原子和分子的电离作为探测器, 这些高受激态是通过激光光子的吸收而粒子数增加的. 与常规吸收测量相比, 这些灵敏探测方法显示了惊人的进展.

10.1.1 激发光谱

如果激光光子的吸收通过激光激发荧光来监测, 则在可见及紫外区域可能实现很高的灵敏度. 当激光波长 λ_L 调谐到分子吸收跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 时, 每秒在程长 Δx 上吸收的光子数为

$$n_a = N_i \sigma_{ik} n_L \Delta x \quad (10.6)$$

式中 n_L 是入射激光光子数, σ_{ik} 是每个分子的吸收截面, N_i 为在吸收态 E_i 中的分子密度(图 10.1).

每秒从受激能级 E_k 发射的荧光光子数为

$$n_f = N_k A_k = n_a \eta_k \quad (10.7)$$

式中 $A_k = \sum_m A_{km}$ 是到 $E_m < E_k$ 的一切能级的总的自发跃迁几率. 量子效率

$\eta_k = A_k / (A_k + R_k)$ 给出自发跃迁速率对总的去激活速率的比率, 后者还可能包括无辐射跃迁速率 R_k (例如碰撞感生跃迁). 对于 $\eta_k = 1$, 每秒发射的荧光光子数 n_f 等于稳定条件下每秒吸收的光子数 n_a .

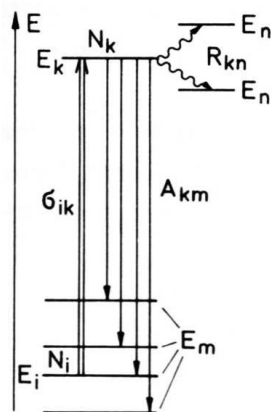


图 10.1 激发光谱有关的能级图

可是在一切方向上发射的荧光光子中，只有小部分 δ 可收集在光电倍增管阴极上；在光阴极上又只有这些光子中的一小部分 $\eta_{ph} = n_{PE}/n_{ph}$ 平均产生光电子 n_{PE} ，量 η_{ph} 称为光阴极的量子效率。所以每秒计到的光电子数 n_{PE} 便为

$$n_{PE} = n_a \eta_k \eta_{ph} \delta = N_i \sigma_{ik} n_L \Delta x \eta_k \eta_{ph} \delta \quad (10.8)$$

光电倍增管量子效率可达 $\eta_{ph} = 0.2$ 。使用精心设计的光学系统，达到收集因子 $\delta = 0.1$ 是可能的。用光子计数技术和冷却的光电倍增管(暗脉冲计数率 ≤ 10 个/s)，计数速率 $n_{PE} = 100$ 个/s已足以在1s积分时间内获得信噪比 $S/R \sim 8$ 。将 n_{PE} 的这个数值代入式(10.8)表明，当 $\eta_k = 1$ 时，已可定量地测出 $n_a = 5 \times 10^3/s$ 的吸收速率。假设波长 $\lambda = 500$ nm处激光功率为1W，这与光子通量 $n_L = 3 \times 10^{18}/s$ 相当，这意味着可以探测的相对吸收为 $\Delta I/I \leq 10^{-14}$ 。当把吸收试样置于激光腔内时，在腔内激光功率大了 q 倍($q \sim 10$ 到100)，上述令人醒目的灵敏度可进一步提高。

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 $I_f(\lambda_L) \propto n_L \sigma_{ik} N_i$ ，总荧光强度 $I_f(\lambda)$ 相当于吸收光谱的像，称作激发光谱。按照式(10.8)，光电子速率 n_{PE} 直接正比于吸收系数 $N_i \sigma_{ik}$ ，而比例因子依赖于光电倍增管阴极的量子效率 η_{ph} 和荧光光子的收集效率 δ 。

尽管激发光谱在谱线位置上直接反映了吸收光谱，但只有下列条件得到保证的前提下，不同谱线的相对强度 $I(\lambda)$ 在两种光谱中才是完全相同的。

1)量子效率 η_k 必须对一切受激态 E_k 相同。在无碰撞条件下，即在足够低的压强下，受激分子在它们可能碰撞前就已辐射，因而我们对一切能级 E_k 得到 $\eta_k = 1$ 。

2)探测器的量子效率 η_{ph} 应在发射荧光的整个光谱范围内为常数。否则荧光光谱分布，其本身可能对各个受激能级 E_k 不等，将会影响信号比值。

3)探测系统的几何收集效率 δ 应对来自不同受激能级的总荧光相同。这项要求把诸如很长寿命的受激能级排除在外。在这些能级上的受激分子在发射荧光光子前就会扩散出观察区域。此外，荧光可能不是各向同性的，这与受激态的对称性有关。

然而，即使上述要求并不严格满足，而且它们的相对强度也不能记录得很准确，激发光谱学对于以极高灵敏度测量吸收线仍然非常有用。

激发光谱学技术已被广泛用来测量很小的吸收。一个例子是在分子束中确定吸收线，此时吸收分子的程长 Δx 和密度 N_i 都很小。典型的数值是 $\Delta x = 0.1$ cm, $N_i = 10^7 - 10^{10}/cm^3$ 。

正由于激发光谱学的高灵敏度，它可成功地用于临察化学反应中极微浓度的基团和短寿命的中间产物。除了小浓度测量外，还能提取反应产物内能态分布 $N_i(v_i'', J_i'')$ 的详细信息，因为按照式(10.7)，荧光信号正比于吸收分子数 N_i 。

可见，紫外和近红外区域，激发光谱学有最高的灵敏度。随着波长 λ 增大，灵敏度由于下述原因而减小。等式(10.8)表示被探测到的光电子速率 n_{PE} 随 η_k 、 η_{ph} 和 δ 而减小，而所有这些数值一般都随波长增大而减小。红外光探测器的量子效率 η_{ph} 和可得到的信噪比要比可见光探测器的低得多。吸收红外光子后电子基态上的振转能级被激发，其辐射寿命通常比

电子激发态的寿命长几个数量级。在足够低的压强下，分子往往在它们辐射前就已扩散出观察区域。这使收集效率 δ 减小。在较高压强下，受激能级 E_k 的量子效率 η_k 因碰撞淬灭与辐射跃迁的竞争而减小，在这种条件下光声探测可能更合适。

10.1.2 光声光谱学

当必须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。其基本原理可概述如下。

使可调谐激光束通过吸收池(图 10.2)。如果激光调谐于分子吸收跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ ，下能级 E_i 上的部分分子将受激到上能级 E_k 。在池中这些受激分子与其它原子或分子碰撞，就可能把它们的激发能($E_k - E_i$)全部或部分地转移为碰撞伙伴的平移，转动或振动能量。在热平衡时，这些能量无规地分布在一自由度上，引起热能的增加，因此在池中有恒定密度的情形下使温度和压强升高。

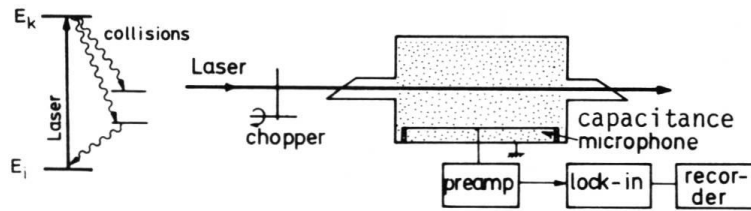


图 10.2 光声光谱实验装置示意图

使用红外激光器时，分子通常受激到电子基态的较高振动能级上。设振动受激分子的碰撞淬灭截面为 $10^{-18} - 10^{-19} \text{ cm}^2$ ，在 1 Torr 左右的压强下能量均分仅需 10^{-5} s 时间。由于这些振动受激能级的自发辐射寿命典型地为 $10^{-2} - 10^{-5} \text{ s}$ 左右，这就允许在 1 Torr 以上压强下，由吸收激光束所得的激发能几乎全部地转移为热能。

当激光束以 10 kHz 以下频率斩波时，在吸收池中出现周期的压强变化，它可用置于吸收池内的灵敏的传声器加以探测。传声器的输出信号正比于被吸收的激光能量，因此可以确定吸收系数。因为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。

光谱传声器的想法早在 1881 年已经由 Bell 和 Tyndal 所证实，然而，能达到目前极高的灵敏度依赖于现代激光器、灵敏的电容传声器、低噪声放大器和锁相放大器技术的发展，使用近代的光谱传声器（图 10.3）在总压强从 1 Torr 到几个大气压可探测到的浓度已低至 ppb(10^{-9}) 范围。

在饱和效应可以忽略的情况下，声信号

$$S = CN_i \sigma_{ik}(\omega) \Delta x P_L (1 - \eta_k) S_M \quad (10.9)$$

正比于能级 E_i 的吸收分子的密度 N_i ，吸收截面 σ_{ik} ，程长 Δx ，入射平均激光功率 P_L 和传声器的灵敏度 S_M 。信号随量子效率 η_k 的增大而减小(η_k 给出发射荧光光子与被吸收的激光光子的比率)。因子 C 依赖于光谱传声器的参量。带有低噪声场效应管前置放大器和相敏探测的近代电容器传声器，在积分时间 1s 和背景噪声 $3 \times 10^{-8} \text{ V}$ 时可获得大于 1 V / Torr 的信号。这样的灵敏度可以测量低于 10^{-7} Torr 的压强振幅。一般说来灵敏度不受电子噪声的限制，而只受其他干扰效应的影响。从池窗反射的激光或被池中的气溶胶散射的激光，可以部分地被池壁吸收并使温度升高。当然，由此造成的压强升高也以斩波频率调制，因此作为背景信号被探测到。有一些办法减小这种效应。利用池窗的增透膜，或在线偏振的激光情形中用布儒斯特窗使反射最小。讲究的解决办法是把斩波频率选得与池的声共振频率重合。这将使压强振幅共振放大，甚至放大 100 倍之多。这种实验技巧还有附加的优点：声共振可予选择，使声共振最有效地与激光束轮廓耦合，却对从池壁来的热传导激发不甚有效。由池壁吸收所引起的背景信号可因此而减小，而真实信号被增强。图 10.3b 表示圆柱池时纵向和径向声共振。

用激光的频率调制和腔内吸收技术可进一步提高声光探测灵敏度。当光谱传声器置于激光腔内时，由于共振腔内激光强度增大为 q 倍，未饱和跃迁的光声信号也增大为 q 倍。

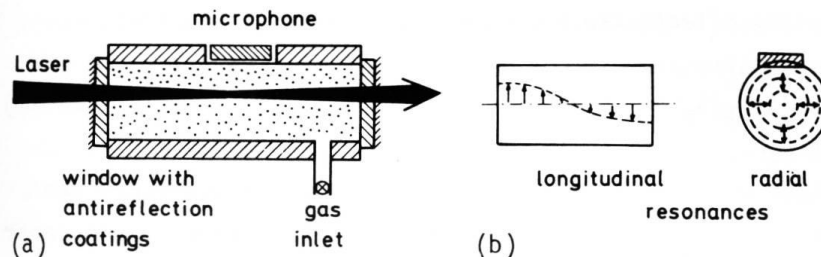


图 10.3 (a)用电容传声器的光谱传声器；(b)纵向和径向声共振模

因为荧光带走了能量而未加热气体，所以按照式(10.9)光声信号将随量子效率的增大而减小，只要荧光不在池内被吸收。因为量子效率由受激能级的自发辐射与碰撞淬灭的比率确定，所以它随自发辐射寿命和气体压强的增大而减小。因此，光声方法对监测红外区域中分子的振动光谱(因振动激发能级寿命长)和存在更高压强的其他气体的情况下探测小浓度的分子(由于大的碰撞去激活速率)尤为适合。用这种技术甚至可以测量微波区域的转动光谱及可见或紫外区域的分子电子光谱(自发辐射寿命甚短的电子态受激)。然而，在这些光谱区域中灵敏度并不十分高，并且有其他更好的方法。

近年来，由于光声光谱技术的发展，在理论和实际测试方法上已日趋完善。这种方法作为一种人们常用的测试手段，具有其特殊的优点。大致可归纳如下：

(1)光声光谱法是基于测量无辐射跃迁原理的一种测试手段，因此，这种方法提供了测量物质光学、热学、声学等传播特性的新技术。

(2)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。但考虑到更进一步提高检测灵敏度，样品总气压一般保持在 $1.3 \times 10^3 \sim 10^5 \text{Pa}$ 之间。而在 $1.3 \times 10^4 \sim 2.6 \times 10^4 \text{Pa}$ 时可以得到最高灵敏度。此外，它也可以与激光磁共振方法结合使用来探测气体中不稳定分子。

(3)这种方法不仅可用于气体样品，也可用于固体和液体样品。而且对样品的形状和状态无需事先作任何处理就可直接测量。特别是对于利用其它光谱方法很难测试的样品(如粉末，生物体、非透明体等)，这种方法也是有效的。

(4)激励源不一定限于光，利用其它方法抽运(如离子束)也可应用这种技术。特别是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。

正因为具有这些优点，光声光谱法的应用范围相当广泛。其应用范围和研究内容大体陈述如下：

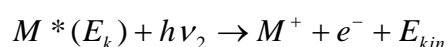
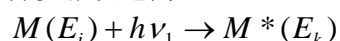
(1)各种形态物质吸收光谱及光谱变化的测量；(2)表面态物理中物质的表面状态及表面以下状态分析，样品的局部分析；(3)弛豫过程的研究，光、热等物质特征参数的测量；(4)高灵敏度和精确度的物质定量分析；(5)生物量子学领域的研究工作。

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。可由许多途径实现受激分子所需的电离。

1. 光电离

虽然单光子可以使原子电离，但量子噪声大，灵敏度低，电离几率也很小。通常采用分步激发电离



起电离作用的光子可以来自把分子激发至 E_k 的同一光源，也可来自另一光源。后者可以是另一激光器，甚至可以是非相干光源(见图 10.4)

2. 碰撞感生电离

如果受激能级 E_k 离电离极限不太远($\Delta E < kT$)，分子可以通过与其它原子的热碰撞而电

离. 如果 E_k 在碰撞伙伴 A 的电离极限之上, 则彭宁(Penning)电离成为有效过程, 过程进行如下:

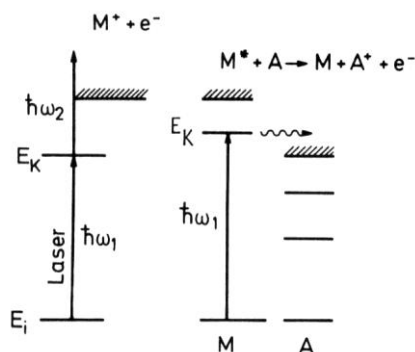
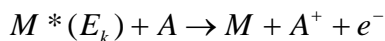


图 10.4 电离谱中所用的能级图。(a)光电离; (b)碰撞中的彭宁电离。

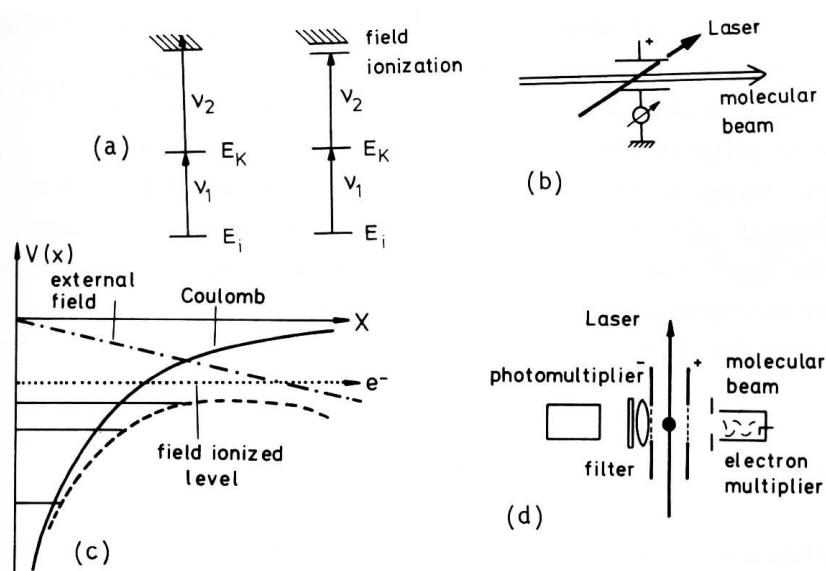


图 10.5 (a)直接双光子电离; (b)双光子激发后的场致电离;
(c)原子场致电离的能级示意图; (d)实验装置。

3. 场致电离

如果受激能级 E_k 稍低于电离极限, 则分子 $M^*(E_k)$ 可被外加直流电场电离. 如果受激态是长寿命高受激里德伯态, 则这种方法特别有效. 所需最小电场很容易用玻尔原子模型加以估计, 该模型对具有很大主量子数 m 的原子能级是好的近似. 对于离原子核平均半径为 r 的外层电子, 其电离势由被内层电子壳层屏蔽了的原子核的库仑场确定.

$$eV_{ion} = \int_r^\infty \frac{Z_{eff} e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \int_r^\infty E_{eff} dr \quad (10.10)$$

式中 eZ_{eff} 为有效核电荷, 也就是被电子云部分屏蔽的核电荷 Ze . 如果外场 $E_{ext}(r)$ 大于 $E_{eff}(r)$, 则场电离就会发生(图 10.5).

用适当的设计, 电离电子或离子的收集效率 δ 可达 100%. 如果电子或离子被加速到几个 keV, 并用电子倍增管或沟道管探测, 则也能达到 $\eta = 100\%$ 的探测效率.

下列估计说明电离光谱学可能的灵敏度. 设 N_k 为能级 E_k 上受激分子的密度, P_{kl} 为每秒在 E_k 能级上的分子电离的几率, 而 n_a 为跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 每秒吸收的光子数. 如果除电离速率外(自发跃迁加碰撞淬灭), 能级 E_k 的总弛豫速率为 R_k , 则对于吸收程长为 Δx 和入射激光光子数为 n_L , 每秒的信号计数率由下式给出:

$$S = N_k P_{kl} \delta\eta = n_a \frac{P_{kl}}{P_{kl} + R_k} \delta\eta = N_i n_L \sigma_{ik} \Delta x \frac{P_{kl}}{P_{kl} + R_k} \delta\eta \quad (10.10)$$

在光电离的情形中，电离几率 P_{kl} 依赖于辐射强度。当用强激光时，电离速率可比弛豫速率 R_k 大。对于 $\delta = \eta = 1$ 及 $P_{kl} \gg R_k$ 的理想情形，式(10.10)表示可以达到信号速率 $S = n_a$ ，它等于在 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁上光子的吸收速率 n_a 。这意味着能以接近 1 的总效率探测单个光子吸收。当然，在实际实验中还有一些附加损失和噪声源，它们使探测效率有所降低。然而，对于上能级 E_k 易于电离的一切吸收跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ ，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

前面所讨论的各种多普勒极限激光光谱学的灵敏技术，以理想的方式相互补充。吸收激光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光谱范围内，激发光谱学往往是最适合的技术，尤其是分子密度很小的情形。由于大多数的受激电子态 E_k 的自发辐射寿命较短，在许多情形中量子效率 n_k 达 100%。灵敏的光电倍增管可用以探测激光激发荧光。它们与光子计数技术一起，可以 $10^{-3} - 10^{-1}$ 的总效率探测单个荧光光子。

稍低于电离极限的很高受激态的激发，例如由紫外激光或双光子吸收激发，可由监测离子来探测被吸收的激光光子。由于收集这些离子的效率甚高，电离光谱学代表最灵敏的探测方法。在一切能应用这种技术的情形中，它比其它一切技术更为优越。

在红外区域，激发光谱学的灵敏度较低。这是由于红外光探测器的灵敏度较低，和受激振动态的寿命较长。这种长寿命或是在低压强下使受激分子扩散出观察区，或是在高压强下导致受激态的碰撞淬灭。此时，光声光谱学更优越，因为这种技术把受激能量通过碰撞转移为热能。其特殊用途是定量地确定较高压强的气体中小浓度的分子成分，例如空气污染或汽车引擎排气中毒气组分的测量，已成功地证实了 ppb 范围的灵敏度。

10.2 激光光抽运

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。用空心阴极灯或微波放电灯所发射的强的原子共振线，已使光抽运在原子光谱学中成功地使用了相当长时间。然而，引入作为窄线宽的很强的抽运源的激光器已极大地增加了光抽运的应用范围。特别是激光促进了把这种已发展成熟的技术引向分子光谱学的研究。而分子的光抽运的早期实验限于分子吸收线与非相干光源的原子共振线间的巧合，激光器调谐到所要求的分子跃迁上的可能性很大地提供了选择的和有效的抽运过程。光强更大，信噪比高很多。

光抽运的几个特点是与以它为基础的许多光谱技术相联系的。第一方面有关被选受激能级上粒子数的增加或减少。用激光作抽运源，受激能级上可实现甚大的粒子数密度，其密度可与吸收基态的密度相比。这在分子光抽运中尤为重要。在分子中这些选择地粒子数增加的能级发射荧光光谱，它们可容易地被标识，并用以确定分子常数。上能态足够大的粒子数还可测量由该态到更高能级跃迁的吸收光谱(受激态光谱学，分步激发)。上能态粒子数增加或选择地耗尽的下能级有助于一切种类的双共振实验。在这些实验中，第二个电磁场(光，微波或射频)感生由 E_1 或 E_2 到其它能级的跃迁。图 10.6 示意描写了以光抽运感生粒子数变化 ΔN 为基础的各种可能的实验。

在本节中我们主要限于讨论线宽大于吸收跃迁 $E_1 \rightarrow E_2$ 的多普勒线宽的连续波或脉冲激光的光抽运。在这种情形中，能级 E_1 上一切在热速度分布 $N_1(v)$ 内的分子可被激光抽运而与它们的特定速度 v 无关。

下能级粒子数减少的程度依赖于抽运弛豫循环中所涉及的能级数目和对应的跃迁几率。在稳定条件下，二能级系统的低能级不可能耗尽到少于其未饱和粒子数的 1/2，因为受激发射使它再增加粒子数。然而，在多能级系统中，初能级可以完全耗尽，只要抽运速率大于弛豫过程的粒子数再增加速率就是如此。例如在分子光抽运中，从受激能级发射的总荧光中仅有一小部分终止于初能级 E_1 ，而大多数却使电子基态的其它振转能级(v'' , J'')粒子数增加(图 10.7)。这意味着被选分子能级(v_1'' , J_1'')可以完全地减少粒子数。

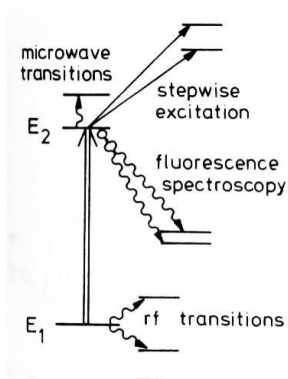


图 10.6 基于选择地被抽运分子能级的粒子数变化的各种光谱技术示意图

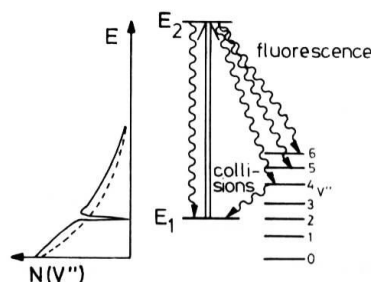


图 10.7 由光抽运使分子能级减少粒子数的能级图，及没有抽运(虚线)和有抽运(实线)时振动能级粒子数分布

光抽运的第二方面是指选择地被抽运态上的取向或排列的发生。如果在不同 M 支能级上产生不均匀的粒子数，则总角动量为 J 和磁量子数为 M 的态(J, M)中的原子或分子称为是取向的。在经典图象中，取向态中角动量矢量 J 有一个优先方位，而不再象热平衡条件下那样无规取向。

确定的抽运方式使每一对 $+M$ 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，这造成排列。注意，取向和排列都由上能态中 M 能级粒子数的非均匀增加及下能态中的非均匀耗尽造成。图 10.8 由一些例子说明这些考虑。

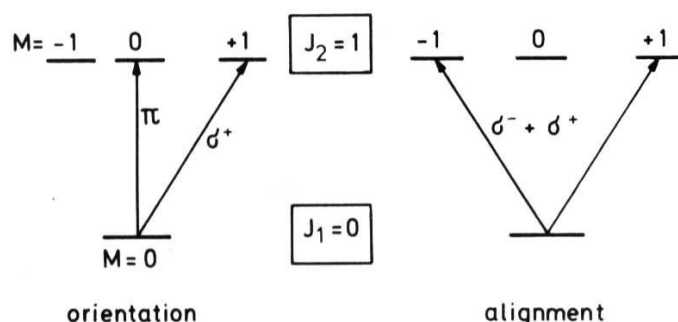


图 10.8 (a)用 σ^+ 光或 π 光时，跃迁 $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 1$ 的光抽运；
(b)用定向非偏振光时， $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 1$ 的光抽运。

在跃迁 $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 1$ 中，左旋圆偏光(σ^+ 偏振)的光抽运感生 $\Delta M = +1$ 跃迁，仅上能态的 $M = +1$ 支能级将粒子数增加。线偏振光(π 偏振)感生 $\Delta M = 0$ 跃迁，因此仅 $\Delta M = 0$ 能级粒子数增加。可看作 σ^+ 和 σ^- 的无规叠置的无偏振方向的光(即非偏振激光束)可感生 $\Delta M = \pm 1$ 跃迁，因此 $M = \pm 1$ 两个支能级粒子数增加。第一种情形上能态中产生了取向，而最后一种情形是排列的例子。

光抽运的第三方面关系到态的相干制备。这就是说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。由外场改变相位关系本身就表示发射荧光的空间分布或偏振的变化。因此这些效应可通过相干激发下观察作为外场函数的荧光的偏振加以监测(能级交叉光谱学)。

如果几个非简并支能级 E_{kj} (即不同的超精细结构能级)同时被短脉冲激发，则波函数间的相位关系因频率 $\omega_{kj} = E_{kj} / \hbar$ 稍有差异而在时间上演变，这就造成发射荧光的强度调制(量子拍频)，其调制周期 $T = \hbar / \Delta E$ 由支能级的能量间距 ΔE 确定。这些相干效应可对原子和分子基态和受激态进行无多普勒光谱学研究。连续光和脉冲激光二者都可进行能级交叉光谱学研究。

原子的光抽运一般要求可调谐激光器，而迄今为止大多数分子实验用固定频率激光器进行(例如 He—Ne, 或氩和氦离子激光线)。因为大多数分子有如此密集的吸收光谱，这些

光谱具有大量的谱线，它们对应于下振转能级(v'', J'')与上能级(v', J')间的(v'', J'') \rightarrow (v', J')跃迁，所以几乎总有一条固定激光线与分子吸收带中的一条或甚至多条谱线碰巧重合。同时受激的分子跃迁的数目依赖于线密度和激光线宽(见图 10.9)。

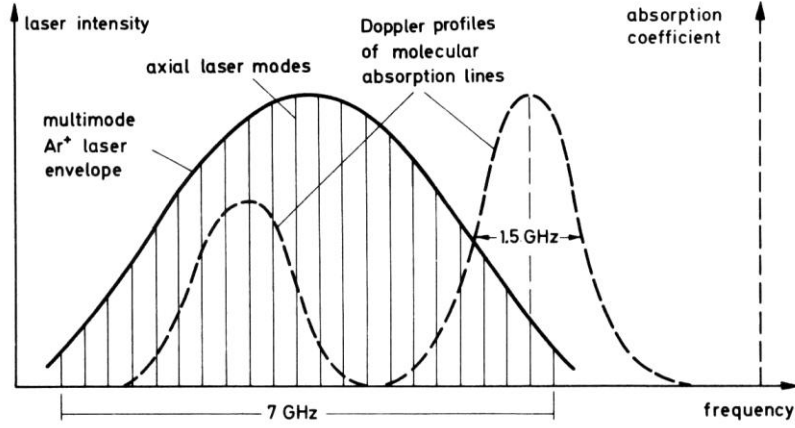


图 10.9 多模激光线型和两条多普勒展宽的分子吸收线间的重叠。

用能在其增益线型内调谐到分子吸收线中心的单模激光器就使人们能在许多情形中选出单个分子跃迁。然而，在这情形中并非一切在吸收基态的分子都可被抽运到上能级，只有具有速度分量 $v_z = 0 \pm \Delta v_z$ 的分子(其中 Δv_z 是与跃迁的均匀线宽对应的很小速度间隔)才可被抽运到上能级。

10.3 激光感生荧光光谱

激光感生荧光光谱(LIF)的应用范围从分子光谱的标识、分子常数、跃迁几率和夫兰克-康登因子的测量，直至碰撞过程的研究或化学反应产物中内能态粒子数的确定。LIF 的另一个方面涉及低浓度的吸收分子成分的灵敏探测。我们首先简要考虑激光感生荧光与分子光谱的关系。

假设双原子分子的受激电子态中一个振转能级(v_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

$$\tau_k = \frac{1}{\sum_m A_{km}} \quad (10.20)$$

自发跃迁到低能级 $E_m(v_m'', J_m'')$ 。在稳定的粒子数密度为 $N_k(v_k', J_k')$ 时，频率为 $\nu_{km} = (E_k - E_m)/h$ 的荧光线的强度 I_{km} 由下式给出

$$I_{km} \propto N_k A_{km} h \nu_{km} \quad (10.21)$$

自发跃迁几率 A_{km} 正比于矩阵元的平方

$$A_{km} \propto \left| \int \psi_k^* \cdot \mathbf{r} \cdot \psi_m d\tau_n d\tau_{el} \right|^2 \quad (10.22)$$

式中积分遍及一切核和电子坐标。如果玻恩-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

$$\psi = \psi_{el} \psi_{vib} \psi_{rot} \quad (10.23)$$

于是总的跃迁几率正比于三个因子的乘积：

$$A_{km} \propto |M_{el}|^2 |M_{vib}|^2 |M_{rot}|^2 \quad (10.24)$$

式中第一个因子代表电子矩阵元，它依赖于两个电子态的耦合。第二个因子是夫兰克-康登因子，第三个为 Hönl-London 因子。

只有三个因子均为非零的跃迁才在荧光光谱中出现为线。对于转动跃迁，其选择定则为

$$\Delta J = J'_k - J''_m = 0, \pm 1 \quad (10.25)$$

如果单个上能级(v'_k, J'_k)选择地激发, 则每个振动带 $v'_k \rightarrow v''_m$ 大多数由三条线组成: 一条 P 支线($J' - J'' = -1$), 一条 Q 支线($J' - J'' = 0$)和一条 R 支线($J' - J'' = +1$). 对于同核双原子分子, 附加的对称性选择定则可进一步减少许可跃迁数目. 例如, 若受激态是 Π 态, 则 $\Pi \rightarrow \Sigma$ 的跃迁, 或者只存在 Q 支, 或者只存在 P 和 R 支; 而 $\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ 的跃迁只存在 P 和 R 支。

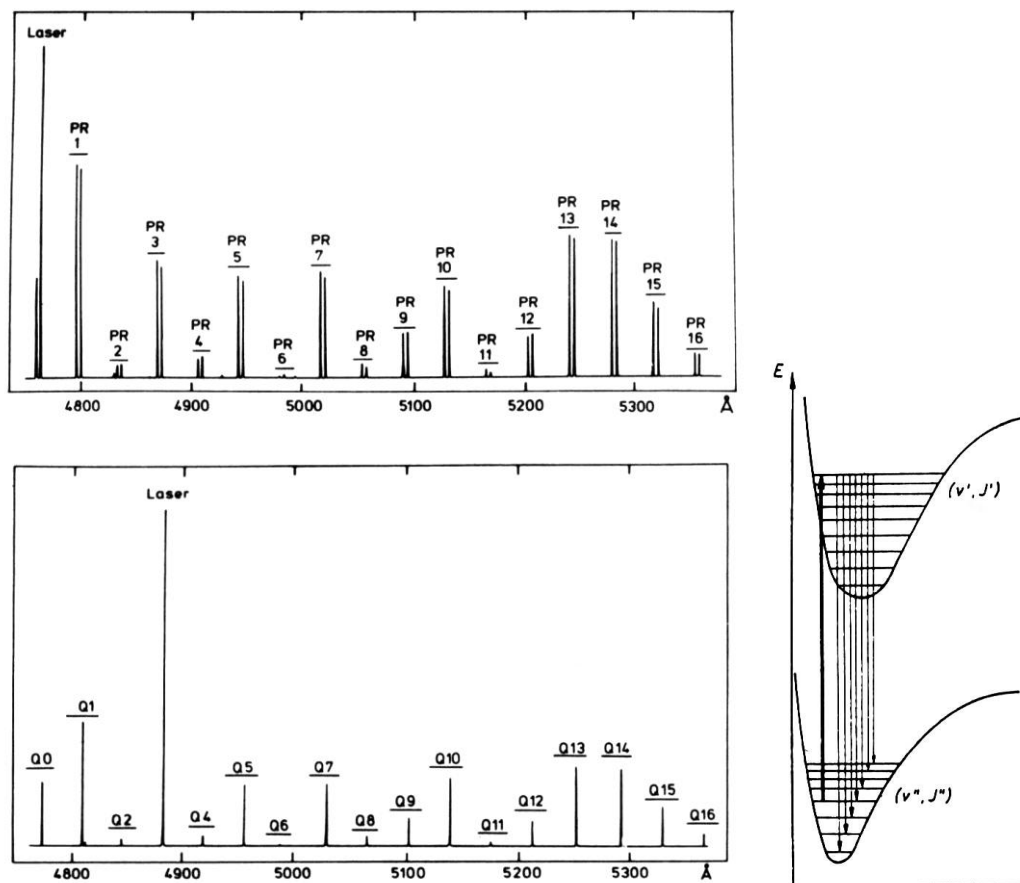


图 10.10 氙离子激光线 $\lambda = 488 \text{ nm}$ 激发的 $\text{Na}_2(v' = 6, J' = 43)$ 能级发射的 Q 支荧光光谱, 以及 $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ 激发的 $\text{Na}_2(v' = 6, J' = 27)$ 能级发射的 P 和 R 支荧光光谱。

因此, 双原子分子的选择地激发分子能级发射的荧光光谱与宽带激发得到的光谱相比显得非常简单. 图 10.10 通过两条不同的氙离子激光线激发的 Na_2 分子荧光光谱说明这点. $\lambda = 488 \text{ nm}$ 线激发了 $(v' = 6, J' = 43)$ 能级中的正 Λ 分量, 它仅发射 Q 支, 而 $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ 线使 $^1\Pi_u$ 态中 $v' = 6, J' = 27$ 的负 Λ 分量粒子数增加, 产生 P 和 R 支荧光. LIF 光谱学在确定分子参量中的优点可归结如下:

1) 比较简单的光谱结构易于标识. 荧光线可用中等大小的分光计加以分辨. 对实验仪器的要求与完全分辨和分析同样分子的吸收光谱所必须的仪器相比低得多. 如果在多普勒极限激发下几个上能级同时粒子数增加, 则这优点仍然保持.

2) 许多高强度激光线可使受激能级的粒子数密度 N_k 很大. 按照式(10.21), 这就对应地产生高强度荧光, 以致可探测到夫兰克-康登因子很小的跃迁. 因此有可能以足够好的信噪比测量 $v'_k \rightarrow v''_m$ 的荧光前进带组, 直至很高的振动量子数 v''_m .

3) 荧光($v'_k, J'_k \rightarrow v''_m, J''_m$)的相对强度正比于夫兰克-康登因子. 用 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 势能曲线从薛定谔方程计算得到的夫兰克-康登因子与测量所得到的相对强度间的比较, 可灵敏地检验势能曲线的准确性. 这些强度测量与寿命测量结合起来, 就得出电子跃迁矩 $M_{el}(R)$ 的绝对值, 及其与核间距 R 的依赖关系.

4) 在有些情形中激发了分立的分子能级, 它们跃迁至离解态排斥势而发射出连续荧光光谱. 分立的上能级的振动本征函数 ψ_{vib} 与离解的下能态的连续波函数 $\psi_{cont}(R)$ 间的重叠积

分，常呈现连续荧光光谱的强度调制，它反映了上能级波函数的平方 $|\psi'_{\text{vib}}(\mathbf{R})|^2$ (见图 10.11)。如果上能级势能函数是已知的，则下能级势能曲线的排斥部分即可准确地确定。这与准分子光谱学特别有关。

5) 对于两个束缚态的高振动能级间的跃迁，对跃迁几率的主要贡献来自接近经典振子转折点 R_{\min} 和 R_{\max} 的核间距 R 处。然而，仍然有来自 R_{\min} 和 R_{\max} 间位置 R 的非零贡献。在这些位置上，振动分子具有动能 $E_{\text{kin}} = E(v, J) - V(R)$ 。在辐射跃迁中，上述动能必须守恒。如果下能态总能量 $E'' = E(v', J') - h\nu = V''(R) + E_{\text{kin}} = U(R)$ 在势能曲线 $V''(R)$ 的离解极限之上，则荧光终止于离解连续谱(图 10.11)。这些“康登内部衍射带”的强度分布对势能差 $V''(R) - V'(R)$ 非常灵敏，因此，如果已知势能曲线之一，则能准确地确定另一势能曲线。

当然，激光感生荧光技术并不限于双原子分子，而已同时用于研究诸如 NO_2 ， SO_2 ， BO_2 ， NH_2 等三原子分子和许多其它的多原子分子。

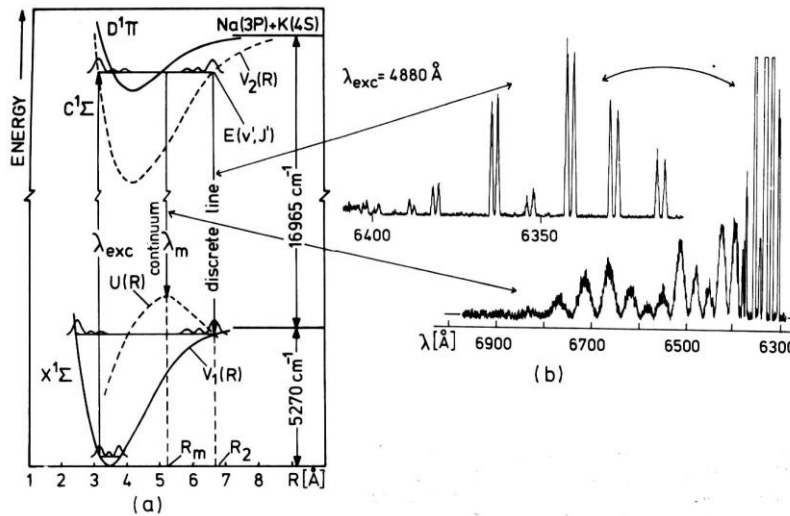


图 10.11 (a) NaK 分子分立和连续辐射能级；(b) 无碰撞条件下，由氩离子激光线 $\lambda = 488 \text{ nm}$ 激发的 NaK 荧光光谱中的康登内部衍射带和分立线。

10.4 激发态光谱

用激光光抽运方法在选定的受激能级 E_k 上可达到大的粒子数密度 N_k ，从而允许我们以相当高的灵敏度实现受激分子的高分辨光谱学。这时许多可用于分子基态的技术(例如吸收光谱学，光抽运，LIF，微波波谱学)可转用于受激态间的跃迁。下面我们简要地讨论其中某些方法，

假设受激能级 E_k 已用激光 L_1 光抽运而选择地增加粒子数(图 10.12)。如果用宽带的连续光谱照射样品，一切能级中分子的整个吸收光谱可由测量经分光计色散的透射强度获得。当抽运激光的强度 I_1 被斩波时，在能级 E_k 中分子的特征吸收可通过调谐于斩波频率的锁相放大器选出。如果连续光源由可调谐激光器 L_2 取代，则分光计可以省去。有抽运激光和没有抽运激光时的吸收差 $dI_2(\omega_2) = \alpha(\omega_2) \Delta x I_2$ 直接给出受激能级 E_k 中分子的吸收光谱。更灵敏的是激发光谱学，其中 L_2 感生的荧光强度 $I_f(\omega_2)$ 作为可调谐激光器 L_2 的频率 ω_2 的函数来监测(图 10.12b)。

这种“二步激发”可被看作为更一般的双光子吸收的共振情形。这里，“虚能级”与分子的实能级重合。由于双光子吸收的上能级必须与初始基态具有相同宇称，因而用单光子吸收无法到达这种上能级。

由第二束激光感生的荧光可以准确地测量从 E_m 出发的荧光跃迁所到达的受激态的分子常数。因此，LIF 方法可由分步激发扩展到许多前所未有的分子态的研究。特别有趣的是对于低于束缚态 E_m ，且具有排斥势能曲线的离解激发态。这些连续态通常无法由基态的直接吸收加以研究，因为这种跃迁的弗兰克-康登因子会很小。我们把碘分子 I_2 二步激发作

为这种研究的一个例子(图 10.13). 用连续染料激光器的光抽运使 $B^3\Pi_{0u}$ 态中选定能级(v_k' , J_k')增加粒子数; 从这些能级出发氩激光进一步激发更高 E 态中的能级(v_m' , J_m'). 从这些能级(v_m' , J_m')出发的荧光光谱由分立线和连续谱带组成, 其中分立线终止于 B 态中的束缚能级上, 而连续荧光终止于 B 态电离极限之上.

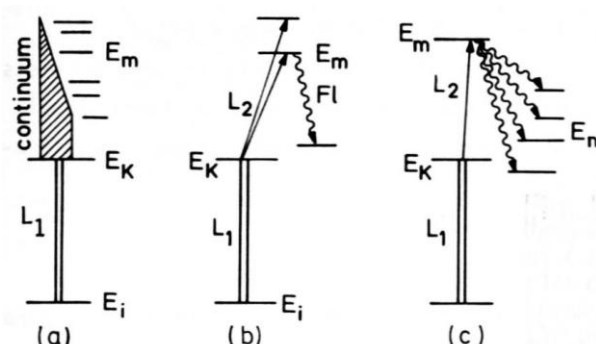


图 10.12 二步激发。(a)受激分子吸收光谱的测量; (b)用固定频率抽运激光器和另一台可调谐激光器时的选择分步激发; (c)荧光跃迁 $E_m \rightarrow E_n$ 的 LIF 光谱学。

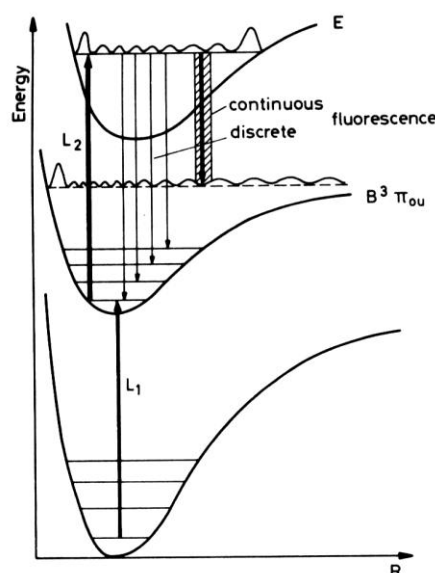


图 10.13 用染料激光器和氩激光器的 I_2 的二步激发。

主量子数 n 很大的态被称为里德堡态。里德堡态是高激发态, 有许多性质和结构参量不同于基态。特别是当 $n > 30$ 的里德堡态, 具有很大的平均玻尔半径和很小的电离能, 因此对于检测原子和外场的相互作用来说是很灵敏的。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都可以很好的近似从里德堡态计算作出。因此, 由准确地测量能量、寿命或电离几率对这些理论作实验检验是十分重要的。

碱金属原子结构和实验都比较简单。图 10.14 表示用同一台 N_2 激光器抽运的两台染料激光器分步激发 Na 原子里德堡能级的情形。第一台染料激光器调谐于 $\lambda = 588.9 \text{ nm}$ 处的 Na- D_2 线, 而第二台染料激光器对 ns 和 nd 里德堡系扫描。 $3s^2S_{1/2} \rightarrow 3p^2P_{3/2}$ 跃迁的激发用 LIF 监测; 而第二步激发 $3p^2P_{3/2} \rightarrow ns, nd$ 用里德堡态的场电离探测。

一种可行的实验装置示于图 10.5d, 图中激光束穿过在平行平板电容器中的原子束, 平行平板电容器提供了均匀电场。从电容器平板中的网逸出的电子被电子倍增器接收。由于电场会微扰能级, 用相对激光脉冲有几百微微秒的时间延迟的脉冲电场可获得未被微扰原子的吸收光谱。

Paisner 等已报道了十种铜化物和铜化物里德堡光谱和电离阈的研究。在这些实验中, 用调谐到共振跃迁的脉冲激光的时间分辨分步激发到达高位能级。然后用脉冲 CO_2 激光器

的 $10.6 \mu\text{m}$ 辐射使已激发到距电离极限 1000 cm^{-1} 以内能级上的原子光致电离，准确地测量出在 0.0005 eV 范围内里德堡态的电离阈值。

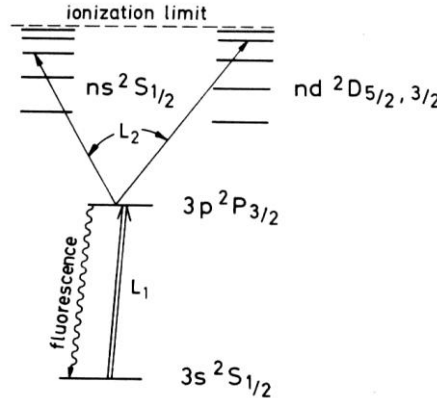


图 10.14 Na 原子里德堡能级的分步激发。

10.5 光学—光学双共振(OODR)

光学—光学双共振是基于两个光场同时与分子相互作用的方法。早期的 OODR 法只限于原子光谱，这是因为可以得到很强的原子灯作为激励源。激光的出现，使这种技术得到了极大发展。正常情况下，激发电子态的寿命都很短，为了在光学双共振中间能级建立足够大的浓度，抽运速率就要足够大，足以克服各种衰减损耗。现在，在研究原子或多原子分子样品的 OODR 光谱时，脉冲染料激光器就能提供足够高的抽运速率。

用频率 f 把第一台抽运激光斩波，因为它的作用在于激发 $1 \rightarrow 2$ 能级间跃迁，所以粒子数密度 N_1 和 N_2 将被调制。若斩波信号为谐函数，则有

$$N_1 = N_1^0 (1 - a I_1 \sin 2\pi f t) \quad (10.26)$$

$$N_2 = N_2^0 (1 + b I_1 \sin 2\pi f t) \quad (10.27)$$

对上下能级的调制位相刚好相反。调制振幅 a 和 b 依赖于诸如碰撞和自发跃迁等各种弛豫过程，这些弛豫过程使粒子数分布趋向于热平衡。如果第二台激光器的频率调谐于引起样品分子从 1 或 2 状态为起始态的跃迁、其频率 ω_2 和分子的吸收谱相一致， L_2 所激发的荧光强度 $I_2(\omega_2)$ 也同样受斩波频率调制，最后用锁相放大器处理光电信号。对于所有 $2 \rightarrow a$ 跃迁将得到正信号，而对于所有 $1 \rightarrow m$ 跃迁将得到负信号。 $1 \rightarrow m+1$ 和 $1 \rightarrow m$ 跃迁的频率差 $\Delta\omega = \omega_m - \omega_{m+1}$ 直接地反映了激发态能级间隔(见图 10.15)。

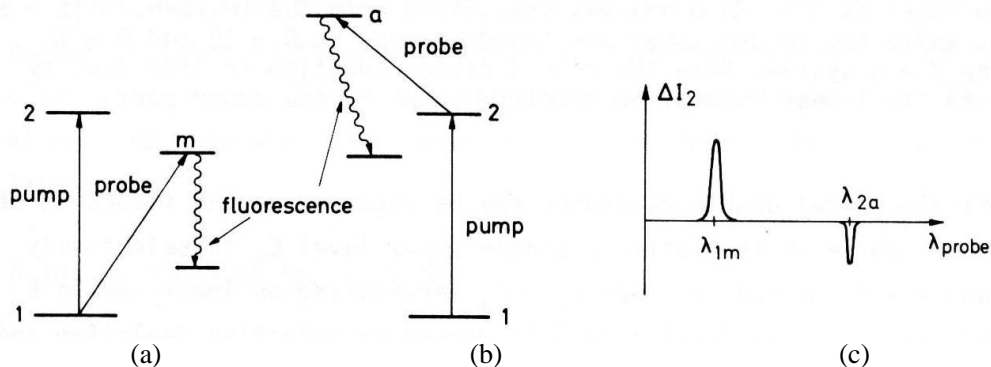


图 10.15 光学—光学双共振能级图。(a)共同能级为下能级；(b)共同能级为中间能级；(c)对于(a), (b)情况中，所观察到的不同位相双共振信号。

OODR 法可以认为是 LIF 法的逆过程。在 LIF 法中，是单一的上能级 E_k 用作粒子数布居能级，然后向所有低能级 E_m 跃迁而辐射出荧光。在 OODR 法中，是一个低能级向所允许的高能级跃迁的吸收过程(见图 10.16)。与通常的吸收光谱相比，OODR 的优点在于其

谱线简单而清晰。特别是在上能级受到扰动，干扰了通常的吸收线使其变得很复杂的情况下，这就更显示其优越性。图 10.17 是用这两种方法对同一 Na_2 的 $X^1\Sigma \rightarrow A^1\Sigma$ 跃迁得到的吸收谱。显然，很复杂的线性吸收谱变得简单明了。

OODR 法对原子光谱的应用，最大的兴趣在于获得高激发里德堡态的各参量。此外，对气体样品，它还可用于测量与压力有关的各参量。

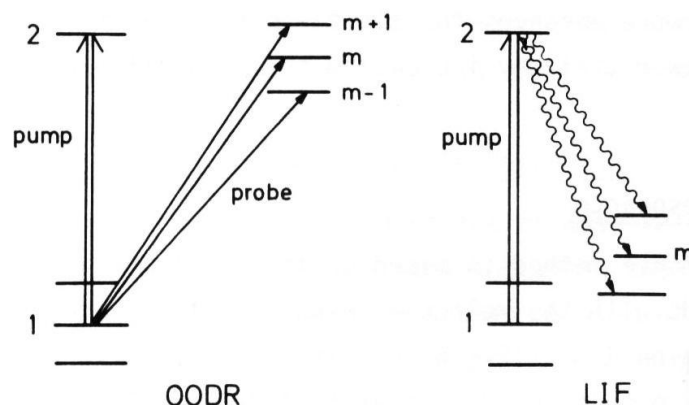


图 10.16 OODR 法与 LIF 法对比能级跃迁图。

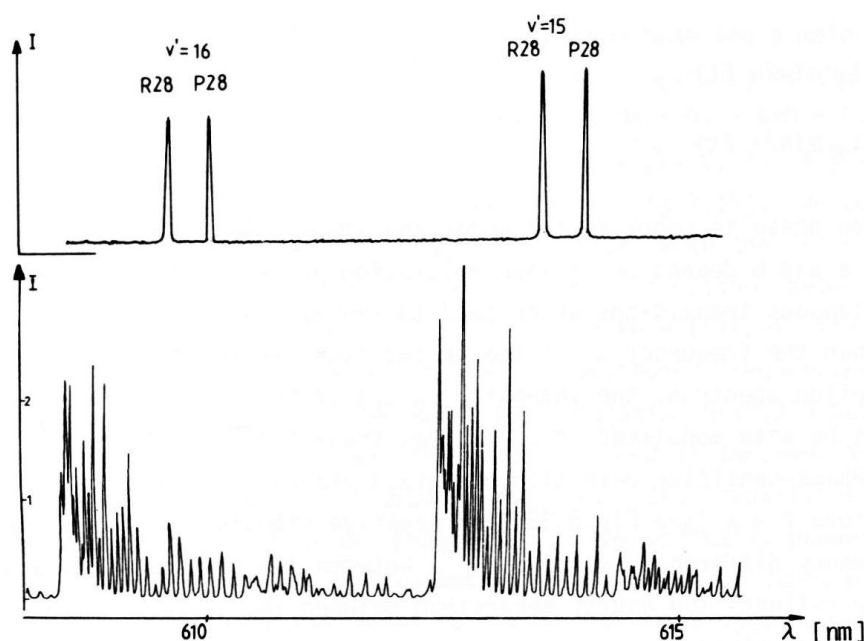


图 10.17 上面为 Na_2 光谱中的光学—光学双共振信号。抽运光（氙离子激光器 $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ ）稳频于 Na_2 的 $(0, 28 \rightarrow 6, 27) X \rightarrow B$ 跃迁，而连续染料激光对 $X \rightarrow A$ 系的 $0 \rightarrow 15$ 和 $0 \rightarrow 16$ 带调谐。下面为 Na_2 的普通线性吸收谱。

10.6 多光子光谱学

前面讨论的分步激发可以解释为两个相继的单光子激发。这里我们考虑分子同时吸收两个或更多个光子，而经历 $(E_f - E_i) = \hbar \sum_i \omega_i$ 的跃迁 $E_i \rightarrow E_f$ 。这些光子可以来自通过吸收样品的同一束激光，也可由一台或多台激光器发出的两束或多束激光提供。

双光子过程的详细理论处理最早在 1929 年由 Göppert-Mayer 给出。而实验只有在脉冲激光器提供足够强的光源后才得以实现。多光子光谱学对研究原子和分子光谱有一些明显的优点，这些优点确实又使这项重要技术获得令人瞩目的发展。

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字称.

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 $\omega = \sum \omega_i$ 延伸到真空紫外区域. 由两台可调谐激光器联用, 或固定频率激光器与可调谐激光器联用, 在紫外和真空紫外范围连续可调谐是可能的.

3) 参与的光子以动量适当组合 $\hbar \sum \mathbf{k}_i = 0$, 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.

来自波矢为 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$, 偏振为 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$, 强度为 I_1, I_2 的两个光波的光子 $\hbar\omega_1$ 和 $\hbar\omega_2$, 在分子的基态 E_i 和激发态 E_f 间感生双光子跃迁, 其几率 A_{if} 可写为两个因子的乘积

$$A_{if} \propto \frac{\gamma_{if}}{[\omega_{if} - \omega_1 - \omega_2 + \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{if}/2)^2} \cdot \left| \sum_k \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_2}{(\omega_1 - \omega_{ki} - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{v})} + \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}_1}{(\omega_2 - \omega_{ki} - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v})} \right|^2 \cdot I_1 I_2 \quad (10.28)$$

第一个因子给出双光子跃迁的光谱线型. 它恰好对应于中心频率为 $\omega_{if} = \omega_1 + \omega_2 - \mathbf{v} \cdot (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ 的、均匀线宽为 γ_{if} 的运动分子的单光子跃迁的光谱线型. 对一切分子速度 \mathbf{v} 积分给出佛克脱线型, 其半宽度依赖于 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 的相对取向. 如果两束光波平行, 多普勒线宽正比于 $|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2|$ 而成为最大, 一般来说比均匀宽度 γ_{if} 大. 对于 $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ 多普勒展宽消失, 只要激光线宽小于 γ_{if} 我们就得到具有均匀线宽 γ_{if} 的纯洛伦兹谱线线型. 这种“无多普勒双光子光谱学”将在下一节中讨论.

因为跃迁几率[式(10.28)]正比于强度的乘积 $I_1 I_2$ (在只有一束激光时应以 I^2 取代), 所以常常使用脉冲激光器以获得足够大的峰值功率. 如果脉冲激光的谱线宽度与多普勒线度可相比或甚至更大, 则分母 $(\omega - \omega_{ki} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})$ 可近似取为 $(\omega - \omega_{ki})$.

第二个因子描述双光子跃迁的跃迁几率. 它可用量子力学二级微扰理论导出. 这个因子包含着初态 i 和中间分子能级 k 间的跃迁及中间能级 k 与终态 f 间跃迁矩阵元的乘积 $\mathbf{R}_{ik} \mathbf{R}_{kf}$ 之和, 求和遍及一切分子能级 k . 然而, 分母表示只有那些与多普勒频移激光频率 $\omega_n' = \omega_n - \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{v}$ ($n = 1, 2$) 之一不远离共振的能级 k , 才会作出主要贡献.

常常引入虚设的“虚能级”, 并以两步跃迁符号 $E_i \rightarrow E_v \rightarrow E_f$ 来描述双光子跃迁(图 10.18). 由于两种可能性

$$a) E_i + \hbar\omega_1 \rightarrow E_v, \quad E_v + \hbar\omega_2 \rightarrow E_f \quad (\text{第一项}),$$

$$b) E_i + \hbar\omega_2 \rightarrow E_v, \quad E_v + \hbar\omega_1 \rightarrow E_f \quad (\text{第二项}),$$

导致同样的可观察结果, 也就是实能级 E_f 的激发, 因而 $E_i \rightarrow E_f$ 的总跃迁几率是两种几率振幅和的平方, 正如式(10.28)中二项和所指的那样.

通常选择频率 ω_1 和 ω_2 , 以使虚能级与一个实的分子本征态接近. 这样将有很大的跃迁几率, 因此一般以 $\omega_1 + \omega_2 = (E_f - E_i)/\hbar$ 的两个不同的光子激发终态 E_f , 而不是用同一激光束的两个光子 $2\omega = (E_f - E_i)/\hbar$.

式(10.28)中的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. 图 10.18 示意地表示这三种双光子过程. 很重要的一点是同样的选择定则适用于一切双光子过程. 式(10.28)表明两个矩阵元 \mathbf{R}_{ik} 和 \mathbf{R}_{kf} 都必须非零, 以给出不为零的跃迁几率 A_{if} . 这意味着双光子跃迁只能在那么一些 i 和 f 态间观察到, 它们由许可的单光子光学跃迁与中间能级 k 连接着. 因为单光子跃迁的选择定则要求能级 i 和 k , 或 k 和 f 具有相反宇称, 所以双光子跃迁连接着的两个能级 i 和 f 必须具有相同宇称. 在原子双光子光谱学中, $s \rightarrow s$ 或 $s \rightarrow d$ 跃迁是许可的, 在同核双原子分子中例如 $\Sigma_g^- \rightarrow \Sigma_g^-$ 跃迁也是许可的. 因此, 就可以到达由基态通过单光子跃迁所不能增加粒子数的分子态. 从这点考虑, 双光子吸收光谱学是对线性吸收光谱学的补充, 并且它的结果特别重要, 因为它

们给出了前所未有的能级信息。分子的激发态受到附近的相反宇称态的微扰的情形并不罕见，通常难以由微扰程度推断这些微扰态的结构。而双光子光谱学可以直接进入这种态。由于矩阵元 $\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{e}_1$ 和 $\mathbf{R}_{kf} \cdot \mathbf{e}$ 依赖于入射辐射的偏振特性，通过偏振的适当选取就可能选择可跃迁的上能态。对于单光子跃迁，总跃迁几率(对一切 M 支能级求和)与入射辐射的偏振无关，而在多光子跃迁中却存在截然不同的偏振效应，这点可由对式(10.28)中两个矩阵元相继使用选择定则来理解。例如，两束均为右旋圆偏振的平行激光束在原子中感生 $\Delta L = 2$ 的双光子跃迁。这只允许例如 $s \rightarrow d$ 的跃迁，而不是 $s \rightarrow s$ 跃迁。当一束圆偏振光原路反射回去时，右旋圆偏振变为左旋圆偏振，如果双光子跃迁是从每个光吸收一个光子而感生，则只选出 $\Delta L = 0$ 跃迁。图 10.19 表示用线偏振光及右旋或左旋圆偏振光的多光子跃迁许可的不同的原子跃迁。

因此，适当选取偏振即可选择不同的上能态。在许多情形中，可由基态的已知对称性和两个光波的偏振获得关于上能级对称性的信息。由于双光子吸收和喇曼跃迁的选择定则相同，人们可以用原先为喇曼散射发展起来的群论技术去分析激发态的对称性。

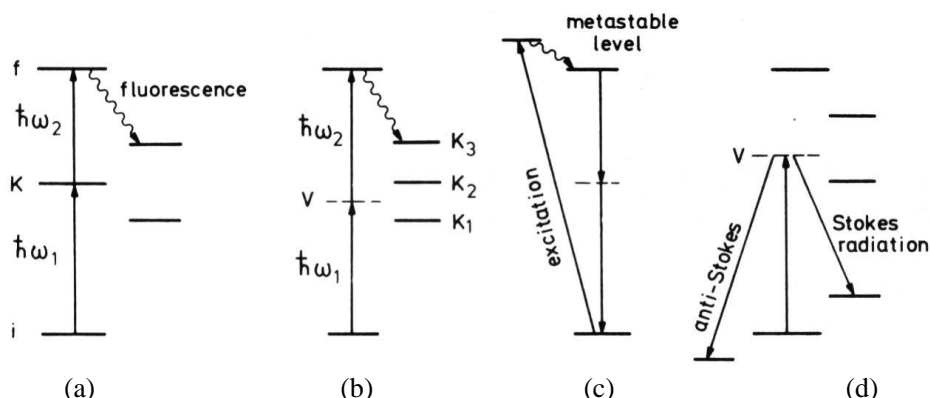


图 10.18 双光子过程。(a)具有实的中间能级的分布激发；(b)用虚中间能级描述的双光子吸收；(c)双光子发射；(d)喇曼散射。

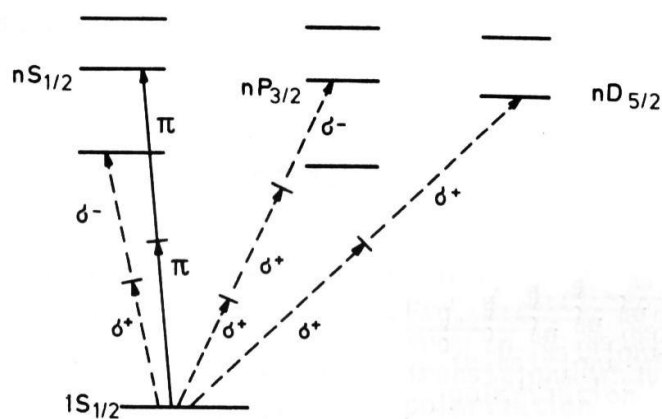


图 10.19 用线偏振(实线)和圆偏振(虚线)双光子或三光子跃迁时，从基态 $1S$ 可到达的某些原子激发态。

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。