

第八章 光子的吸收和发射

8.1 吸收、受激辐射和自发辐射

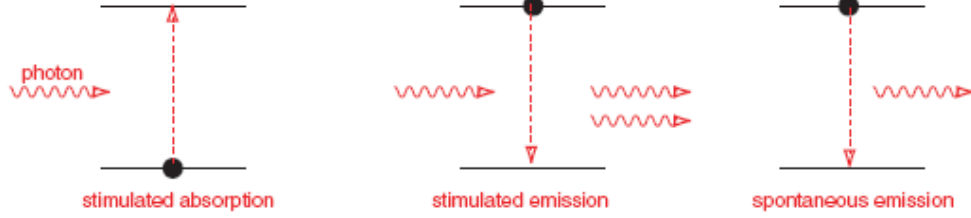


图 8.1 光的吸收和发射

如图 8.1 所示，光的吸收和发射包括受激吸收、受激辐射和自发辐射。考虑由图 8.2 所示的二能级系统，上能级为 2，粒子数为 n_2 ；下能级为 1，粒子数为 n_1 。对应两能级间的光子频率为 ν ，两能级的简并度都是分别为 g_1 和 g_2 。

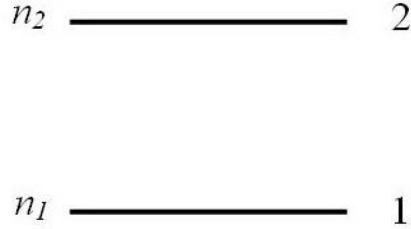


图 8.2 二能级系统

分子每秒吸收一个光子的几率 dP_{12}/dt 正比于单位体积内能量为 $h\nu$ 的光子数，并可用光谱能量密度 $\rho(\nu)$ （单位是 J/m^3 ，是空间中单位体积的辐射能）表示为

$$\frac{d}{dt} P_{12} = B_{12} \rho(\nu) \quad (8.1)$$

B_{12} 为爱因斯坦吸收系数。受激辐射的几率为

$$\frac{d}{dt} P_{21} = B_{21} \rho(\nu) \quad (8.2)$$

B_{21} 为爱因斯坦受激辐射系数。与外场无关的自发辐射的几率为

$$\frac{d}{dt} P_{21}^{\text{spont.}} = A_{21} \quad (8.3)$$

A_{21} 为爱因斯坦自发辐射系数，也经常叫做自发跃迁几率。设单位体积内所有分子的总数为 N ，能级 E_i 上的布居数密度为 N_i ，有

$$\sum_i N_i = N \quad (8.4)$$

在热平衡时布居数密度由波耳兹曼分布给出

$$N_i = (Ng_i / Z) \exp(-E_i / kT) \quad (8.5)$$

其中 g_i 为 E_i 能级的简并度。配分函数

$$Z = \sum_i g_i \exp(-E_i / kT) \quad (8.6)$$

作为归一化因子确保 $\sum_i N_i = N$ 。

总吸收速率为 $N_1 B_{12} \rho(\nu)$ ，它给出单位体积每秒吸收的光子数，在平衡状态它等于总的发射速率 $N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21}$ ，

$$[B_{21} \rho(\nu) + A_{21}] N_2 = B_{12} N_1 \rho(\nu) \quad (8.7)$$

由玻耳兹曼分布

$$\frac{N_2}{N_1} = \left(\frac{g_2}{g_1} \right) \exp[-(E_2 - E_1)/kT] = \left(\frac{g_2}{g_1} \right) \exp(-h\nu/kT) \quad (8.8)$$

代入到式(8.7)得

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{B_{12}}{B_{21}} \exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (8.9)$$

由普朗克定律

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \quad (8.10)$$

上两式对任意温度和频率都成立，比较得

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}, \quad (8.11)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}. \quad (8.12)$$

由量子力学可知，跃迁电偶极矩 $\mathbf{M}_{ik} = \langle \mathbf{p}_{ik} \rangle$ 为下列积分

$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau$$

$d\tau$ 是体积元。因辐射功率正比于电偶极矩的平方，在电偶极近似下爱因斯坦系数正比于两能级间的跃迁电偶极矩的模的平方。

8.2 选择定则

发生跃迁除了要满足能量守恒，即 $\hbar\omega = E_k - E_i$ ，还要满足角动量守恒和确定的对称性法则。对于电偶极跃迁，这些都包含在跃迁电偶极矩中，即至少有一个跃迁电偶极矩分量不为零，为电偶极允许跃迁。如果跃迁电偶极矩分量全为零，那么我们所考虑的跃迁作为电偶极跃迁而言是被禁戒的。

不等于零的跃迁几率，也可以因电磁波与原子、分子系统的磁偶极矩、四极矩或更高极矩之间的相互作用而产生；在光的散射过程中，由于感生偶极矩，可以产生跃迁；粒子之间的碰撞，也可以引起跃迁。

在给定跃迁中，如果电偶极矩的矩阵元等于零，那么，只要磁偶极矩或电四极矩的矩阵

元不等于零，在吸收光谱或发射光谱中相应的谱线仍然可能出现。但是计算表明，磁偶极矩跃迁几率仅为电偶极跃迁几率的 10^{-5} ，四极跃迁几率仅为电偶极跃迁几率的 10^{-8} 。因此，不能作为偶极辐射而发生的那些跃迁，总是被看作禁戒跃迁。当然，也有一些对任何种类的辐射来说都是禁戒的跃迁。

一个原子或分子系统的总角动量与宇称都是守恒的。令 J 、 M 、 ε 分别表示系统的总角动量子数、磁量子数和宇称量子数，电偶极跃迁的选择定则为：

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

$$J = 0 \nleftrightarrow J' = 0$$

$$\Delta M = M' - M = 0, \pm 1,$$

$$\varepsilon' = -\varepsilon$$

当轨道角动量 \mathbf{L} 和自旋角动量 \mathbf{S} 之间的耦合很弱时，存在如下选择定则：

$$\Delta L = 0, \pm 1,$$

$$\Delta S = 0.$$

磁量子数守恒由原子和光子系统的总角动量守恒决定。左旋偏振和右旋的定义如下图所示，对着光传播方向观察，见到的电矢量作顺时针转动时，称为右旋（圆）偏振；假如见到的电矢量作逆时针转动，则称为左旋（圆）偏振。圆偏振光具有角动量，光的角动量方向和电矢量旋转方向组成右手螺旋定则。因此，对于右旋偏振（ σ^- 光），角动量方向与传播方向相反；对左旋偏振（ σ^+ 光），两者相同。线偏振（ π 光）为 σ^- 光和 σ^+ 光的混合态。（注意：不同书上 σ^- 光和 σ^+ 光的定义有可能刚好相反。）

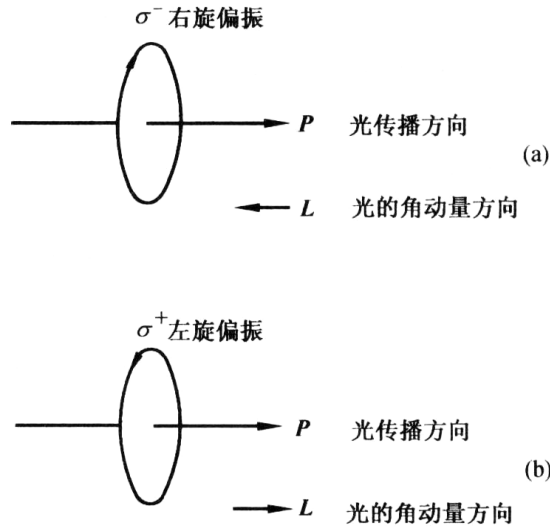


图 8.3 偏振及角动量方向的定义

磁量子数 M 为总角动量在特定方向的投影，其选择定则为 $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$ ，当 $\Delta M = \pm 1$ 时，原子或分子在特定方向增加或减少 1 个 \hbar 。按原子或分子和发出的光子作为一个整体，角动量必须守恒，因此，所发的光子必定在特定方向具有 $\pm \hbar$ 角动量，沿特定方向观察，所发的光子为左旋（ σ^+ ）或右旋（ σ^- ）圆偏振。对于 $\Delta M = 0$ ，为了保持角动量守恒，所发的光子的方向一定垂直于特定方向，为线偏振。

8.3 分立光谱和连续光谱

从源发出的辐射通量的光谱分布称为光谱。热辐射具有连续的光谱分布。在分立光谱中，

辐射通量在一定的频率处有显著的极大，这种分立谱是通过原子或分子在两个束缚态，即高能态 E_k 和低能态 E_i 间的跃迁产生的，且有关系

$$h\nu_{ik} = E_k - E_i \quad (8.13)$$

在摄谱仪中，入射狭缝成象在透镜焦平面上。由于摄谱仪中的色散元件，入射狭缝像的位置依赖于入射光的波长。只要摄谱仪有足够高的分辨本领，分立光谱中的每一波长都在像平面上产生一条分立的线(见图 8.4)。所以分立光谱也称为线光谱，以区别于连续光谱。对于连续光谱，即使摄谱仪有无限的分辨本领，狭缝在焦平面上的像仍形成连续带。

如果具有连续光谱的辐射通过气体分子样品，则处于低能态 E_i 的分子就会吸收本征频率 $\nu_{ik} = (E_k - E_i)/h$ 的辐射功率，于是在透射功率中就缺少了这些频率的辐射。入射功率光谱分布和透射功率光谱分布之差就是这个样品的吸收光谱。吸收的能量 $h\nu_{ik}$ 把分子激发到高能级 E_k 上。如果 E_k 能级是束缚能级，就得到分立的吸收光谱。如果 E_k 在离解极限或电离能量之上，吸收光谱就成为连续的。图 8.5 是原子(a)和分子(b)的两种吸收光谱的示意图。

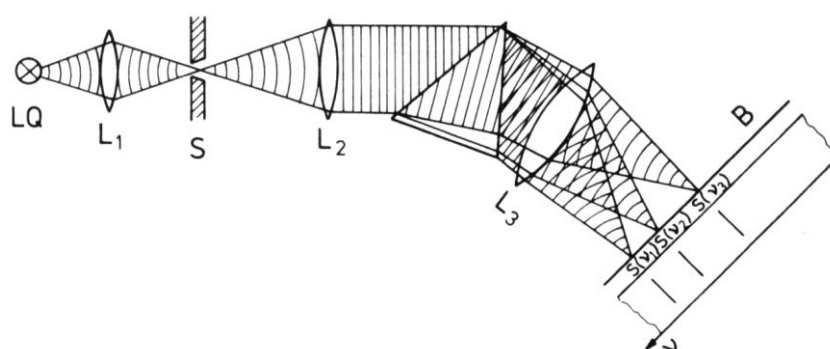


图 8.4 分立谱中作为摄谱仪入射狭缝的像的光谱线

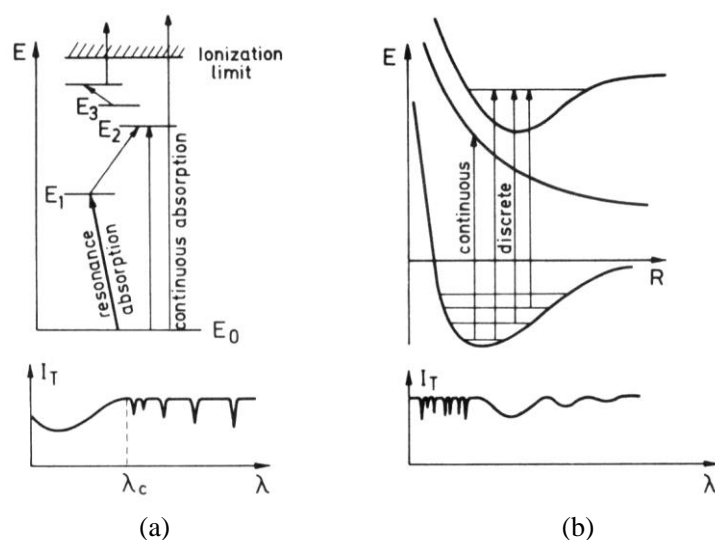


图 8.5 产生分立吸收和连续吸收光谱的示意图
(a)原子吸收光谱；(b)分子吸收光谱

太阳光谱中的夫琅和费线是分立吸收线的例子，这些线是以暗线的形式出现在明亮的连续光谱中。它们是由太阳周围大气中的原子在其特殊的本征频率上吸收了来自太阳的连续黑体辐射后产生的。

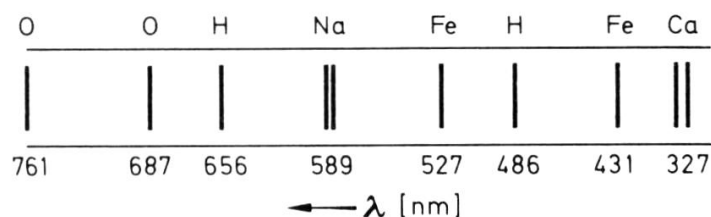


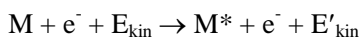
图 8.6 太阳中主要的夫朗和费线

吸收功率正比于能态 E_i 中的分子密度 N_i 。只有被吸收的功率足够高(即分子密度 N_i 或穿过样品的程长足够大)时, 吸收线才是可测量的。在处于热平衡的气体中, 根据玻耳兹曼关系式(式 8.5), 只有来自较低能级 E_i 的跃迁的吸收线才是强的。然而, 可以通过各种激发机制, 把分子抽运到较高的能态上去。这样, 就可以测量从这些态到更高分子能级的跃迁的吸收光谱。

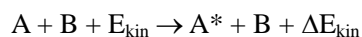
这种抽运机制的例子中, 有光的吸收:



还有电子碰撞的碰撞激发:



其中 $E_{\text{kin}} - E'_{\text{kin}} = E(M^*) - E(M) = \Delta E_{\text{kin}}$, 这是对气体放电中激发机制的主要贡献。两个原子或两个分子间的碰撞, 也可以产生抽运, 或高激发态原子或分子的能量传递给低激发态原子或分子。如



当两种粒子具有几乎相等的能级 $E_i(A)$ 和 $E_k(B)$ 时, 最后一个过程发生的几率很大。例如, 在 He—Ne 激光器中, 这种过程是实现粒子数反转的主要原因。

受激分子通过自发辐射, 或者通过碰撞淬灭而释放出它们的能量。自发辐射的空间分布依赖于受激分子的空间取向和激发态的对称性质。如果分子是无规取向的, 则自发辐射(常称为荧光)为各向同性。

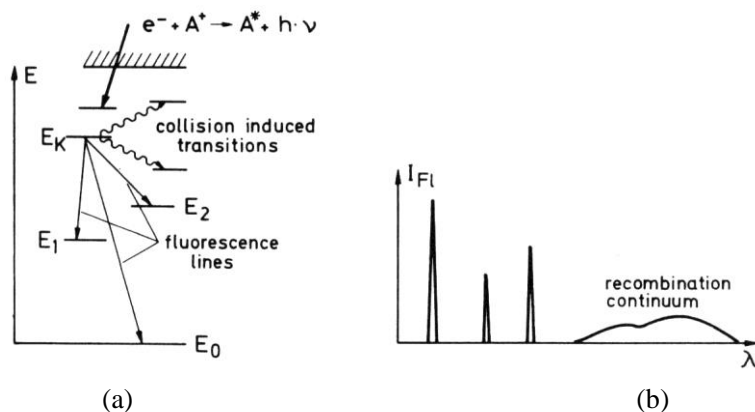


图 8.7 分立和连续发射谱及对应的能级

如果下能级是束缚态, 则从分立上能级辐射的荧光光谱由分立谱线组成, 如下能级是排斥态, 则发射连续谱。

8.4 振子强度

原子和分子的可能的能级非常多，因此它们具有的本征频率不止一个，在这些频率处都能吸收辐射。这里我们将把这些线上的吸收与由经典振子模型推出的吸收系数及其频率相联系起来。吸收系数的值依赖于电子结构和分子跃迁的初态和终态的对称性，且可表示为跃迁几率。虽然这些跃迁几率的计算要求量子力学近似，但是引入所谓的振子强度可以唯象地表达它们。这些半经典表述有它的好处，既可用来说明经典处理和量子力学处理的关系，也可以被直接测量。

振子强度的意义如下：带有一个外层电子并在所考虑的光谱范围内具有激发能量的原子，就其吸收而言可以将它描写为带有振荡电荷 $q = -e$ 的经典振子。然而，在能级 E_i 上的原子的总吸收是决定于从能级 E_i 向一切与其有光学联系的高能级 E_k 的许多跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ (见图 8.8)。每个这种跃迁的贡献仅占总吸收的一部分 f_{ik} , $f_{ik} < 1$ ，称为 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁的振子强度。 N 个原子在跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 上的吸收，与 $f_{ik}N$ 个经典振子的吸收相等。

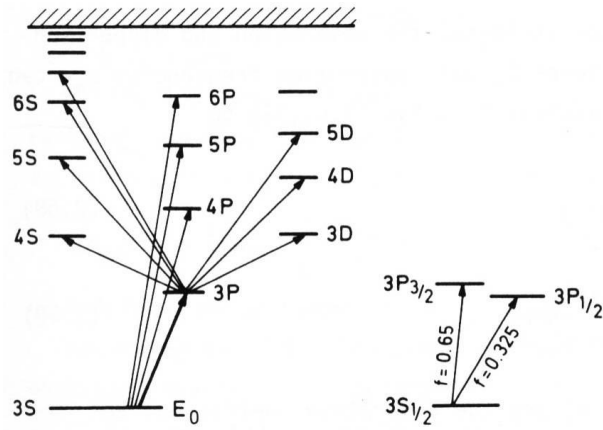


图 8.8 钠原子的能级图。振子强度 $f(3s \rightarrow 3p)$ 等于共振吸收线的强度比 $\frac{I(3s \rightarrow 3p)}{\sum_k I_k(3s \rightarrow kp)}$

根据振子强度的定义，我们得到如下关系式：

$$\sum_k N f_{ik} = N \quad \text{或} \quad \sum_k f_{ik} = 1 \quad (8.14)$$

对于有 p 个在所考虑的光谱范围内具有激发能量的外层电子的原子，上式可推广为 Thomas, Reiche 和 Kuhn 的求和定则

$$\sum_k f_{ik} = p \quad (8.15)$$

求和是遍及从能级 E_i 出发，通过电偶极跃迁可达到的一切 E_k 能级(包括连续区在内)。如果 E_i 是激发态，则也能向低能级跃迁导致有效吸收的减少。因此， $E_k < E_i$ 时对应的振子强度 f_{ik} 是负的。

我们在第二章中给出了经典谐振子模型下稀薄气体中的折射率实部和虚部表达式

$$n = 1 + \frac{\omega_p^2}{2} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (8.18)$$

$$\eta = \frac{\omega_p^2}{2} \cdot \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (8.19)$$

利用振子强度的概念，在能级 E_i 上具有吸收频率为 ω_k 的实际原子或分子的吸收和色散，

由上面的公式改为

$$n_i = 1 + \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{(\omega_{ik}^2 - \omega^2) f_{ik}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \omega^2} \quad (8.20)$$

$$\eta_i = \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{\omega \gamma_{ik} f_{ik}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \omega^2} \quad (8.21)$$

吸收系数 $\alpha_i = 2k\eta_i$, n_i 为色散, 它们是由单位体积中在能级 E_i 上的 N_i 个分子引起的。根据上面的公式, 测量谱线的吸收线型和色散线型就能在实验上确定振子强度。另一个广泛应用的方法是测量受激能级的自发寿命来求得跃迁几率和振子强度。

现在, 我们来推导振子强度 f_{ik} 和爱因斯坦系数 A_{ik} 和 B_{ik} 间的关系。由吸收系数定义 $dI = -\alpha dz$ (8.22)

可知 α 代表在单位间隔 $dz = 1$ 内被吸收的部分 dI/I , 则单位体积内吸收的光功率为 αI 。在跃迁 $E_i \rightarrow E_k$ 上单位体积吸收的功率为

$$dW_{ik} / dt = \int \alpha_{ik}(\omega) I(\omega) d\omega \quad (8.24)$$

其中积分遍及对跃迁有贡献的一切频率, W 是辐射能量 (单位 J)。

如果入射光强度 $I(\omega)$ 在吸收线型频率范围内 (粗略地可认为在吸收半宽度内) 改变不大, 则可假设 $I(\omega) = I(\omega_{ik})$ 为常数,

$$dW_{ik} / dt = I(\omega_{ik}) \int_0^\infty \alpha_{ik}(\omega) d\omega \quad (8.25)$$

吸收跃迁的几率由爱因斯坦系数 B_{ik} 确定, 对于单位体积中的 N_i 个分子, 跃迁速率成为 $N_i B_{ik} \rho(\omega_{ik})$, 在 $E_i \rightarrow E_k$ 跃迁上单位体积吸收的辐射功率为

$$dW_{ik} / dt = N_i B_{ik} \hbar \omega_{ik} \rho(\omega_{ik}) \quad (8.26)$$

因为平面波的光强与能量密度的关系为 $I(\omega) = c\rho(\omega)$, 所以比较上面两个式子可得

$$\int_0^\infty \alpha_{ik}(\omega) d\omega = (\hbar \omega_{ik} / c) B_{ik} N_i \quad (8.27)$$

上式表明吸收系数的积分是常数, 与谱线展宽过程无关。由于 $\alpha_{ik} = (4\pi/\lambda)\eta_{ik}$, 代入 η_{ik} 得

$$\frac{e^2 f_{ik} \gamma_{ik}}{\varepsilon_0 m} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma_{ik})^2} = \hbar \omega B_{ik} \quad (8.28)$$

在谱线中心附近 $|\omega_{ik} - \omega| \ll \omega_{ik}$, 积分可方便求出, 于是得到振子强度 f_{ik} 和爱因斯坦系数 B_{ik} 的关系为

$$f_{ik} = \frac{2m\varepsilon_0 \hbar \omega_{ik}}{\pi e^2} B_{ik} \quad (8.29)$$

注意: 如果上能级 E_k 有可观的布居数, 则必须考虑受激辐射引起的吸收有效减少, 这时计算中还应再加一项,

$$\int_0^\infty \alpha_{ik}(\omega) d\omega = (\hbar \omega_{ik} / c) (N_i - N_k g_i / g_k) B_{ik} \quad (8.30)$$

用表征每个分子吸收的吸收截面 σ_{ik} 来表示吸收几率常常是有用的。吸收截面与吸收系数的关系如下:

$$\alpha_{ik} = \sigma_{ik} (N_i - N_k g_i / g_k) \quad (8.31)$$

上式可以作为吸收截面的定义。吸收截面不随布居数变化。

8.5 跃迁几率

分子从上能级 E_i 跃迁到下能级 E_k 的自发辐射几率由爱因斯坦系数 A_{ik} 给出

$$dP_{ik}/dt = A_{ik} \quad (8.39)$$

有几个不同的下能级可以跃迁时，总跃迁几率为

$$A_i = \sum_k A_{ik} \quad (8.40)$$

在时间间隔 dt 内，粒子数密度 N_i 的变化

$$dN_i = -A_i N_i dt \quad (8.41)$$

积分得

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t} \quad (8.42)$$

式中 N_{i0} 是 $t = 0$ 时的粒子数密度。经过时间 $\tau_i = 1/A_i$ 后，粒子数密度 N_i 减少到初值的 $1/e$ 。
 τ_i 是能级 E_i 的平均自发寿命。

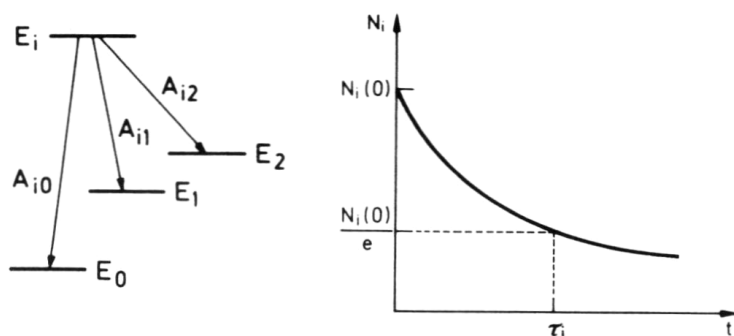


图 8.9 跃迁几率 A_{ik} 和寿命为 τ_i 的能级 E_i 的布居数的指数衰减

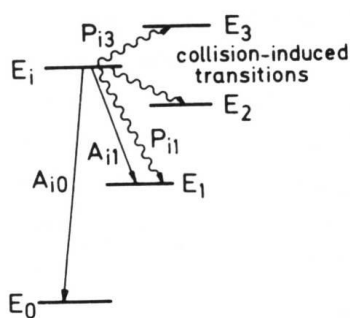


图 8.10 激发态布居数减少的途径

分子 A 在能级 E_i 上的粒子还可以通过碰撞引起无辐射跃迁而减少。这种碰撞淬灭的几率与和 A 发生碰撞的 B 的密度 N_B 、A 与 B 间的平均速度 \bar{v} 、以及在 A 中引起 $E_i \rightarrow E_k$ 的跃迁的非弹性碰撞的碰撞截面 σ_{ik}^{coll} 有关。

$$dP_{ik}^{coll} / dt = \bar{v} N_B \sigma_{ik}^{coll} \quad (8.43)$$

在热平衡时，相对速度服从麦克斯韦分布，具有平均速度

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (8.44)$$

式中 $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ 是折合质量， M_A 和 M_B 分别是分子 A 和 B 的质量。

当将激发态分子 A 置于强辐射场中，受激辐射变得显著，它以几率

$$dP_{ik}^{sti} / dt = \rho(\nu_{ik}) B_{ik} [N_i - (g_i / g_k) N_k] / N_i \quad (8.45)$$

贡献于能级 E_i 的粒子数减少。于是，确定能级 E_i 的有效寿命的总跃迁几率为自发辐射、受激辐射和碰撞淬灭的总的贡献，且平均寿命成为

$$1 / \tau_i^{eff} = \sum_k \left[A_{ik} + \rho(\nu_{ik}) B_{ik} \left(1 - \frac{N_k g_i}{N_i g_k} \right) + N_B \sigma_{ik}^{coll} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \right]. \quad (8.46)$$

测量有效寿命 τ_{eff} 随光强和 N_B 的变化，就可以得到上述三种跃迁几率。

8.6 非线性吸收

从前面的推导可知光波 I 沿 z 方向通过吸收样品时其强度衰减 dI 为

$$dI = -I \sigma_{ik} [N_i - (g_i / g_k) N_k] dz \quad (8.47)$$

弱光强时能级 E_i 和 E_k 的布居数密度 N_i 和 N_k 不被光场显著地改变(弱信号近似)，我们就可以把它们看作常数，于是吸收的光强正比于入射光强(线性吸收)。在光强 I 较大时，下能态 E_i 的密度 N_i 会显著减少，而上能态密度 N_k 增加，这意味着 $N_i(I)$ 和 $N_k(I)$ 是 I 的函数，因而 dI 不再正比于光强 I (非线性吸收)。

我们现在用二能级系统的例子来说明这种非线性吸收，这个二能级系统有密度为 N_1 和 N_2 的粒子数和相同的简并度 $g_1 = g_2 = 1$ 。如果我们排除这两个能级(能量为 E_1 和 E_2 ，且 $E_2 > E_1$)与一切其它能级间发生弛豫的可能，则这个二能级系统的总粒子数密度 $N = N_1 + N_2$ 是常数。粒子数密度的时间微商由爱因斯坦系数给出，

$$dN_1 / dt = -dN_2 / dt = -B_{12} \rho(\omega_{12}) N_1 + B_{21} \rho(\omega_{12}) N_2 + A_{21} N_2 \quad (8.48)$$

稳态时上式为零，由 $I(\omega) = c \rho(\omega)$ ， $B_{21} = B_{12}$ 得

$$N_1 = N \frac{A_{21} + B_{21} I / c}{A_{21} + 2B_{21} I / c} = N \frac{1 + S}{1 + 2S} \quad (8.49)$$

其中 $S = \rho B_{21} / A_{21}$ 是受激辐射和自发辐射跃迁几率之比，称为饱和参量。

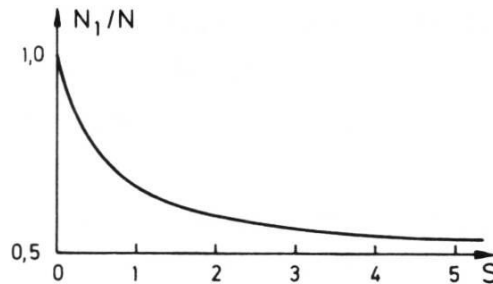


图 8.11 二能级系统中 N_1/N 随饱和参量 S 的变化关系

在图 8.11 中给出了比值 N_1/N 随 S 的变化曲线。式(8.49)显示当光强 $I \rightarrow \infty$ 时 $N_1 \rightarrow N/2$ ，高光强时上下两个能级的粒子数密度相等，此时吸收系数为 0，样品变成完全透明。表明线性吸收只是弱光强下可以忽略物质与光相互作用造成的粒子数分布变化的情况下的近似。

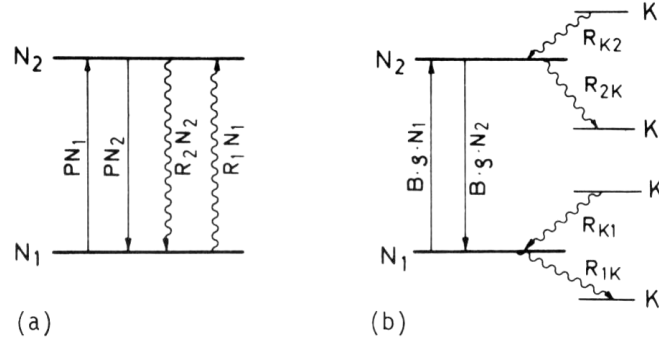


图 8.12 二能级系统的弛豫通道

现在我们在上面的二能级系统中加入两个能级间另外的弛豫通道（如图 8.12(a)所示），包括除受激吸收和发射外的其它过程，如自发辐射和碰撞跃迁等，其弛豫速率分别为 R_1N_1 和 R_2N_2 。粒子数密度的变化率为

$$dN_1 / dt = -dN_2 / dt = B_{12}\rho(N_2 - N_1) + R_2N_2 - R_1N_1 \quad (8.50)$$

稳态时得

$$(2B_{12}\rho + R_1 + R_2)\Delta N = (R_2 - R_1)N \quad (8.51)$$

其中 $\Delta N = N_1 - N_2$ ， $N = N_1 + N_2$ 。 ΔN_0 表示光强为零时的布居数差，

$$\Delta N_0 = N \frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1} \quad (8.52)$$

则布居数差成为

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + 2B_{12}\rho / (R_1 + R_2)} = \frac{\Delta N_0}{1 + S} \quad (8.53)$$

这里的饱和参量

$$S = \frac{2B_{12}\rho(\omega)}{R_1 + R_2} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{R} \quad (8.54)$$

给出泵浦速率对平均的弛豫速率 $R = (R_1 + R_2)/2$ 的比值。

饱和参量经常写为 $S = I/I_s$ ，这里 I_s 表示 $S = 1$ 时的光强。由于净的吸收系数 α 正比于 ΔN ，

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad (8.55)$$

如果 N_1 和 N_2 也可以弛豫到其它能级， $N_1 + N_2 = N$ 不再是常数，粒子数的变化 ΔN_2 不需要相应地引起 N_1 的变化。例如在分子中即是这种情况，这里上能级电子态的激发态振转能级可以弛豫到许多基态的振动能级（图 8.12 (b)所示）。在这种情况下，低能级 E_1 被跃迁 $E_1 \rightarrow E_2$ 的饱和完全耗尽。稳态布居由下面两式给出

$$dN_1 / dt = B_{12}\rho(N_2 - N_1) - R_{1K}N_1 + R_{K1}N_2 = 0 \quad (8.56)$$

$$dN_2/dt = B_{12}\rho(N_1 - N_2) - R_{2K}N_2 + R_{K2} = 0 \quad (8.57)$$

这里 R_{Ki} 是从所有其它能级 E_K 布居到能级 E_i 的总弛豫速率； R_{iK} 为相应的 E_i 的布居数减少的速率。从上面两个方程得到

$$N_1 = \frac{(R_{2K} + B_{12}\rho)R_{K1} + R_{K2}B_{12}\rho}{(R_{2K} + B_{12}\rho)(R_{1K} + B_{12}\rho) - (B_{12}\rho)^2} \quad (8.58)$$

可以看到，当 $R_{K1} \rightarrow 0$ 和 $R_{K2} \rightarrow 0$ 时 $N_1 \rightarrow 0$ 。

饱和情况下的吸收系数的色散关系 $\alpha_{12}(\omega) = (N_1 - N_2)\sigma_{12}$ 强烈依赖于吸收谱的展宽机制，对于均匀展宽和非均匀展宽是完全不同的。

8.7 电子态的振转结构与弗兰克-康登原理

在很好的近似下，分子的总能量 E 是电子能 E_e 、振动能 E_v 和转动能 E_r 之和，即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (8.60)$$

发射频率和吸收频率也可以看作三部分之和（这三个组成部分不一定全都必须是正的）：

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad (8.61)$$

图 8.13 是分子的两个电子态 A 和 B 的振动能级和转动能级示意图，其中 v 是振动量子数， J 是转动量子数。双原子分子的光谱的振动结构的选择定则由弗兰克-康登原理给出。

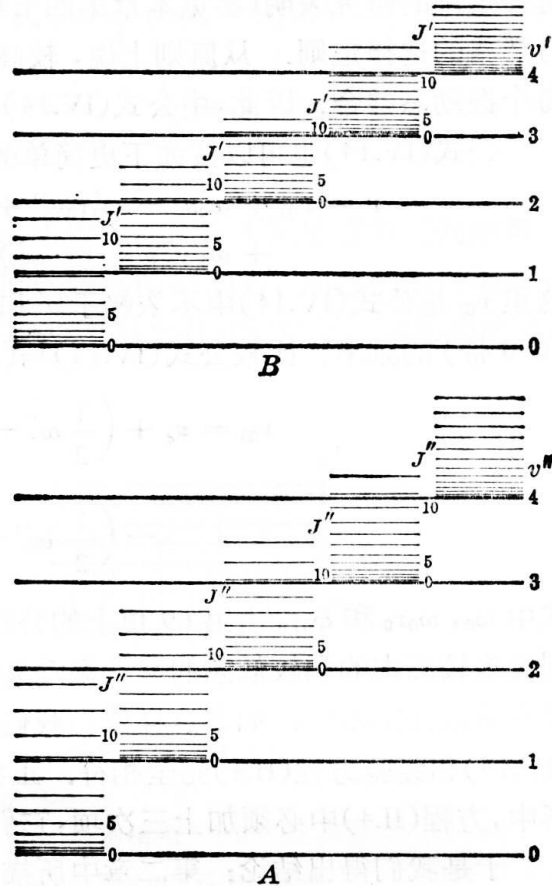


图 8.13 分子的两个电子态 A 和 B 的振动能级和转动能级示意图
(在每种情形中只画出了头几个转动能级与振动能级)

弗兰克-康登原理直观地解释了双原子分子的电子光谱的振动结构的强度分布，如图 8.14，它的主要思想如下：分子中的电子跃迁比起振动来是非常之快的，以致在刚发生电子跃迁之后，两个原子核仍然具有与“跃迁”以前几乎完全相同的相对位置和速度。

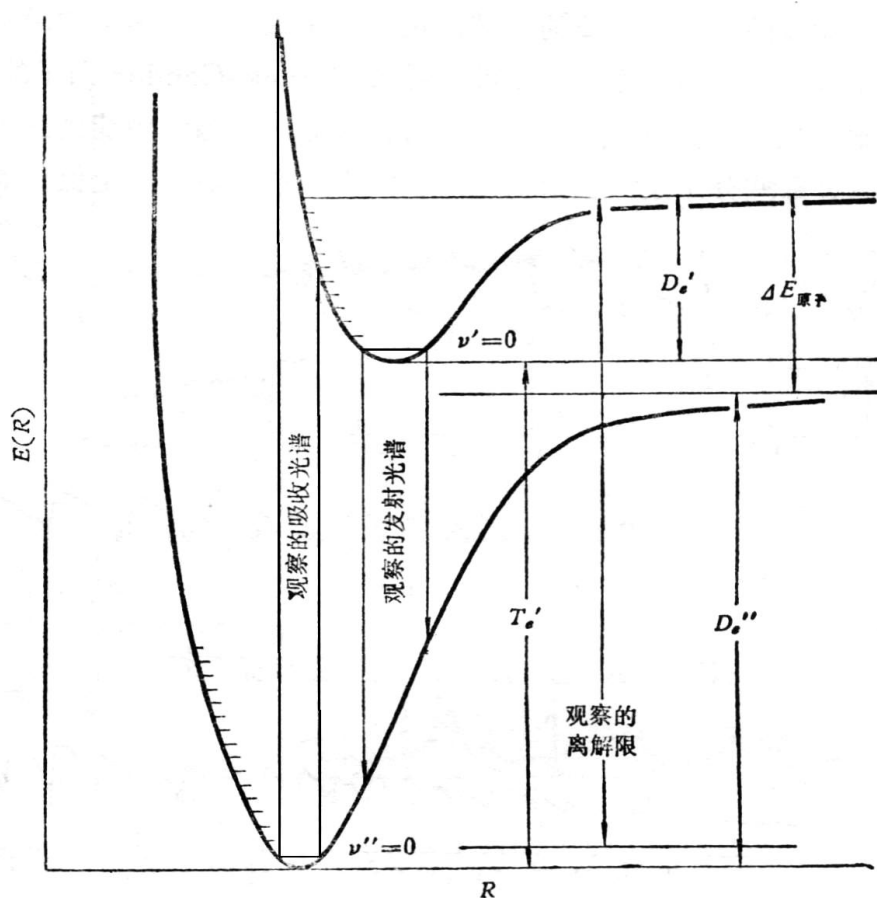


图 8.14 两个电子态间弗兰克-康登原理原理允许的“垂直跃迁”（示意性地给出了基态离解能 D_e'' ，电子项 T_e' ，光学离解极限和分离原子的能量差 $\Delta E_{\text{原子}}$ 之间的关系）

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. 《分子光谱与分子结构》，(加)赫兹堡(Herzberg, G.) 著 王鼎昌 译
4. 《原子物理学》，杨福家 著。
5. 《分子光谱学》，Ira N. 赖文 著，徐广智 等译。
6. 《分子和辐射 近代分子光谱学导论》，斯坦菲尔德 著，李铁津 等译。
8. 《分子光谱理论》，徐亦庄 著。