

分子激光光谱学的进展

王祖赓

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

本文综述了激光分子光谱学的进展,指出了进行该领域研究的重要性,简略地介绍了它所涉及的几个重要方面,其中包括高分辨率激光分子光谱学、分子光谱的简化、光泵分子受激辐射光谱学、分子高激发态光谱学和分子的灵敏探测等。

我们知道,分子光谱是人们洞察分子内部结构、运动规律和物化特性的门户,但在激光发

明之前,谁都没有预料到古老的光谱学将会发生一次巨大而深刻的变革。激光光谱学的建立

向扩散。对于制作高密度波导阵列,优化调制器及开关的叠交电场,选择非线性波导器件的叠交光场,以及制作可变折射率波导来说,上述的扩散性能的各向异性特点将带来极大的方便。

V_{cm} ,差不多就是预期的理论值。用1mm厚的KTP晶体 z 向切割的基片做成 $6\mu m$ 宽的Rb交换波导,镀上 $0.4\mu m$ 的 SiO_2 过渡层,1cm的电场相互作用长度,及 $25\mu m$ 的电极间隙,那么若输入光波长为 $1.3\mu m$,则半波电压 V_{π} 为10V,若光波波长为 $0.633\mu m$,则 V_{π} 为5V。这样做成的马赫-曾德尔调制器带宽可达16GHz,比目前通用的光纤通信容许带宽高几十倍。同样,KTP波导也能实现激光倍频,例如把红外光变成绿光。 $6\mu m$ 宽的Rb交换沟道波导把 $1.064\mu m$ 的激光转变为绿光的效率达 $4\% W^{-1}cm^{-2}$,这也是具有非线性光学性能的波导材料中的最佳水平。

总之,用KTP晶体做成波导的工艺简单,波导的损耗低,抗光损伤能力强,热稳定性和机械性能好,效率高,在集成光学及下一代光纤通信中将得到广泛的应用。美国杜邦公司的研究者曾估计,在大约十年内,以KTP为基本材料的集成光学制品可能会达到十亿美元。毫无疑问,KTP已经成为一个最有吸引力的晶体品种之一。

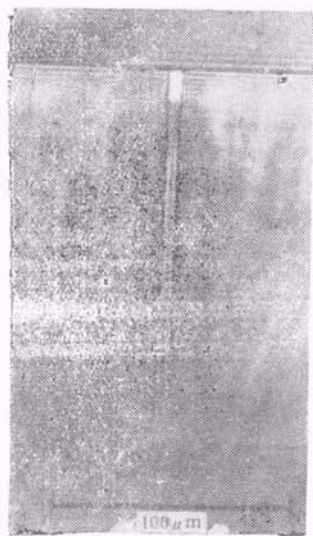


图3 KTP中Ba/Rb交换的沟道波导侧视图

用上述的方法已经制成了一些波导器件。正如所预料的那样,这些波导器件的品质因素好,耐光损伤,热稳定性和机械性能都比其他材料制成的器件要好得多。用KTP基片做成 $6\mu m$ 宽的沟道波导,镀上 $0.2\mu m$ 的 MgF_2 过渡层,耦合在 r_{22} 的电光系数方向上,那么在 6328 \AA 波长时的半波电压与电极距离的乘积为6

- [1] 黄朝恩,物理,15-5(1986), 281.
- [2] 张煦,光纤通信原理,上海交通大学出版社,(1985), 202.
- [3] J. D. Bierlein and H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6-4(1989), 622.

使人们对物质世界的认识达到了一个前所未有的高度。一系列新的光谱技术的出现,大量有关原子分子新信息的获得以及激光光谱学在众多科学和技术领域中的应用,简直可使人们眼花缭乱、目瞪口呆。美国科学家肖洛(A. L. Schawlow)和布洛姆伯根(N. Bloembergen)也因在激光光谱学发展中作出了重要贡献而获得1981年诺贝尔奖金物理学奖。

一、激光光谱学及其特点

从光谱中能获得多大的信息量,主要取决于所能达到的光谱分辨率和检测灵敏度,而激光光谱学正是在这根本问题上得到飞跃的发展。激光光谱学不仅包括了基于光与物质线性相互作用的线性激光光谱学分支(即用激光代替传统光源的经典光谱学),而且建立了一种全新的基于非线性效应的非线性激光光谱学分支。激光用于光谱学的主要优点是:

1. 激光的高光谱功率密度不仅相当程度地解决了弱光谱信号的探测问题,而且强场与物质的非线性相互作用项大到可探测的地步,从而开拓了非线性光谱学领域;

2. 激光极好的方向性使取样区域有高度的空间分辨率和能量聚集,可进行远距离光谱分析和微区光谱分析;

3. 极窄的激光线宽所对应的光谱分辨率是任何最好的光谱仪也无法达到的;

4. 激光器的可调谐性能使激光器本身既是一种强光源,又是一种具有高分辨率的光谱仪;

5. 使用短脉冲、巨峰值功率的激光源,开拓了皮秒(ps)光谱学的新领域,它对快速弛豫等动态过程研究是十分有用的。

显然,激光的优越特性用于光谱学时,会使经典的光谱学带来崭新的面貌。即使只是简单地以激光源(如染料激光器、半导体激光器等)来代替原先研究原子、分子光谱的吸收光谱术,荧光光谱术和拉曼光谱术中的传统光源,也能使分辨率提高约两个数量级,检测灵敏度提高几个数量级。无疑,这就大大扩展了分子光谱

的研究内容,丰富了光谱分析成果。

二、分子的高分辨率激光光谱

运用非线性光谱学机制和巧妙的实验技术方法,可以得到令人赞叹的研究成果,揭示了原先淹没在由分子热运动加宽引起的谱线多普勒轮廓中的光谱细节,得到了在小于千分之一nm的光谱区内可分辨数十条间距不等的谱线的很高分辨率。它比线性激光光谱的分辨率又高出几个数量级,而且方法简便,普通试样池便可直接运用,也不需要长时间的曝光,只需几分钟的光谱调谐扫描时间。现以最典型的无多普勒加宽的饱和吸收光谱术、双光子吸收光谱术和偏振光谱术为例来加以说明。

如图1所示,激光束由部分反射镜2分成两束。一束较强的称为饱和光束,斩波器以一定频率对它斩波;另一束较弱的称为探测光束,它们以相反方向通过样品。当斩波器让饱和光束通过的瞬间,饱和光束饱和了与它相互作用的分子吸收,此时这部分分子已不能再大量吸收相同频率的光,于是通过样品的探测光束只是稍稍被减弱,从而探测器可接收到一较强的信号。相反,当斩波器切断饱和光束的瞬间,样品吸收增加,探测器接收到较弱的探测光束信号。当斩波器交替地打开和切断时,探测器接收到的探测光束强度也就以斩波频率调制。由多普勒效应可知,如果分子沿光束同方向或反方向运动,则其所“感知”到的光波频率移向了

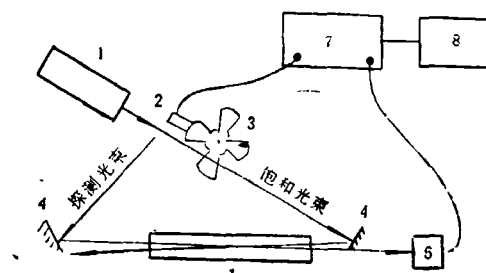


图1 饱和吸收光谱装置

1. 激光器; 2. 部分反射镜; 3. 斩波器;
4. 反射镜; 5. 样品池; 6. 探测器; 7. 锁相放大器; 8. 记录器

低频或高频,因而这些分子不可能同时与两束光共振。所以,上述调制只有在两束光与那些静止的分子(或在光束方向上速度分量为零的分子)相互作用时才能发生。当调谐激光波长时,就可通过锁相放大器而得到相应的光谱。显然,这种方法是把那些对激光束无多普勒频移的分子挑选了出来,所记录的光谱是无多普勒加宽的。用这种方法已对大量的分子跃迁进行了高分辨光谱分析。例如,可将碘分子谱中的一条 $X-B$ 跃迁线(21-1带, $P(117)$ 线)分辨出 21 条超精细谱线,这些结构是由分子轴向场与核的四极矩相互作用而产生的。虽然由于碰撞加宽等原因,由该方法所记录到的每一条线仍有 6MHz 的宽度,但已能将细微结构揭示出来。

在无多普勒加宽的双光子吸收光谱术中,样品池内一个分子(或原子)与来自同一激光器的两束平行的光相互作用,则这两束光对分子(或原子)的多普勒频移数值相等而符号相反。如果分子(或原子)从两束光中各吸收一个光子,则其和频就与多普勒频移无关了。当激光调谐到输出频率的两倍等于分子(或原子)的某两个能级的共振频率时,分子(或原子)实现双光子跃迁,这时可检测到起始于上能级的荧光。双光子光谱学的优点不仅在于可以用可见光波段来研究与紫外波段相对应的高位能态,而且在于它所抵达的终态是与初始态具有相同宇称的能态。例如,当分子双光子跃迁的初态是 g 态时,其终态也是 g 态,而单光子跃迁的终态应为 u 态,因而实现了许多在单光子吸收中属禁戒的跃迁,从而填补了分子(或原子)高位能态研究中的许多空白。

此外又发展了一种比饱和吸收光谱法有更高信噪比的偏振光谱法。这时,在类似图 1 所示的装置中,饱和光在进入样品池前,先经过一块四分之一波片而成为圆偏振光,而探测光穿过分别放置在样品池前后的两个互相正交的偏振器。当切断饱和光时,探测器接收不到任何信号;而当圆偏振光作用于样品时,优先激发某些特殊取向的分子,留下了与该取向互补的分

物理

子而使样品呈各向异性。因此线偏振探测光经样品后成为部分椭圆偏振光,从而能部分地通过检偏器而被探测器所接收。显然,由光源强度起伏等因素而产生的噪声几乎全被消除,这样就能用较低样品密度或用较弱的光观察光谱。

在频率(或波长)范畴的高分辨率光谱学中,除了上述三种典型的无多普勒加宽光谱术之外,还有分离场光谱术、原子陷阱术和超声分子束术等。高分辨率光谱学中的另一大类是所谓时间分辨激光光谱学,它开辟了在规定时间内以高分辨率研究快速瞬态现象和超快弛豫过程的新领域。时间分辨激光光谱术是基于使用短脉冲激光,运用一些特殊的技术已可获得脉宽比皮秒(10^{-12} s)更短的激光输出,这已成为一个专门的研究方向。能级寿命测量是这种光谱术的一个最简单的应用例子,用短脉冲激光照射分子(或原子),则可由测量激光感生荧光强度对时间的依赖关系来确定受激分子(或原子)的能级寿命。运用激光的超短瞬时特性可以对分子的某些最基本的过程进行研究,因为其中的许多过程是发生在皮秒甚至更小的时间尺度上的。例如,处于基电子态的分子皮秒振动弛豫、分子内部和分子之间的快速能量转移、化学反应动力学中的快速过程以及复合大分子和生物分子的超快现象研究等等,如果没有时间分辨激光光谱术的发展,这类重要的快速现象和过程的分析,几乎是不可能的。在时间分辨激光光谱学中,还有一类相干瞬态光谱学。当适当的强相干光场快速地使分子的量子态预置为相干叠加态之后,呈现了诸如量子拍频、光学章动、光学自由感应衰变、光子回波等瞬态相干效应,它们在研究分子光谱中也有重要的作用,这里不再详述。

三、分子光谱简化技术

与原子相比,分子的能级和分子光谱是极其复杂的。即使是最简单的分子也有许多电子态,每个分子电子态可有数十个振动态,每个振

动态又可有数以百计的转动态，而且由于振转能级之间的间隔不大以及基电子态中的许多振转能级上都存在热布居，因而分子的常规吸收甚至可从数百上千个基态振转能级出发，这些都是使分子光谱极端复杂和大量谱线重叠的原因。此外，由于分子的许多电子态相互重叠，电子态能级常数及激发态受微扰的情况又尚未弄清，因而分子光谱的分析和谱线的标识非常繁杂和困难，甚至有经验的专家也极感棘手。例如很简单的钠分子，在分子光谱学家从 20 年代起的 50 年努力之下，只标识了五个 α 宇称电子激发态，而使用简化方法后，很短时间内就标识出了 20 多个 g 宇称电子态。所以寻求有效的简化分子光谱途径，并由此迅速而确切地填补分子能级常数的空白，始终是人们追求的目标。

简化分子光谱的物理基础是选择激发分子的一个或极少数几个跃迁，其必要的物质条件是要具备合适的光源。窄线宽可调谐染料激光器出现后，探索出了许多简化和分析分子光谱的方法，它们可以使原来由上百条谱线构成的一个谱带变成由二到三条谱线构成的单一谱带列(或序)。这样就使分子光谱分析不再是只有行家才能承担的工作了。

如图 2 所示的激光感应荧光光谱法是一种简单的简化分子光谱的方法。这时窄带激光器只将分子激发到激发态的特定振转能级(v', J')上，由该能级出发，按选择定则向低电子态许可能级(v'', J'')跃迁，从而形成了单个 v'' -谱带

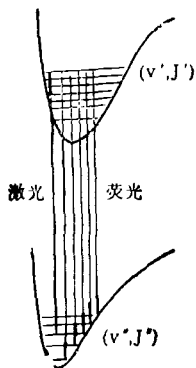


图 2 激光感应荧光光谱法

列，而每个谱带列仅包含两到三条谱线，光谱结构大为简化。

与上述方法相反，在如图 3 所示的另一简化技术——布居数调制光谱术中，则是利用激光的高单色亮度足以使某下能级中相当一部分分子跃迁到上能级的特点，设法取出仅有选定下能级出发的满足选择定则的许可跃迁，由此得到单个 v' -谱带列。在使用类似于图 1 所示的装置时(差别仅在于现在用两个激光器)，被周期性调制的饱和光应仅使分子的某一跃迁发生，即特定下能级的粒子数在平衡布居与饱和减少之间周期性地变化，而未预斩波的可调谐弱探测光逐一调谐到分子共振频率时，通常应出现直流吸收信号。但当波长调谐到与饱和光有公共下能级时，其吸收系数将因饱和光束的存在而减少。因此，在探测器检测到的信号中，可由锁相放大器(其参考信号来自斩波器位相检测)选取仅与具有公共能级的探测跃迁相对应的信号，从而记录出简化了的分子光谱。

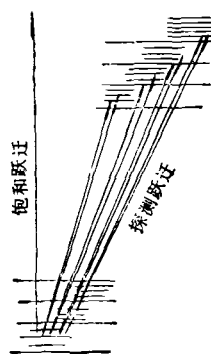


图 3 布居数调制光谱法

除了上述两种简化方法外，偏振标识光谱术也是有效的方法，这里不再详述。

四、分子的光泵受激辐射光谱

利用具有适当输出波长的激光激发分子，形成上能级与下能级之间的粒子数反转，从而产生了符合选择定则的受激辐射谱线或谱带。按跃迁的类型，可将它们分为下列几类：

1. 基于纯转动跃迁的受激辐射

CO_2 激光器在 $9.4\mu\text{m}$ 和 $10.4\mu\text{m}$ 附近的许

多输出线可被许多分子所吸收。用它们激发分子，使分子从低振动态的某一转动能级抽运到较高振动态的若干个转动能级上，于是产生了高转动能级与低转动能级之间的受激辐射。现在已从几十种分子中获得了上千条纯转动跃迁受激辐射谱线，波段范围为 $30\ \mu\text{m}$ — $2\ \text{mm}$ 。NO₂、CO 和 HF 等激光器也都可用来激发分子。

2. 基于振转跃迁的受激辐射

如果分子被激发后，受激跃迁产生在不同的振动态之间，则形成波长位于中红外区的受激辐射。CO₂、N₂O、CS₂ 和 HCN 等分子都是合适的样品。

3. 基于电子态跃迁的受激辐射

以适当频率的激光将分子由基电子态激发到较高电子态，可获得一系列受激辐射，其激发-发射机制可有下列几种：(1)以单光子将分子激发到较低激发态，可产生由该激发态到基态的受激辐射线；(2)以双光子将分子激发到高位偶电子态，可产生高位电子态之间的受激辐射；(3)以单光子将分子激发到高位奇电子态(包括双极小态)，产生受激和串级受激辐射等。

以上所产生的分子束缚态—束缚态跃迁(单重态跃迁)的受激辐射绝大部分已成为光泵分子激光。另一类是分子在束缚态—准排斥态之间的受激辐射，它们属于三重态跃迁，形成的光谱是漫散带光谱。例如，在钠、锂等碱金属蒸气的分子-原子混合气体中，可通过多种激发途径产生上述辐射。图 4 示出了所记录到的钠分子的位于紫外和紫区的受激漫散带辐射谱。分子受激漫散带光谱的研究为在一定范围内可调谐的激光研究开辟了途径。

运用分子的光学泵浦技术，不仅能方便地将单一波长的泵浦激光输出转换为多种波长(甚至是连续可调谐)激光输出，而且这种激光对分子本身的光谱和动力学研究也是特别适宜的，例如对跃迁矩和弛豫速率的测定、分子常数的测定等。此外，由于这类激光具有低阈值泵浦强度、单模运转和多谱线发射等特点，因而所有涉及需要固定波长激光的场合(例如频率标

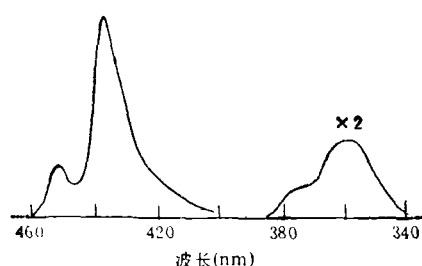


图 4 钠分子受激漫散带辐射

准和测量的参考系统等)都会对它感兴趣。

五、分子高激发态光谱

在分子的高激发态中，特别使人感兴趣的是分子里德伯态和自电离态，这已成为一个非常有意义的前沿领域。原子、分子中的一个电子被激发到主量子数 n 很高的状态，称为原子、分子的里德伯态。由于分子里德伯态具有高激发能、大运动轨道、外层电子与分子实之间相互作用影响小、电离截面大以及寿命长等特性，因而对它的研究不仅具有明显的科学意义，而且利用里德伯态有可能获得激光输出，在同位素分离和杂质分子分离等方面也有应用。高分辨率激光光谱术可把分子激发到任一量子态，运用合适的窄带可调谐激光器和许多新的光谱方法，已对一些同核双原子分子(如 Li₂、Na₂ 等)、异核双原子分子(如 NO、BeH 等)、线型和非线型多原子分子(如 CO₂、N₂O 等)、基态离解的分子和范德瓦耳分子(如 ArH、Kr-CO₂ 等)、复杂有机分子(如苯分子等)的里德伯态进行了不少研究。在钠分子中，所达到的主量子数已为 90，氢分子中角动量量子数高达 3—6。

如果原子、分子所吸收的单光子或多光子能量大于电离能，则原子、分子被电离。离子探测是极为灵敏的，在多步激发原子、分子过程中，可将吸收的每一个激光光子能量转化为离子，并以近于 100% 的总效率将离子记录下来，再综合多种技术，可探测到单个原子、分子的存在。对于多电子原子和分子来讲，分立态与连续态共存于电离能级以上，这种分立态称为自电离态。这些能态的寿命比高里德伯态寿命短

铜氧化物超导体的电子结构

沈 电 洪

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文主要根据光电子能谱和电子能量损失谱的实验结果, 综述目前对铜氧化物超导体的铜原子的价态、强电子相关作用、反铁磁性、空穴导电及其对称性和费米面的性质等电子结构问题的认识。

1986年9月瑞士IBM公司苏黎士研究实验室的J. G. Bednorz和K. A. Müller^[1]发表了La-Ba-Cu-O系氧化物高温超导体的论文后, 中国科学院物理研究所赵忠贤小组^[2], 美国休斯顿大学的朱经武和阿拉巴马大学的吴茂坤^[3]分别于1987年2月研究出90K级的Y-Ba-Cu-O系的超导体。在此一年以后, 在日本和美国^[4,5]又分别发现了115K级的Bi-Sr-Ca-Cu-O系和125K级的Ta-Ba-Ca-Cu-O系的超导体。1988年, 在日本^[6]又发现了所谓电子导电的Nd-Ce-Cu-O系超导体, 其零电阻尽管只是在28K时出现, 但因载流子性质和上述超导体不同, 有研究价值而受瞩目。现在, 正推进其实用化。但是, 在新材料的开发和实用化的研究中, 工作愈来愈难做, 这就必然要涉及到氧化物超导体的起源等基本问题。对于这些超导体, 虽然在原子结构上已经比较清楚了, 但是在缺陷和超导性的关系、氧的成分、氧原子的位

4—9个量级, 自电离态之间的跃迁截面比光电离截面平均大两个量级, 饱和自电离所需的激光能量密度值比饱和光电离所需值小3—4个量级, 但却可产生比光电离大两个量级的离子产物。这些都是很吸引人的特性。

以上简要地介绍了激光分子光谱学的特点以及有关的几个研究方面。由于该领域的范围如此之广, 进展如此之快, 它对基础研究和技术应用的影响如此之大, 以致无法在此一一涉及。但已不难看出, 该学科分支的确可认为是激光发明后所取得的最重要的成就之一, 如果进一

置、结构距离和长周期的调制构造方面, 还有不清楚的问题。

图1(a)—(c)画出了最具有代表性的 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 的结构。我们可以看到, 不管是何种铜的氧化物超导体, 它们都有共同的特点, 即不管是六配位的八面体, 或者五配位的四面体, 都有 CuO_2 二维的(准)正方格子面。这就很自然地联想到这个 CuO_2 正方格子面可能会在高温超导体中起关键性的作用。为了考察其对超导体的作用, 就一定要搞清楚Cu和O原子之间的相互作用, 要从实验上搞清楚其电子构造。本文根据已发表的实验结果和有关的综述文章^[7], 描述目前对氧化物超导体的电子结构的认识。

一、Cu 原子的价态

首先要搞清楚Cu原子价态。Bednorz和

步发展激光光谱技术并扩大研究面, 它将对科学和技术的发展产生更大的影响。

- [1] 王祖康、夏慧荣, *Molecular and Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1990).
- [2] 夏慧荣、王祖康, *分子光谱学和激光光谱学导论*, 华东师范大学出版社, (1989).
- [3] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1982).
- [4] S. H. Lin et al., *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press Inc., (1984).
- [5] V. S. Letokhov, *Nonlinear Laser Chemistry*, Springer-Verlag, (1983).