

# 偏振调制双光子光谱理论计算\*

蔡继光 夏慧荣 郑一善  
(华东师范大学物理系)

## 提 要

本文从密度矩阵运动方程出发,推导出当各种不同偏振调制激光场与三能级粒子系统相互作用时,同核双原子分子(具近共振中间能级)单重电子态之间的双光子跃迁所产生的荧光信号强度和线型。对比偏振调制的与光强调制的信号强度和线型时,表明:偏振调制双光子光谱(PMTPS)不仅能消除由吸收同一光束的同向双光子所产生的多普勒加宽背景,极大地提高光谱分辨率;而且不同电子态之间跃迁的  $O$ 、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$ 、 $S$  支谱线强度与激光偏振状态有关,可借以标识分子的高激发电子终态和转动能级,有选择地简化复杂的分子光谱。可以预期, PMTPS 是研究分子光谱和高分辨率激光光谱极有用的一种技术。

## 一、引 言

曾有一系列文章涉及激光偏振光谱<sup>[1~7]</sup>。近年来 Hänsch 等人提出了偏振调制技术<sup>[8]</sup>,已在实验上用以消除分子双光子谱线背景<sup>[9]</sup>,但尚未见用于分子双光子光谱分析。

本文首次从理论上研究偏振调制双光子光谱。推导和讨论了不同形式偏振调制的双光子光谱和通常光强调制时偏振双光子光谱信号之间,在偏振因子,幅度和线型等方面的差异。结果表明:偏振调制双光子光谱(PMTPS)不仅能消除吸收同向双光子产生的多普勒加宽背景,以提高光谱分辨率;而且由比较与各种电子态联属的 PMTPS 之中  $O$ 、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$ 、 $S$  支谱线强度与偏振的依赖关系,可标识被简化得难以辨认的分子光谱,取得其相应高激发电子态和转动能级的信息。因而, PMTPS 是研究分子光谱和高分辨率激光光谱极有用的一种技术。

## 二、理论计算和讨论

### 1. 双光子跃迁密度矩阵理论计算

图 1 所示三能级系统与光场相互作用的密度矩阵运动方程为<sup>[9]</sup>

$$i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_z \frac{\partial}{\partial z}\right)\rho_{ij} - \hbar(\omega_i - \omega_j)\rho_{ij} + i\hbar\gamma_{ij}\rho_{ij} = i\hbar l_{ij} - E \sum (\mu_{ik}\rho_{kl} - \rho_{kl}\mu_{kj}), \quad (1)$$

$i$ 、 $j$ 、 $k$  分别与能级标号  $a$ 、 $b$ 、 $c$  对应,式中  $l_{ij} = \lambda_i \sqrt{ij}$  是第 1 能级的热发速率,为能级  $i$  和  $k$  之间电偶极矩矢量。在本文所讨论的偏振调制情形中,上式中应为沿  $z$  轴反向传输的两列独立复振幅行波场的叠加,即

收稿日期:1985年6月20日;收到修改稿日期:1985年10月8日

\* 中国科学院基金资助的课题。

$$E = E_1 \exp[i(\omega_1 t + K_1 z)] + E_2 \exp[i(\omega_2 t - K_2 z)] + c.c., \quad (2)$$

其中复振幅  $E_1$  和  $E_2$  应对线偏振、圆偏振及其调制方式分别取不同形式。一般在光强不太大时，可用微扰论来求解(2)式。在独立行波场中应将密度矩阵展开为  $E_1$  和  $E_2$  的双幂级数  $P_{ij}^{\alpha\beta}$ ， $\alpha, \beta$  分别为与  $E_1, E_2$  场作用的次数。假设光场作用前  $\rho_{bb}^{00} = \rho_{cc}^{00} = 0$ ，且只有一个近共振中间能级对双光子跃迁有主要的贡献。这样，可求得最低阶终态集居数：

$$\int \rho_{cc}^{(4)}(v_s) dv_s = \int [\rho_{cc}^{22}(v_s)_1 + \rho_{cc}^{22}(v_s)_2 + \rho_{cc}^{40}(v_s) + \rho_{cc}^{04}(v_s)] dv_s, \quad (3)$$

式中第一项  $\rho_{cc}^{22}(v_s)_1$  表示  $E_1$  场与偶极矩  $\mu_{ab}, \mu_{ba}$  相互作用和  $E_2$  场与  $\mu_{bc}, \mu_{cb}$  相互作用，而引起的吸收反向双光子所产生的终态集居数(失谐量  $\Delta = |\omega_{ab} - \omega_1|$

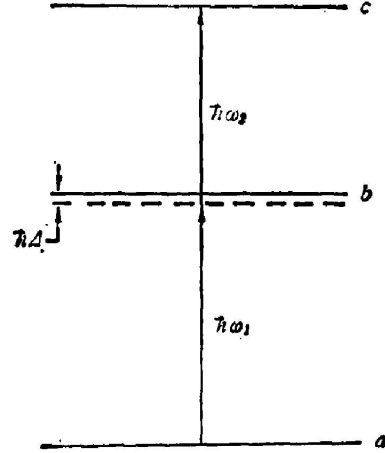


Fig. 1 Energy level diagram of a molecular two-photon transition

$= |\omega_{bc} - \omega_2| \lesssim \Delta\omega_D, \omega_{ab} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}, \omega_{bc} = \frac{E_c - E_b}{\hbar}, \Delta\omega_D$  为多普勒增宽); 其作用途径包括：

双光子跃迁：

$$\rho_{aa}^{00} \xrightarrow{E_1} \rho_{ab}^{10} \xrightarrow{E_2} \rho_{bc}^{11} \xrightarrow{E_1} \rho_{bc}^{21} \xrightarrow{E_2} \rho_{cc}^{22};$$

两步跃迁：

$$\rho_{aa}^{00} \xrightarrow{E_1} \rho_{ab}^{10} \xrightarrow{E_1} \rho_{bb}^{20} \xrightarrow{E_2} \rho_{bc}^{21} \xrightarrow{E_2} \rho_{cc}^{22}.$$

该项值可具体表示为

$$\int \rho_{cc}^{22}(v_s)_1 dv_s = L_1 |\mu_{ab}^1|^2 |\mu_{bc}^2|^2, \quad (4)$$

1, 2 分别标记其相互作用场为  $E_1$  或  $E_2$ ;  $L_1$  为洛伦兹线型因子。

(3)式中第二项为  $E_2$  场与  $\mu_{ab}, \mu_{ba}$  相互作用、 $E_1$  场与  $\mu_{bc}, \mu_{cb}$  相互作用时吸收反向双光子所产生的终态集居数(失谐量  $\Delta = |\omega_{ab} - \omega_2| = |\omega_{bc} - \omega_1| \lesssim \Delta\omega_D$ ), 其作用途径包括：

双光子跃迁：

$$\rho_{aa}^{00} \xrightarrow{E_2} \rho_{ab}^{01} \xrightarrow{E_1} \rho_{ab}^{11} \xrightarrow{E_2} \rho_{bc}^{12} \xrightarrow{E_1} \rho_{cc}^{22};$$

两步跃迁：

$$\rho_{aa}^{00} \xrightarrow{E_2} \rho_{ab}^{01} \xrightarrow{E_2} \rho_{bb}^{20} \xrightarrow{E_1} \rho_{bc}^{12} \xrightarrow{E_1} \rho_{cc}^{22}.$$

以  $L_2$  表示洛伦兹线型因子时，该项值可具体表示为

$$\int \rho_{cc}^{22}(v_s)_2 dv_s = L_2 |\mu_{ab}^2|^2 |\mu_{bc}^1|^2. \quad (5)$$

(3)式中最后两项  $\rho_{cc}^{40}(v_s)$  和  $\rho_{cc}^{04}(v_s)$  是从同一光束吸收两个光子而引起的终态集居密度，可表为

$$\int [\rho_{cc}^{40}(v_s) + \rho_{cc}^{04}(v_s)] dv_s = D_1 |\mu_{ab}^1|^2 |\mu_{bc}^1|^2 + D_2 |\mu_{ab}^2|^2 |\mu_{bc}^2|^2, \quad (6)$$

式中  $D_1, D_2$  为多普勒线型因子。将(4)、(5)、(6)式代入(3)式，得双光子跃迁终态 c 的总布

居密度为

$$\int \rho_{cc}^{(4)}(v_s) dv_s = L_1 |\mu_{ab}^1|^2 |\mu_{bc}^2|^2 + L_2 |\mu_{ab}^2|^2 |\mu_{bc}^1|^2 + D_1 |\mu_{ab}^1|^2 |\mu_{bc}^1|^2 + D_2 |\mu_{ab}^2|^2 |\mu_{bc}^2|^2. \quad (7)$$

上式表明：近共振分子的双光子跃迁信号是由前两项所表示的无多普勒加宽的尖峰与后两项所表示的多普勒背景叠加而成的，其中线型因子  $L_1$ 、 $L_2$  及  $D_1$ 、 $D_2$  是由有效双光子跃迁所涉及的波列的指数部分决定的，与失谐量  $\Delta$  的平方近似成反比，因此双光子跃迁信号强弱与跃迁能级近共振程度密切相关。

光场为偏振光时，同核双原子分子属电子单重态 ( $\Sigma=0$ ) 之间跃迁，其偶极跃迁矩阵元可用  $3-j$  符号表示为<sup>[3]</sup>

$$|\mu_{ij}|^2 = S_{J_i J_j}^{l_i l_j} \begin{pmatrix} J_j & 1 & J_i \\ -M_j & M_j - M_i & M_i \end{pmatrix} \times A, \quad (8)$$

式中  $A$  为与角动量  $J$  无关的因子， $S_{J_i J_j}^{l_i l_j}$  为电子态之间跃迁的谱线强度因子； $l$  是电子轨道角动量在分子核间轴上的投影量子数， $M$  为磁量子数。上式与光场偏振性质有关的，是用  $3-j$  符号表示的因子  $\begin{pmatrix} J_j & 1 & J_i \\ -M_j & M_j - M_i & M_i \end{pmatrix}$ ，其中  $M_j - M_i = +1, 0, -1$  分别对应于右旋圆偏振光，线偏振光和左旋圆偏振光与偶极矩相互作用时的选择定则。在无外电磁场存在时，还应对所有简并的  $M$  能级求和。

## 2. 偏振调制与光强度调制双光子光谱信号强度及线型

(1) 圆偏振调制双光子光谱 (CPMTPS) 设  $E_1$  光束为固定的右旋圆偏振光，其复振幅为  $E_1 = \frac{\sqrt{2}}{2}(x + iy)E_{10}$ ；若  $E_2$  为反向传输偏振调制光束，即右旋和左旋圆偏振以频率  $2\Omega$  交替，但无光强调制成分，此时复振幅  $E_2$  可表为  $E_2 = \left[ X \sin\left(\Omega t + \frac{\pi}{4}\right) + iy \cos\left(\Omega t + \frac{\pi}{4}\right) \right] E_{20}$ ；以选定的相位差检测频率为  $2\Omega$  的 CPMTPS 信号，其结果应正比于同向圆偏振与反向圆偏振双光子跃迁几率之差。因而 (7) 式中后二项将不含调制成分，信号仅由 (7) 式前二项取出：

$$I_c = (L_1 \rho_{J_a J_c}^{l_a l_c} + L_2 \rho_{J_a J_c}^{l_a l_c}) \frac{1}{2J_a + 1} \frac{1}{2J_b + 1} S_{J_a J_b}^{l_a l_b} S_{J_b J_c}^{l_b l_c}, \quad (9)$$

式中偏振因子应与选择定则  $M_j - M_i = \pm 1$  对应，可表示为

$$\left. \begin{aligned} \rho_{J_a J_c}^{l_a l_c} &= 9(2J_b + 1) \sum_{\mu_b} \left[ \begin{pmatrix} J_b & 1 & J_a \\ -\mu_b & +1 & \mu_b - 1 \end{pmatrix}^2 \left[ \begin{pmatrix} J_c & 1 & J_b \\ -(\mu_b - 1) & +1 & \mu_b \end{pmatrix}^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \begin{pmatrix} J_c & 1 & J_b \\ -(\mu_b - 1) & -1 & \mu_b \end{pmatrix}^2 \right] \right] \\ \rho_{J_a J_c}^{l_a l_c} &= 9(2J_b + 1) \sum_{\mu_b} \left[ \begin{pmatrix} J_c & 1 & J_b \\ -(\mu_b + 1) & +1 & \mu_b \end{pmatrix}^2 \left[ \begin{pmatrix} J_b & 1 & J_a \\ -\mu_b & +1 & \mu_b - 1 \end{pmatrix}^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \begin{pmatrix} J_b & 1 & J_a \\ -\mu_b & -1 & \mu_b + 1 \end{pmatrix}^2 \right] \right]. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

由  $3-j$  符号运算可知  $\rho_{J_a J_c}^{l_a l_c} = \rho_{J_a J_c}^{l_a l_c} = \rho_{J_a J_c}^{l_a l_c}$ 。可见，CPMTPS 信号为洛仑兹线型，消除了吸收同向双光子引起的多普勒加宽背景。

(2) 线偏振调制双光子光谱 (LPMTPS) 设  $E_1$  光束为固定的线偏振光, 其振幅为  $E_1 = (x \sin \phi_0 + Y \cos \phi_0) E_{10}$ , 相位  $\phi_0$  由实验条件决定; 若  $E_2$  光束通过旋转频率为  $\Omega$  的线偏振器后, 其线偏振方向以  $2\Omega$  频率绕光束传输方向旋转, 但无光强调制成分, 则复振幅可表为  $E_2 = [x \sin(\Omega t + \phi_0) + Y \cos(\Omega t + \phi_0)] E_{20}$ ; 以选定相位差检测频率为  $2\Omega$  的 LPMTPS 信号, 应正比于平行线偏振与垂直线偏振双光子跃迁几率之差。同样, (7) 式右边第三、四项没有调制成分; 利用  $3-j$  符号的对称性质可得线偏振调制双光子光谱信号为

$$I_L = (L_1 + L_2) \frac{1}{2J_a + 1} \frac{1}{2J_b + 1} S_{J_a J_b}^{l_a l_b} S_{J_c J_d}^{l_c l_d} \rho_{J_a J_b J_c}^L \quad (11)$$

由此可见 LPMTPS 信号中同样不存在吸收同向双光子所引起的多普勒加宽背景。

(3) 斩波方式 以  $\Omega$  频率强度调制反向传输偏振光束之一的光强 ( $E_2$ ), 并取频率为  $\Omega$  的荧光信号, 则双光子荧光信号为

$$I^{\parallel} = (L_1 + L_2 + D_2) \frac{1}{2J_a + 1} \frac{1}{2J_b + 1} S_{J_a J_b}^{l_a l_b} S_{J_c J_d}^{l_c l_d} \rho_{J_a J_b J_c}^{\parallel} \quad (12)$$

$$I^{++} = (L_1 + L_2 + D_2) \frac{1}{2J_a + 1} \frac{1}{2J_b + 1} S_{J_a J_b}^{l_a l_b} S_{J_c J_d}^{l_c l_d} \rho_{J_a J_b J_c}^{++} \quad (13)$$

式(12)、(13)分别对应被调制光束为线偏振光或右旋圆偏振光。上述两式中仍含有多普勒线型成分  $D_2$ 。

### 3. PMTPS 与光强调制双光子光谱的比较

(1) 改善了信号与多普勒加宽背景比 由(9), (11), (12)和(13)式可见, 当一束光偏振调制时, 不存在强度调制时的多普勒加宽背景, 因而能有效地提高光谱分辨率。

(2) 标识分子高位电子态及其转动能级 以钠分子为例, 基态  $X^1\Sigma_g^+$  转动能级分子布居数遵从玻尔兹曼分布<sup>[10]</sup>, 因而钠蒸气中最可几布居能级的转动量子数  $J$  值甚大。表 1 给出了大  $J$  ( $J > 20$ ) 情况下, 上述诸双光子信号强度表式中出现的偏振因子  $\rho_{J_a J_b J_c}^P$  ( $P$  可取  $O, L, \parallel$  和  $++$ )。

(a) 在等频双光子光谱中 ( $L_1, L_2, D_1$  和  $D_2$  线型因子中取  $\omega_1 = \omega_2, k_1 = k_2$ ), 失谐量  $\Delta = \left| \frac{\omega_{ac}}{2} - \omega_{ab} \right|$ 。从表 1 可以看到, 各个转动跃迁光谱支在不同偏振调制方式中的变化趋势不同。因此, 可借助不同的偏振调制方法取得等频双光子光谱信号, 并加以比较, 从而标识各种双光子跃迁光谱支。这对于谱线位置及强度变化貌似随机的分子双光子光谱结构<sup>[11]</sup>来说尤为重要, 避免了对电子终态能级常数精度的依赖性。由(9)、(10)和(11)式及表 1 可知, 圆偏振调制和线偏振调制双光子光谱信号强度比因子  $\rho_{J_a J_b J_c}^O / \rho_{J_a J_b J_c}^L$  值为

$$\left. \begin{aligned} &+5 \qquad \qquad \qquad J_c - J_a = \pm 2 \quad (O, S \text{ 支}) \\ &-\frac{5}{2J_b} \left\{ \begin{array}{l} J_b + 1 \rightarrow J_b \rightarrow J_b \quad J_c - J_a = -1 \quad (P \text{ 支}) \\ J_b \rightarrow J_b \rightarrow J_b + 1 \quad J_c - J_a = +1 \quad (R \text{ 支}) \end{array} \right\} \\ &+\frac{5}{2J_b} \left\{ \begin{array}{l} J_b \rightarrow J_b \rightarrow J_b - 1 \quad J_c - J_a = -1 \quad (P \text{ 支}) \\ J_b - 1 \rightarrow J_b \rightarrow J_b \quad J_c - J_a = +1 \quad (R \text{ 支}) \end{array} \right\} \\ &-\frac{5}{4J_b^2} \left. \begin{array}{l} J_b \rightarrow J_b \rightarrow J_b \\ J_b + 1 \rightarrow J_b \rightarrow J_b + 1 \\ J_b - 1 \rightarrow J_b \rightarrow J_b - 1 \end{array} \right\} J_c - J_a = 0 \quad (Q \text{ 支}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Table 1 Polarization factor  $\rho_{J_a J_b J_c}^P$  for large  $J$  values ( $P=C, L, ||, ++$ )

$J_c \backslash J_a$	$\rho^C$			$\rho^L$			$\rho^  $			$\rho^{++}$		
	$J_b+1$	$J_b$	$J_b-1$	$J_b+1$	$J_b$	$J_b-1$	$J_b+1$	$J_b$	$J_b-1$	$J_b+1$	$J_b$	$J_b-1$
$J_b+1$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2J_b}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{10}$	$-\frac{3}{5}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{9}{5}$
$J_b$	$\frac{3}{2J_b}$	$-\frac{3}{2J_b^2}$	$-\frac{3}{2J_b}$	$-\frac{3}{5}$	$\frac{6}{5}$	$-\frac{3}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{9}{10}$
$J_b-1$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2J_b}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3}{10}$	$-\frac{3}{5}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{9}{5}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{3}{10}$

而两种不同偏振场光强调制激发的双光子谱线信号强度比  $\rho_{J_a J_b J_c}^{++} / \rho_{J_a J_b J_c}^{||}$  按式(12)和(13)式、表1知其值为<sup>[6]</sup>

$$\left. \begin{aligned}
 & \frac{3}{2} && J_c - J_a = \pm 1, \pm 2 \quad (O, P, R, S \text{ 支}) \\
 & \frac{2}{3} & J_b \rightarrow J_b \rightarrow J_b \\
 & & J_b + 1 \rightarrow J_b \rightarrow J_b + 1 \\
 & \frac{1}{4} & J_b - 1 \rightarrow J_b \rightarrow J_b - 1
 \end{aligned} \right\} J_c - J_a = 0 \quad (Q \text{ 支}) \quad (15)$$

对比(15)和(16)式可看出,后者仅能将Q支与O、P、R、S支区分开,而且它们之间是同一量级差别;而将CPMTPS和LPMTPS信号强度比较,不仅能有效地区别  $\Delta J = \pm 1, \pm 2$  及

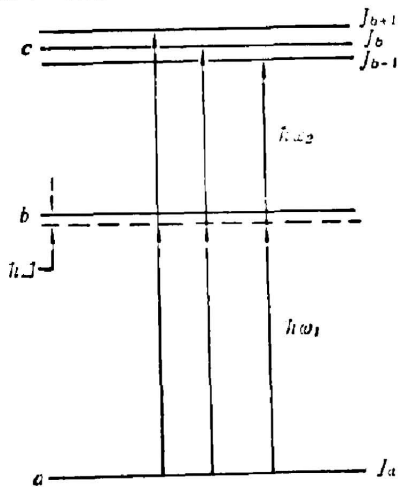


Fig. 2 Unequal-frequency molecular two-photon branches with a same  $J$  value

0 所分别对应的 O、S、P、R 和 Q 支,而且比值变化情况寄寓着  $J$  值信息;因此 PMTPS 技术将是对双光子跃迁谱带支及其所联属的分子高激发态的转动能级进行标识的有效方法。

(b) 若在不等频双光子光谱中,保持其中一束光频率与某一对已知能级之间间隔近共振 ( $|\omega_2 - \omega_1| \leq \Delta\omega_D$ ),而调谐另一束光频率  $\omega_2$  (此时(7)式中线型因子  $L_1$  起主要贡献,而可忽略其他项);如图2所示,则将获得若干个失谐量相同的双光子跃迁。此时,虽然可认为这几个双光子跃迁的线型因子部分相同,但偏振调制双光子跃迁强度因子应考虑  $\frac{1}{2J_a+1} \frac{1}{2J_b+1} S_{J_a J_b}^{J_c} S_{J_b J_c}^{J_a} \rho_{J_a J_b J_c}^P$  的总贡献,因而在 PMTPS 中,不同电子态之间不同光谱支强度差异很大,如表2所示。

对于  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+, ^1\Pi_g, ^1\Delta_g$  双光子跃迁之间的标识,可从前者是双线结构,后者是三线结构加以区别;

对于  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_g^-, ^1\Pi_g, ^1\Delta_g$  双光子跃迁之间的标识,可用 LPMTPS 方法选择  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$  的 Q 支与  $\omega_1$  近共振(即  $J_a = J_b$ ):  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$  为单线 ( $J_b \rightarrow J_b \rightarrow J_b$ ),  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^-$  为双线 ( $J_b \rightarrow J_b \rightarrow J_b + 1$ ),  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u \rightarrow ^1\Pi_g, ^1\Delta_g$  都为三线,然而前者 Q 支

Table 2 Relative intensities of unequal-frequency-polarization modulated two-photon signals

	CPMTPS			LPMTPS			
	$J_c \backslash J_a$	$J_b+1$	$J_b$	$J_b-1$	$J_b+1$	$J_b$	$J_b-1$
$X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow \ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow \ ^1\Sigma_g^+$	$J_b+1$	$-\frac{3}{8}$	0	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{40}$	0	$\frac{3}{40}$
	$J_b$	0	0	0	0	0	0
	$J_b-1$	$\frac{3}{8}$	0	$-\frac{3}{8}$	$\frac{3}{40}$	0	$\frac{3}{40}$
$X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow \ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow \ ^1\Pi_g$	$J_b+1$	$-\frac{3}{16}$	$\frac{3}{8J}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{80}$	$-\frac{3}{20}$	$\frac{3}{80}$
	$J_b$	0	0	0	0	0	0
	$J_b-1$	$\frac{3}{16}$	$-\frac{3}{8J}$	$-\frac{3}{16}$	$\frac{3}{80}$	$-\frac{3}{20}$	$\frac{3}{80}$
$X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow \ ^1\Pi_u \rightarrow \ ^1\Sigma_g^+$	$J_b+1$	$-\frac{3}{32}$	0	$\frac{3}{32}$	$\frac{3}{160}$	0	$\frac{3}{160}$
	$J_b$	0	$-\frac{3}{8J^2}$	0	0	$\frac{3}{10}$	0
	$J_b-1$	$\frac{3}{32}$	0	$-\frac{3}{32}$	$\frac{3}{160}$	0	$\frac{3}{160}$
$X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow \ ^1\Pi_u \rightarrow \ ^1\Sigma_g^+$	$J_b+1$	0	$\frac{3}{16J}$	0	0	$\frac{3}{40}$	0
	$J_b$	$\frac{3}{16J}$	0	$-\frac{3}{16J}$	$-\frac{3}{40}$	0	$-\frac{3}{40}$
	$J_b-1$	0	$-\frac{3}{16J}$	0	0	$-\frac{3}{40}$	0
$X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow \ ^1\Pi_u \rightarrow \ ^1\Pi_g$	$J_b+1$	$-\frac{3}{16}$	$\frac{3}{8J^2}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{80}$	$-\frac{3}{20J^2}$	$\frac{3}{80}$
	$J_b$	$\frac{3}{8J}$	$-\frac{3}{4J^2}$	$\frac{3}{8J}$	$-\frac{3}{20}$	$\frac{3}{5J^2}$	$-\frac{3}{20}$
	$J_b-1$	$\frac{3}{16}$	$-\frac{3}{8J^2}$	$-\frac{3}{16}$	$\frac{3}{80}$	$-\frac{3}{20J^2}$	$\frac{3}{80}$
$X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow \ ^1\Pi_u \rightarrow \ ^1\Delta_g$	$J_b+1$	$-\frac{3}{32}$	$\frac{3}{16J}$	$\frac{3}{32}$	$\frac{3}{160}$	$-\frac{3}{40}$	$\frac{3}{160}$
	$J_b$	$\frac{3}{16J}$	$-\frac{3}{8J^2}$	$-\frac{3}{16J}$	$-\frac{3}{40}$	$\frac{3}{10}$	$-\frac{3}{40}$
	$J_b-1$	$\frac{3}{32}$	$-\frac{3}{16J}$	$-\frac{3}{32}$	$\frac{3}{160}$	$-\frac{3}{40}$	$\frac{3}{160}$

很弱 ( $\sim \frac{1}{J^2}$ ), 后者三线强度之比为 1:4:1。

依此分析比较, 即可用不等频双光子偏振调制标识、区分各种不同电子态之间的双光子跃迁。

### 三、结 论

等频与不等频 PMTPS 的结合, 能在选择地简化复杂的分子光谱的基础上标识同核双原子分子(如钠等)高激发态的电子能级和转动能级。所取得的光谱演迹消除了吸收同向双光子引起的多普勒加宽背景, 极大地提高了光谱分辨率, 因此它是一项极有用的无多普勒高分辨率激光光谱技术。

### 参 考 文 献

- [1] C. Wieman and T. W. Hansch; *Phys. Rev. Letters*, 1976, **36**, No. 20, 1170.
- [2] 博士论文: Richard. Earl. Teets; *M.L. Report*. No. 2821, (Stanford University 1977).
- [3] N. W. Carlson *et al.*; *Optics. Comm.*, 1979, **29**, No. 3, 302.  
博士论文: Nils. William. Carlson; *G. L. Report*. No. 3114, (Stanford University 1980).
- [4] 博士论文: Antoinette. Jane. Taylor; *G. L. Report*. No. 3445, (Stanford University 1982).
- [5] R. G. Bray and R. M. Hochstrasser; *Mol. Phys.*, 1976, **31**, No. 4, 1199.
- [6] J. P. Woerdman; *Chem. Phys. Letters*, 1977, **50**, No. 1, 41.
- [7] H. R. Xia, G. Y. Yan and A. L. Schawlow; *Optics. Comm.*, 1981, **39**, No. 3, 153.
- [8] T. W. Hansch *et al.*; *Optics. Comm.*, 1981, **37**, No. 2, 87.
- [9] 严光耀, 夏慧荣; 《中国科学》, (A 辑)1984, 第 11 期: 1043.
- [10] G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure: Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules*, (D. Van. Nostrand Company, 1951), 124.
- [11] G. Morgan, H. R. Xia and Schawlow; *J. O. S. A.*, 1982, **72**, No. 3, 315.

## Theoretical calculation of polarization modulated two-photon spectroscopy

CAI JIGUANG, XIA HUIRONG AND CHENG ISEAN

(*Department of Physics, East China Normal University*)

(Received 20 June 1984; revised 8 October 1985)

### Abstract

Based on the density matrix equations with  $S-j$  symbol expression, we calculated the intensities and lineshapes of fluorescence signals for two-photon transitions between homonuclear diatomic molecular singlet electronic states, which have a near-resonant intermediate enhancing level. Calculations were made for interactions between a variety of polarization modulated laser fields with three level systems. Signals obtained by the phase-sensitive detection method showed that either the circular polarization modulated two-photon spectroscopy (CPMTPS) or the linear polarization modulated method (LPMTPS) could be used to eliminate the Doppler broadening background caused by the adsorption of two photons from one beam. In addition these methods could be used to identify the specific branches of the two-photon lines from their irregular spectral structures without the need of knowing the upper level constants. Signal ratios of equal-frequency two-photon transitions under circular polarization modulation condition to those with linear polarization modulation were listed for all the branches with  $\Delta J = \pm 2, \pm 1$  and 0. Differences of the results might be orders of magnitude for a reasonable large  $J$  value. On the other hand signal ratios of two-photon branches in the intensity modulated circular polarization laser field to those in linear polarization fields (shown in another list) are all in the same order. Furthermore, a table is presented to show the relative signal intensities of unequal-frequency polarization modulated two-photon transitions between various electronic states. It might be useful for determining intermediate or upper electronic states of a resolved two-photon absorption line. PMTPS is thus expected to be a useful method for molecular spectroscopy or highresolution laser spectroscopy.