

## 非线性光学的光谱学

——兼谈布洛姆伯根对发展激光光谱学的贡献

叶佩弦

(中国科学院物理研究所)

美国哈佛大学 N. 布洛姆伯根(N. Bloembergen) 教授是 1981 年诺贝尔物理学奖金三位获得者之一。他的科学成就是多方面的。在核磁共振、固态微波量子放大器(Maser)、电子顺磁共振、激光光谱学以及非线性光学等方面都有突出的贡献。这次被授予诺贝尔奖是为表彰他在发展激光光谱学方面作出的贡献。值得注意的是, 布洛姆伯根教授是从一条独特的道路上发展了激光光谱学的。

布洛姆伯根是公认的非线性光学理论的奠基人。他和他的同事们及学生们一起, 从三个方面为非线性光学的发展奠定了理论基础<sup>[1-3]</sup>。这三个方面是: 关于物质对光波场的非线性响应及其描述方法; 关于光波之间以及光波与物质激发之间相互作用的理论; 关于光通过界面时的非线性反射和折射的理论。与此同时, 他致力于将各种非线性光学效应应用于原子、分子和固体的光谱学的研究, 逐渐形成了激光光谱学的一个新的研究领域<sup>[4]</sup>, 即非线性光学的光谱学。

非线性光学的光谱学, 指的是利用非线性光学的原理、概念、方法和其中的各种物理效应进行原子、分子以及固体光谱方面的研究, 解决光谱学所要解决的问题。

### 一、非线性光学效应概述

六十年代初激光的出现, 使人们找到了一

种强的相干光源。这种强的相干光与物质相互作用时不再遵循线性的依赖关系, 亦即在介质极化强度与光波电场的关系式中, 除了包含原有的线性项以外, 还会出现与光波电场的平方、三次方以至高次方有关的所谓非线性项。正是这些非线性项产生了一系列所谓非线性光学效应<sup>[6]</sup>。继 1961 年在实验上首次观察到红宝石激光的倍频效应之后, 在由布洛姆伯根奠定的理论基础的指导下, 相继发现和探讨了其它各种极为丰富多样的非线性光学效应<sup>[7]</sup>。

已有的非线性光学效应大体上可分为两大类。一类是二阶的非线性效应, 来源于极化强度中与光波电场平方成比例的项, 只发生在不具有中心对称的各向异性介质(主要是各种透明晶体, 如铌酸锂、磷酸锂、KDP 等)中。另一类是三阶的非线性效应, 来源于极化强度中与光波电场三次方成比例的项, 不仅可发生在上述介质中, 而且也发生在具有中心对称的晶体或各向同性的其它介质中(例如原子蒸汽、有机液体或溶液等)。

典型的二阶非线性光学效应有:

(1) 光学二次谐波(或称光学倍频)。频率为  $\omega$  的激光作用于非线性介质, 在适当条件下会产生频率为  $2\omega$  的激光。

(2) 光学和频与差频。两束频率分别为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  的激光束同时作用于非线性介质, 在适当条件下可以产生频率为  $\omega_1 + \omega_2$  或  $\omega_1 - \omega_2$  的激光。

(3) 光学参量放大与振荡。一束频率为  $\omega_p$  的所谓泵浦光和另一束频率为  $\omega_s$  的所谓信号光 ( $\omega_s < \omega_p$ ) 同时作用于非线性晶体,当晶体相对于光传播方向具有适当的取向时,泵浦光可转变为信号光而使信号光受到放大,同时产生频率为  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$  的所谓闲置光。如果对信号光加上适当的反馈机构(例如光学谐振腔),在泵浦光足够强时,对信号光的放大会变成对信号频率的自激振荡。此时,虽然没有信号光输入,也会自动产生频率为  $\omega_s$  的信号光。与此同时也产生频率为  $\omega_i$  的闲置光。当改变晶体的取向或温度时,信号光和闲置光的频率会随着改变,并保持  $\omega_s + \omega_i = \omega_p$ 。

三阶非线性光学效应种类较多,这里只列举其中较常见的。

(1) 光学三次谐波。频率为  $\omega$  的激光通过非线性介质,在适当条件下会产生频率为  $3\omega$  的激光。

(2) 四波混频(三阶和频与差频)。频率分别为  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  的三束激光同时作用于非线性介质,在满足不同的条件下可分别产生它们之间的和频或差频激光。例如频率为  $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1 + \omega_2 - \omega_3, \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$  的激光。

(3) 受激光散射。人们早已知道,当频率为  $\omega$  的光作用在固有频率为  $\omega_0$  的分子或原子体系时,会产生频率为  $\omega - \omega_0$  的所谓 Raman 散射。但当入射光强较弱时,散射是自发的非相干的。当光强很强时,介质的非线性极化将使这种自发的散射转变为受激的散射。此时频率为  $\omega - \omega_0$  的散射光将具有相干性和方向性。此即受激 Raman 散射。当固有频率  $\omega_0$  对应于固体声学声子的频谱时,此种受激散射称受激 Brillouin 散射。

(4) 相干反斯托克斯 Raman 散射(CARS)。当足够强的频率为  $\omega_1$  的激光作用于固有频率为  $\omega_0$  的分子或原子体系,如上所述将会产生频率为  $\omega_2 = \omega_1 - \omega_0$  的受激 Raman 散射。与此同时,固有频率为  $\omega_0 (= \omega_1 - \omega_2)$  的物质体系将受到激发。若再作用一束频率为  $\omega_3$  的激光,便会产生频率为  $\omega_3 + (\omega_1 - \omega_2)$  的相干发

射。此过程也可看作一种特殊的四波混频。

(5) 双光子吸收。对于那些属于电偶禁戒跃迁的能级来说,如果能级间的频率间隔正好等于入射激光频率的两倍,在光强足够强时,会产生能级跃迁并同时吸收两个入射光光子。

(6) 光感生的折射率改变。当光很强时,介质的折射率不再是常数,而是随光强变化,并从此产生一系列光学效应。如光束自聚焦、偏振态的改变等。

## 二、激光波长范围的扩展

激光的出现为光谱学研究提供了一种高强度、线宽极窄的单色光源,无疑极大地促进了光谱学研究的深入开展。但是,激光器本身至多只能在有限数目的波长上提供这样的光源。非线性光学的发展,一系列非线性效应的出现,大大扩展了激光波长的范围,使目前用于光谱学研究的激光波段已从紫外、可见一直覆盖到近远红外区域<sup>[7,8]</sup>。而且在一定范围内激光的频率是连续可调的。

例如,一台 YAG 激光器本来只能产生波长为  $1.06\mu\text{m}$  的近红外光。但应用倍频技术,就可得到波长为  $0.53\mu\text{m}$  的可见激光。再用此激光作泵浦光,应用参量振荡技术,又可得到波长范围为  $0.548-3.65\mu\text{m}$  的由可见区直到红外区的连续可调谐激光。如进一步倍频和混频,例如用  $0.53\mu\text{m}$  的激光与参量振荡输出的激光进行混频,或在由参量振荡产生的不同频率激光之间进行混频,还可将激光的波段扩展到  $0.265-17\mu\text{m}$ ,即由紫外到中红外区。此外,直接用 YAG 激光器输出的激光作泵浦光,应用参量振荡技术亦可得到较强的波长范围在  $1.4-4.4\mu\text{m}$  的可调红外激光。进一步混频仍可使波段更加扩展。

利用原子蒸汽中的三次谐波或三阶和频差频效应也可以实现激光频率的变换。一般而言,作为三阶效应其效率要比二阶效应低得多。但是,由于原子体系具有分立的能级,因此存在所谓共振增强效应。例如,当频率分别为  $\omega_1,$

$\omega_2, \omega_3$  的激光束混频得到频率为  $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$  的激光束时, 若  $\omega_1$  或  $\omega_1 + \omega_2$  或  $\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$  正好与原子体系中相应的一对能级发生共振时, 混频输出会显著增强. 甚至可与二阶效应相比. 例如, 高强度的 YAG 激光 (波长为  $1.06 \mu\text{m}$ ) 入射到铷或钠蒸汽室, 可产生其三次谐波, 即波长为  $3547 \text{ \AA}$  的紫外激光, 效率可高达 10%. 又例如, 用一台氮激光器同时泵浦两个染料调谐激光器, 然后使这两个染料激光器的输出在铷蒸汽室中进行三阶混频, 已得到波长在  $1957-1578 \text{ \AA}$  范围内可连续调谐的真空紫外激光. 显然, 这对于真空紫外光谱的工作是极为有用的. 如果用这两个染料激光器的输出在钾蒸汽中进行三阶混频, 已得到  $2-5 \mu\text{m}$  之间的可调谐红外激光. 三阶和频差频还可用作红外频率的上转换. 用钠蒸汽作非线性介质曾将波长为  $10.6-9.26 \mu\text{m}$  的红外可调谐激光转换为波长范围为  $3321-3305 \text{ \AA}$  的紫外光, 其中最高的转换效率为 1600%. 无疑, 这对于提高红外辐射的接收灵敏度是很令人鼓舞的.

受激 Raman 散射效应在解决红外调谐光源方面也能作出贡献. 例如, 用红宝石激光器的倍频激光泵浦可调谐染料激光, 再用其可调谐输出入射到铯原子蒸汽中, 即可由受激 Raman 散射效应而得到可调范围在  $2.5-4.7 \mu\text{m}, 5.67-8.65 \mu\text{m}$ , 以及  $11.7-15 \mu\text{m}$  的功率足够强的红外可调谐激光.

### 三、非线性光学的光谱学方法

非线性光学的发展不仅为激光光谱学研究扩展了波段, 而且还直接提供了多种带有自己特点的激光光谱学方法<sup>[9]</sup>. 其中较典型的有:

(1) 四波混频光谱学. 利用四波混频效应及前面提到的共振增强效应, 可以高精度地确定原子、分子或固体中的能级间隔. 例如, 图 1 中 1, 2 是物质固有的两个能级, 设频率间隔为  $\omega_{21}$ . 当受到频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  的两束激光作用时, 会在物质中激发起频率为  $\omega_1 + \omega_2$  的激发波. 此时, 如同时作用有频率为  $\omega_3$  的激光, 则

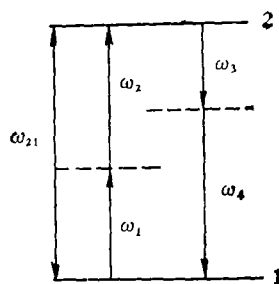


图 1

会产生频率为  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$  的混频输出. 由于只当  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{21}$  时, 物质的激发波才会被最有效地激发, 因此当调谐  $\omega_1$  (或  $\omega_2$ ) 而使  $\omega_1 + \omega_2$  改变时, 在  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{21}$  处混频输出出现尖峰. 由此即可以激光频率的精度确定 1, 2 之间的能级间隔. 又例如, 图 2 中  $a, b$  是物质中处于激发态的一对能级. 频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  两束激光作用的结果激发起频率为  $\omega_1 - \omega_2$  的激发波. 且只当  $\omega_1 - \omega_2$  等于  $a, b$  两能级

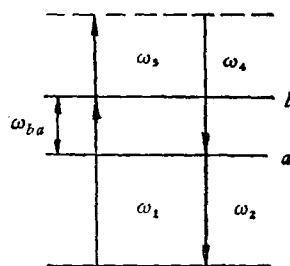


图 2

的频率间隔  $\omega_{ba}$  时, 激发才最为有效. 此时若同时作用频率为  $\omega_3$  的激光, 则会产生频率为  $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$  的混频输出. 显然, 当改变  $\omega_1 - \omega_2$  时, 混频输出会在  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{ba}$  处出现尖峰. 由此即可确定激发态  $b$  和  $a$  之间的能级间隔. 注意, 现在为测量激发态之间的能级间隔, 并不需要将粒子从基态激发到激发态, 这是通常的光谱学方法所办不到的. 同时, 上面两个例子中由激光激发起的激发波是相干的, 即所谓相干激发. 当激发停止后, 相干性逐渐消失, 随之混频输出也逐渐消失. 因此, 从混频输出的弛豫过程还可测出激发波相干性消失的时间, 亦即 1, 2 或  $a, b$  两能级的弛豫时间. 此外, 双频或多频共振的四波混频还能消除或减小光

谱线的 Doppler 增宽。

(2) 逆 Raman 光谱学. 设物质体系有一系列能级 0, 1, 2, 3, 如图 3 所示. 今作用于体系一束频率固定为  $\omega'$  的激光, 同时又作用一束频率可调的激光. 当可调频率  $\omega$  等于  $\omega' + \omega_{10}$  时, 由于受激 Raman 效应, 频率为  $\omega'$  的激光将被放大, 而频率为  $\omega' + \omega_{10}$  的激光将被吸收. 同理, 当可调频率  $\omega$  扫过  $\omega' + \omega_{20}$  及  $\omega' +$

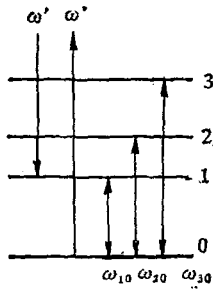


图 3

$\omega_{30}$  时均会被吸收. 因此从可调谐激光吸收峰值的位置即可测定能级 1, 2, 3 的位置. 如果能级系列的间隔很小, 可调谐激光可用一宽频带激光代替. 此时在带宽范围将会出现对应于  $\omega_{10}$ ,  $\omega_{20}$  和  $\omega_{30}$  的一系

列吸收峰.

(3) Raman 增益光谱学. 将上述实验反过来做, 亦即让频率  $\omega$  固定, 调谐  $\omega'$ . 则当  $\omega' = \omega - \omega_{10}$  时, 频率为  $\omega'$  的激光被放大, 其输出出现尖峰. 同理, 当  $\omega' = \omega - \omega_{20}$ ,  $\omega' = \omega - \omega_{30}$  时输出也出现尖峰. 由尖峰位置即可确定能级位置. 由于所观测的放大信号具有很好的方向性, 因此与普通的 Raman 光谱相比, 这种方法可消除荧光背景的影响.

(4) 消除 Doppler 效应的双光子光谱学. 双光子吸收可用以确定宇称相同的能级之间的间隔. 但如果原子同时在一束光中吸收两个光子, 则由于在气体中原子运动速度不同而使双光子吸收谱线产生 Doppler 加宽. 然而, 若在相对的方向入射两束频率为  $\omega$  的激光, 则速度为  $v$  的气体原子所观察到的这两束光的频率将分别为  $\omega\left(1 + \frac{v}{c}\right)$  和  $\omega\left(1 - \frac{v}{c}\right)$  (其中  $c$  为光速). 此时, 若原子分别在这两束光中吸收一个光子, 则原子吸收的能量为  $\hbar\omega\left(1 + \frac{v}{c}\right) +$

$\hbar\omega\left(1 - \frac{v}{c}\right) = 2\hbar\omega$ , 与原子的速度无关. 从而使 Doppler 加宽得到消除, 并可以自然线宽的精度测定能级间隔. 此外, 通过观察所谓简并四波混频 (即参与混频的三束光及其混频输出的频率均相同) 输出的共振峰值, 亦可得到消除 Doppler 效应后的双光子共振线型.

(5) 感生双折射光谱学. 如果频率为  $\omega_1$  的线偏振的激光 (设偏振方向为  $x$ ) 作用于原子体系, 由于存在激光感生的折射率变化, 所以体系的折射率产生了各向异性, 亦即对  $x$  方向偏振和垂直于  $x$  方向偏振的两种探测光 (设频率为  $\omega_2$ ) 将具有不同的折射率. 由于这两种折射率的差值  $\Delta n$  也存在共振增强效应, 亦即当频率  $\omega_1$  或  $\omega_1 + \omega_2$  或  $\omega_2$  与原子的相应能级间隔相等时, 差值  $\Delta n$  显著增加, 因此调谐  $\omega_1$  或  $\omega_2$ , 从  $\Delta n$  出现极大的位置即可精确测定能级位置. 由于偏振检测有较高的灵敏度, 此种光谱学方法灵敏度也很高.

应当指出, 上面列举的一些方法一般侧重在确定能级位置. 但在研究能级寿命、碰撞弛豫、物质内部的能量转移等另一类光谱学问题上, 非线性光学的光谱学同样能发挥其特殊的作用.

### 参 考 文 献

- [1] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 1918.
- [2] N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **128**(1962), 606.
- [3] N. Bloembergen, Y. R. Shen, *Phys. Rev. A*, **133**(1964), 37.
- [4] Y. R. Shen, N. Bloembergen, *Phys. Rev. A*, **137**(1965), 1786.
- [5] N. Bloembergen, *Laser Spectroscopy IV*, Springer-Verlag, (1979), 340.
- [6] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, (1965).
- [7] Y. R. Shen, *Rev. Mod. Phys.*, **48**(1976), 1.
- [8] Y. R. Shen, *Nonlinear Infrared Generation*, Springer-Verlag, (1977).
- [9] J. L. Oudar, Y. R. Shen, *Phys. Rev. A*, **22**(1980), 1141.