

非线性光学与非线性光谱学

N. Bloembergen

(Harvard University)



N. 布洛姆伯根

(1981年诺贝尔物理学奖获得者)

汤斯 (Townes) 和巴索夫 (Basov) 与普洛赫洛夫 (Prokhorov) 在 1964 年的诺贝尔演讲中已经评述了微波激射器与激光器的发展。他们已经概述了其前身微波束激射器和固体微波激射器到激光器的进化过程。激光器是相干光源, 特点是具有高度单色性, 高指向性和高强度或高亮度。为说明高亮度特性, 我们考虑很小的激活体积为 1cm^3 的红宝石激光器。它在 Q 开关运转方式中能在约 10^{-8}s 时间内发射 694nm 波长的光子约 10^{18} 个。因为这光束是衍射限制的光束, 所以容易把它聚焦到 10^{-6}cm^2

的面积上, 它的直径约 10 个光的波长。产生的峰值通量密度为 $10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ 。0.1 J 只不过是微小的能量, 它相当于 100W 灯泡在 10^{-3}s 内的耗能或人体在这短时间内产生的热量, $10\text{TW}/\text{cm}^2$ ($10\text{ terawatts}/\text{cm}^2$) 的功率通量密度却是令人畏惧的。注意到全世界的电站产生的总功率约 1 TW 就可以理解这一点。(这里的字头取自希腊文怪物 $\tau\epsilon\rho\alpha\varsigma$, 并非来自拉丁文 “terra”!) 实际上, 从坡印廷矢量得到在这焦点上的光振幅达到 $10^8\text{V}/\text{cm}$, 它与原子和分子内束缚住价电子的电场不相上下。在这样高的光通量密度下, 这些价电子因多光子隧道过程差不多都会被拉出轨道, 这时任何物质都将变成高电离的稠密等离子体。显然, 熟悉的恒值折射率的线性光学响应概念, 即感生极化强度正比于光场振幅的概念, 在大大低于极端强度时就应抛弃。非线性存在于可用电场分量的幂级数展开的本构关系式

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} + \dots \quad (1)$$

之中。对于低频情形这种非线性一个多世纪来已是熟知的。例如, 动力工程师和音响工程师知道变压器内和有铁芯的线圈内的磁感应强度与磁场间的非线性关系为 $B = \mu(H)H$ 。结果引起波形畸变。在光频区, 这种非线性现象是十分显著的, 而且容易由本构关系式 (1) 结合麦克斯韦方程来计算。在本世纪的最初十年中, 洛伦兹 (Lorentz) 用简谐振子模拟电子计算了 $\chi^{(2)}$ 。假如他采纳少许非简谐性, 则他早在 70 年以前就开发了非线性光学领域。但是, 那时候在实验上是达不到的, 而且未有辐射的受

1) © The Nobel Foundation 1982.

激发射激励他。

非线性效应对激光器的运转是极为重要的。用染料激光器有可能连续覆盖从 350 到 950nm 的波长区,其中包括整个可见光谱区。各种各样的非线性过程,包括谐波发生、参量下转换和受激喇曼效应,把相干光源的波长区扩展到整个红外,并进入真空紫外区。因此在过去二十年中非线性激光光谱学领域得到迅速的发展,而它的发展得到了先前射频区的有关现象研究的相当大帮助。为此在这个评述的开始,来回顾一下磁共振领域首先发现的某些非线性现象是适宜的。

磁共振中的非线性前驱

我在哈佛大学做 E. M. Purcell 教授的研究生时研究固体、液体和气体中核磁共振的弛豫现象。共振时的射频场促使两个自旋能级的布居数相等,而另一方面弛豫机构力图保持样品的其它自由度温度的玻耳兹曼分布所对应的布居数差。这种布居数差的减小称为饱和。这是一种非线性现象,如同随着场振幅的增加电极化率倾向于减小一样。在 1949 年我们发现,在非均匀增宽的谱线轮廓中“能咬出一个孔”,或者说能产生一个饱和凹陷。图 1(a) 表示水中的质子自旋共振,它被所用磁体的场不均匀性增宽了。图 1(b) 和图 1(c) 表示分布中个别群的饱和,那是用较弱信号在不同时间间隔后扫描通过共振接着探测的。这个孔的消失速率由自旋点阵弛豫时间决定。这也是液体中运动变窄引起的核磁共振谱线极锐特性的最早指示,在此基础上建立了核磁共振波谱学的广泛应用。

如果两对能级有一共同能级,则一个共振的饱和可以影响另一共振时的电极化率。这也早在具有四极矩分裂和四极弛豫的自旋系统的核磁共振中观察到。用 Kastler 描述的光学方法对赫兹共振所作的探测也显示了这种现象。在空间量子数 m_j 不同的子能级上由射频场引起的布居数改变能使发射光的偏振发生变

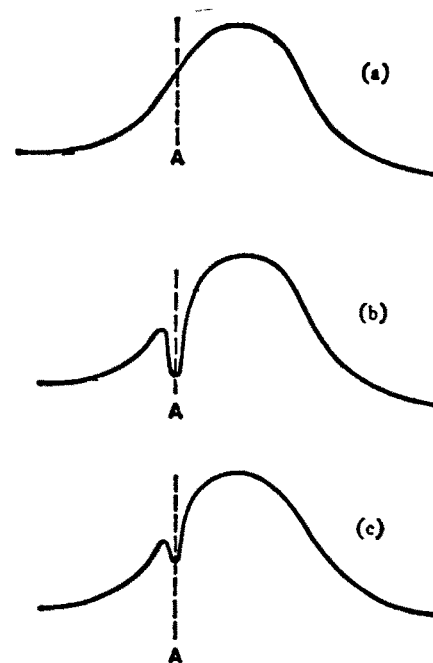


图 1 (依照参考文献 [6])

- (a) 水中核磁共振的非均匀增宽轮廓;
- (b) 非均匀增宽轮廓中的饱和凹陷, 1946 年观察的;
- (c) 与 (b) 中的相同, 但泵信号与探测扫描间的延迟更长

化。Overhauser 效应描述金属中电子自旋共振时加上微波场所造成的核自旋能级布居数的改变。光泵和微波泵方法二者都已用于获得核自旋极化的靶。

维持能量较高的一个能级上的布居数多于能量较低的一个能级上的布居数的稳态反转布居是可能的。这一对能级可以说具有负的温度。图 2 所示的那方法的原理是依据一对不相邻能级间的选频光泵协同适当弛豫机构的作用。这泵促使一对较大频率间隔的能级间建立高的温度,而与此同时,弛豫使在一对较小频率间隔的能级间维持低的温度。一个三能级系统的第三对能级上受激发射将超过吸收。巴索夫和布洛赫夫曾提出了分子束微波激射器的选频激发机构,但对弛豫机构未作明确的讨论。

晶体中顺磁离子的自旋能级对获得微波频率的激射作用是很有用的。这受激发射可以认为是运转于热的泵温和低的弛豫浴温间的热力学热引擎的输出。这两个温度发生在空间内同一体积元之中,而在传统的热引擎中,冷的和

热的部分当然不是在同一地方的。顺磁的自旋跃迁之间的热隔离问题是以频率差和弛豫速率的微分为根据的。这问题是在交叉弛豫现象的研究中提出的，交叉弛豫决定了自旋哈密顿量不同部分之间的热转移。因此知道浓的顺磁盐不能用于微波激光器中，因为在这种盐的磁能级系统中不能维持大的热微分。我可以附带说一件过去的怪有意思的事，在研究泵方案时，我遇到的最大障碍是如何获得不相邻自旋能级间的非零矩阵元问题。当然这是靠利用几个磁量子数 m_s 的迭加态来解决。这可以通过加一个与晶体场势能轴成任意夹角的外磁场办到。这种多能级顺磁固体微波激光器可以用来作极低噪声的微波放大器。例如，Penzias 和 Wilson 利用根据红宝石中 Cr^{3+} 离子能级的微波激光器来探测宇宙的本底辐射。

同样的原理后来用来得到多数激光器中的增益介质。肖洛和汤斯把这原理移植在他们关于激光器的基本建议中。值得注意的是梅曼 (Maiman) 最早运转的激光器也是用红宝石中的 Cr^{3+} 作为激活物质的。当然，在这二种情形中包含的能级组是不同的，而且要注意图 2

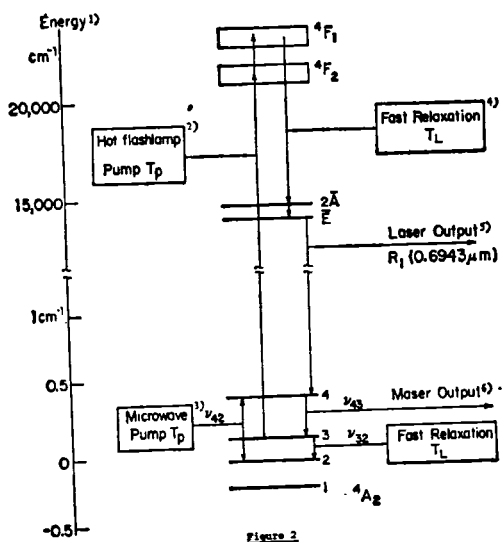


图 2 红宝石中 Cr^{3+} 的能级图(注意微波激光作用与激光作用两者垂直标度的不同)

- 1) 能量; 2) 热闪光灯泵; 3) 微波泵; 4) 快速弛豫; 5) 激光输出; 6) 微波激光输出

顶部和底部频率标度的改变。如同关于任何反馈振荡器系统一样，激光器输出的振幅受非线性特性的限制。那是激光器辐射本身引发的饱和和在起作用，这辐射使上下二个发激光能级上的布居数倾向于相等。

非线性光学

随着各种类型激光器的发展，为迅速开展非线性光学现象研究的场所建立起来。Franken 和合作者用红宝石激光脉冲在水晶中产生光的二次谐波的演示，标志着非线性光学作为学术上主要努力的一个新分支领域的开端。图 3 中表示了这演示的直向实验装置。

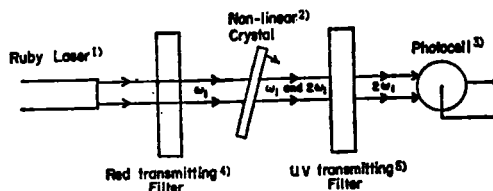


图 3 光的二次谐波产生

- 1) 红宝石激光器; 2) 非线性晶体; 3) 光电管;
4) 透红光滤波器; 5) 透紫外滤波器

展开式 (1) 中最低阶的非线性电极化率 $\chi^{(2)}$ 只在无对称中心的介质中才有非零的张量元。电场振幅的二次幂极化强度导致二次谐波的产生和相加混频及相减混频这些光学现象，以及导致光的整流。具有二次幂响应的器件的这些性质在无线电工程中当然是熟知的。光电发射电流是光场振幅的二次函数，因此当具有很小频差的二束光照射时它受到差频的调制。

一般， $\chi^{(2)}$ 的项引起三个电磁波的组之内的耦合。各个波有它自己的频率 ω_i ，波矢 k_i ，偏振态 e_i ，以及复数振幅 $E_i = A_i \exp(i\phi_i)$ 。同样， $\chi^{(3)}$ 的项引起四个电磁波之间的耦合。三波和四波光混频的普遍公式表示是我们在哈佛的研究组发展的。根据密度矩阵演变对复数非线性电极化率作量子力学计算也很快应用到光学问题。克喇末-海森伯色散公式得到了

推广。非线性电极化率是若干个频率的函数，而且不只具有一个共振的分母。它们是较高阶张量，而且，存在阻尼时，各元素有一个实部和一个虚部。它们描述各种各样的非线性光学效应。与此同时，Akhmanov 和 Khokhlov 也把参量的非线性的公式表示从射频推广到光学区域。

再看透明压电晶体中光学二次谐波的产生，从基波的二个量子到二次谐波的一个量子的交换中出现动量匹配问题。由于色散，经常有 $k_2 - 2k_1 = \Delta k \neq 0$ 。对于一个频率为 2ω 的自由传输波，二次谐波极化强度和这传输波之间相速度的失配，会导至非线性晶体中存在频率为 2ω 的二个波，受迫的一个具有波矢 $k_2 = 2k_1$ ，另一个有波矢 $k_T = k_2$ 。此外，还有一个波矢为 k_R 的反射二次谐波。图 4 中画出了对于浸没在线性折射率较高的液体中的非线性晶体情形的几何图形。平行于表面的动量分量守恒决定了这几何图形。自由波的振幅，它们是齐次波方程的解，是由二次谐波电磁场在边界上的切向分量为连续的这个条件决定的。因此，根据平行边界的动量分量守恒，作很简单的处理就能把熟悉的光的折射和反射定律推广到非线性情形。表 1 说明了线性和非线性几何光学的发展在时间进程上大大缩短。当然，十九世纪后半期，麦克斯韦建立了电磁现象的普遍公式使这种缩短成为可能。洛伦兹在他的博士论文中陈述了《Hero of Alexandria》(公元一世纪)中记载的线性反射定律、斯涅耳

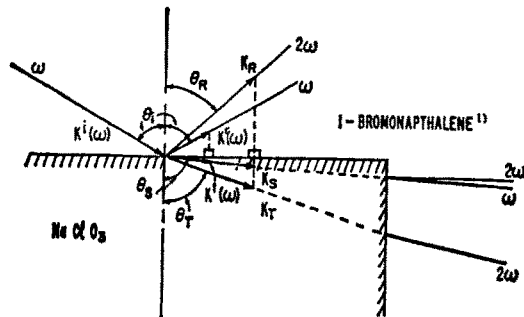


图 4 在立方压电晶体边界上基光波与二次谐波光波的波矢，晶体浸没在较光密的液体中 1) 1-溴萘

表 1 线性的和非线性的光学定律的历史资料

	线性的	非线性的
折射定律	公元一世纪 (《Hero of Alexandria》记载)	1962 [布洛姆伯根和潘山 (Pershan)]
折射定律	1621(斯涅耳)	1962(同上)
反射和折射光的强度	1823(菲涅耳)	1962(同上)
圆锥折射		
理论	1833(哈密顿)	1969 [布洛姆伯根和施 (Shih)]
实验	1833(洛埃)	1977 [薛耳 (Schell) 和布洛姆伯根]

(Snell) 定律 (1621) 和关于强度和偏振的非涅耳定律 (1823) 如何从麦克斯韦方程导出。

图 4 的几何图形还暗示，随着入射角 θ_i 的增加，全反射和消逝表面波的非线性类似情形应当出现。事实上，所有这样的预言已经得到证实，特别是，表面激发之间的非线性耦合是目前很活跃的有趣的研究课题。在 1833 年即在三年以后把哈密顿力学公式化的哈密顿，他根据光学双轴晶体中光传播的非涅耳公式预言了圆锥折射现象。在同一年，洛埃 (Lloyd) 的实验证实被认为是关于光传播弹性本质的非涅耳公式的极大成功！如表 1 中所示，非线性圆锥折射从预言到它的实验证实的时间间隔要长得多。在二十世纪电磁传播的描述已不受怀疑，因而大多数研究人员埋头忙于激光束的较重要的应用，而对相当学术性的非线性圆锥折射问题不大关心。

在非吸收介质内光波的参量耦合可以认为是，由于物质的非线性，光子在本征模之间或电场波之间的散射。海森伯等已讨论过真空的固有非线性。在那个过程中虚的居间态是电子-孔穴对产生态，这种态的能量比物质介质中束缚电子激发态的能量高一百万倍。因为居间态的能量失配以立方关系进入 $\chi^{(3)}$ 的表示式中，所以真空非线性未曾探测到。在尝试探测真空的非线性时，在所用强激光束的聚焦体积内要排除一个原子或一个分子的非线性作用是

困难的。

在参量的、非耗散的过程中,入射与出射光子间能量和动量必定守恒,即 $\sum_i \hbar\omega_i = 0$ 和 $\sum_i \hbar\mathbf{k}_i = 0$, 这里入射光子的频率和波矢取为负值。如前面指出,色散通常引起动量失配 $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - 2\mathbf{k}_1$ 。这使发射的激活体积限制在厚度为 $|\Delta\mathbf{k}|^{-1}$ 的一层之内。然而,在各向异性晶体中,有可能利用光学双折射来补偿色散。关于这一点, Giordmaine 和 Terhune 独立地作了演示。对 $\Delta\mathbf{k} = 0$, 在这种晶体的所有元胞中极化强度齐相地贡献给二次谐波场, 如果晶体足够长和光的强度足够高, 则基波功率可以按量转换成二次谐波功率。位相相干是极重要的。对于无规的位相, 终态应当是一个在基波模和二次谐波模中具有等功率的均分态。近来, 在大脉冲钕玻璃激光器系统中, 波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的基波功率的百分之八十以上, 已被转换成波长为 0.35nm 的三次谐波功率。在那第一步中, 三分之二的基波功率转换成二次谐波功率。然后在另一晶体中相同数目的基波和二次谐波光子结合为三次谐波光子。既然激光等离子体耦合在较高频率下变得更好, 这种转换对融合靶的惯性约束可能是重要的。描述参与参量过程的激光束光子流平衡的 Manley-Rowe 关系在这里投入实际应用。因此一些简单的守恒定律能决定非线性光学的许多基本特征。

非线性光谱学

非线性电极化率的虚部 $\chi^{(3)''}$ 描述的过程包括饱和和交叉饱和, 双光子吸收和受激喇曼散射效应。对应的实部 $\chi^{(3)'}$ 描述依赖光强度的折射率。它在光的自聚焦和散焦中以及在动态光学斯塔克效应中起作用。

饱和凹陷光谱学在高分辨率光谱中和激光器的稳频中广泛用来消除多普勒增宽效应。考虑频率 ω 相同, 但波矢相反, 即 $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ 的两个行波射入一个气体样品。对于满足关系式

$\omega = \omega_{ba} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}$ 的分子的速度群, 波矢为 \mathbf{k} 的波在多普勒轮廓上产生一个饱和凹陷, 这里 ω_{ba} 是原子的共振频率。反向的光束能探测满足 $\omega = \omega_{ba} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{V}' = \omega_{ba} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{V}$ 的速度群, 这两个群只对 $\omega = \omega_{ba}$ 的情形相重合。如果 ω 扫描经过多普勒轮廓, 探测光束将记录恰好位于中心的饱和凹陷。显然这与前面所述的核磁共振情况相对应。在光学频率这个效应最早表现为在氩氟激光器输出中有一个凹陷, 它称为兰姆凹陷。在实验上方便的是用一个很强的泵光束和一个弱的反向的探测光束在腔外吸收池中观察这个效应。虽然甲烷在近 $3.39\mu\text{m}$ 波长的振动转动跃迁有约 300MHz 的多普勒线宽, 然而 Hall 和 Borde 已经分辨了 1kHz 的光谱特征。图 5 表示了当探测束的频率被调制时的饱和凹陷的特征。饱和光谱学不仅能揭示分子跃迁的来源于自旋-转动相互作用的超精细结构, 而且能揭示使各单一成分双分裂的红外光子反冲效应。随着接近 10^{11} 分之一的分辨率, 许多其它效应, 例如光学相波阵面的弯曲和分子在光束中的居留时间, 都必须加以考虑。

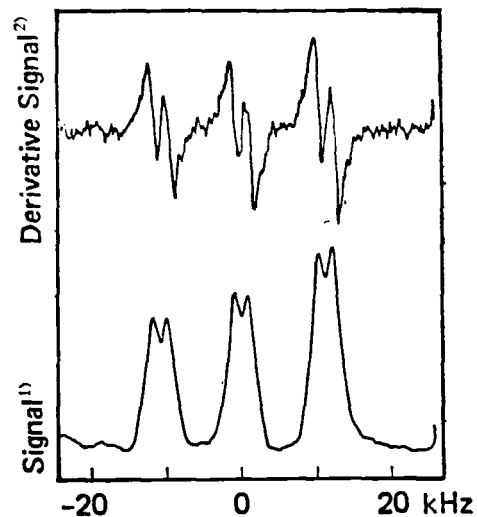


图 5 近 $3.39\mu\text{m}$ 波长一条 $^{12}\text{CH}_4$ 谱线的高分辨率 ($<1\text{kHz}$) 饱和光谱学(三个超精细结构成分由于反冲效应各一分为二) 上面的曲线是实验记录的导数迹(依照参考文献[36], 1) 信号; 2) 导数信号

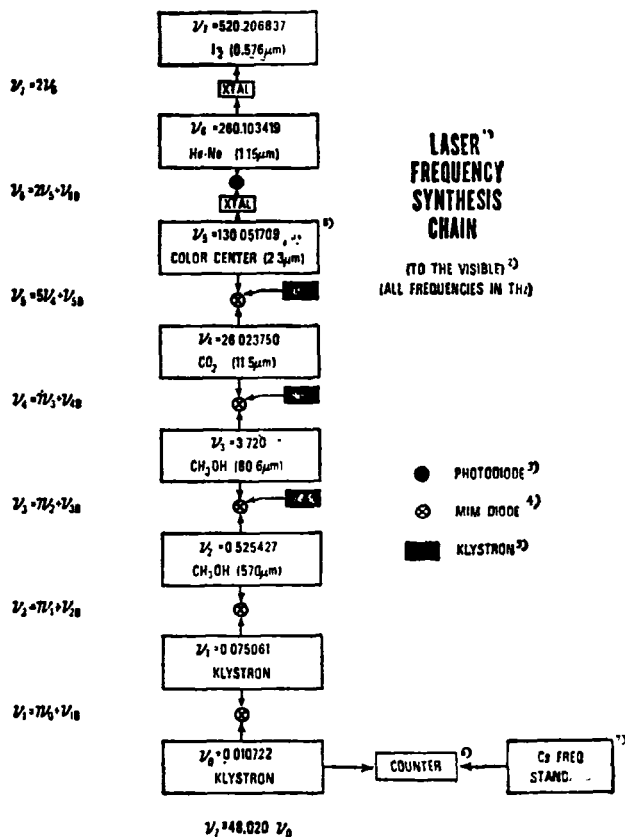


图6 激光频率合成链(依照参考文献[38])

1) 激光频率合成链; 2) (到可见区)(全部频率以 THz 为单位); 3) 光电二极管; 4) 金属-绝缘层-金属二极管; 5) 速调电子管; 6) 计数器; 7) 铯频标; 8) 色心

在整个红外区, 激光器各稳定在合适的分子共振线的饱和凹陷上的频率已利用钨须-氧化镍-镍点接触整流器的非线性特性作过相互比较. 一个激光器和另一个激光器的谱频间的差频能与微波频率比较, 后者可以逐个对照国际频率进行校正. 因此已有可能把绝对频率的校正扩展到光谱的可见部分, 如同图6中的那个链所示. 因为激光器波长是独立地与氩光源长度标准比较, 所以能够测定具有长度标准规定精度的光速 $c = 299792458.8 \pm 0.2 \text{m/s}$. 已建议用那时直接联系频率标准的长度测量来确定国际一致承认的光速.

肖洛讨论过饱和光谱学对测定里德伯常数的应用及光谱学的其它许多进展. 详细情况可在关于这学科的几个综合性书籍中找

到. 光学饱和光谱学也已在固体中取得了成就, 例如对 LaF_3 晶体中 Nd^{3+} 离子的研究. 在这里它与核磁共振技术的类似性更加明显.

光学频率的双光子吸收光谱学是 Goepfert-Mayer 预言的, Kaiser 和 Garrett 在 CaF_2 的 Eu^{2+} 离子上最早作了演示. 当两个光子有不同波矢时, 能量为 $2\hbar\omega$ 和波矢为 $k(\omega) + k'(\omega)$ 的激发可以探测到. Frohlich 把这种借改变 k 与 k' 夹角的波矢依赖光谱学应用到 CuCl 中的纵向和横向激子支.

Chebotayev 提出无多普勒双光子吸收特性可以在气体中得到. 我们再考虑反向传播的二个光束, 把频率 ω 调谐到 $2\omega = \omega_{ba}$, 它对应于具有同样宇称的二个能级的间隔. 对于这样的过程: 其中一个光子取自波矢为 k 的光束, 另一个光子取自波矢为 $k' = -k$ 的光束, 则所有原子是共振的, 而与速度无关. 在一个原子的静止参照系中, 两束光中光子的观察频率各为 $\omega + k \cdot V$ 和 $\omega - k \cdot V$, 它们加起来总是等于 ω_{ba} . 因此双光子吸收信号表现很锐的无多普勒特征, 这在三个独立的实验室里作了实验证明. 因此与基态有相同宇称的很高能级, 包括里德伯态, 可以高分辨地进行研究. 关于详细情况还是请读者去参阅那些文献.

当然在双光子吸收和喇曼过程间有密切的对应关系. 对于在两个能级 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 间具有正常布居数差的介质, 如果这两个能级间有喇曼活性跃迁, 则当存在频率为 ω_L 的强泵束时, 这介质将在斯托克斯频率 $\omega_s = \omega_L - \omega_{ba}$ 处显示喇曼增益. 例如, Owyong 已经用受激喇曼散射技术分解了甲烷分子振动转动带 Q 支的精细结构. 用这些非线性技术直接比较喇曼增益和双光子吸收损失也是可能的.

四波混频光谱学

非线性 $\chi^{(3)}$ 描述四个光波间的耦合，满足电磁场能量和动量守恒的一些典型的波矢几何图形如图 7 所示。对应图 7(b) 中的几何图形，频率各为 ω_1 和 ω_2 的二个人射光束产生了一个频率为 $2\omega_1 - \omega_2$ 的新光束，Maker 和 Terhune 最早演示了这种情形。他们在有机液体中探测到相干反斯托克斯喇曼散射，如图 8(b) 中所示意的，这里非线性耦合常数 $\chi^{(3)}$ 显示一个位于居间频率 $\omega_1 - \omega_2$ 的喇曼型共振。还能在居间频率 $2\omega_1$ 发生共振增强。因此，有可能利用透明晶体中的可见波长光束来获得物质在红外和紫外激发的共振信息和色散性质信息。这种非线性光谱学的一个例子表示在图 9 中。在 CuCl 中，在锐的 Z_3 激子共振邻近改变 $2\omega_1$ ，而同时在红外极化子共振邻近改变 $\omega_1 - \omega_2$ ，测量过 $\chi^{(3)}(-2\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ 的二维色散。不但两个复数共振彼此干涉，还有它们对 $\chi^{(3)}$ 有非共振背景贡献的实部的干涉，使得能对这些非线性作直接比较。

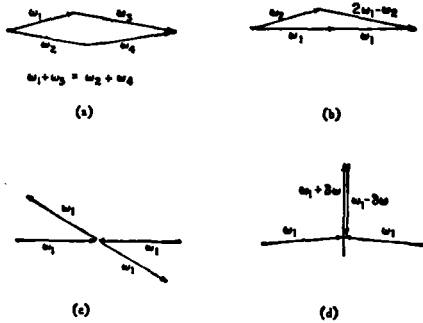


图 7 四波光混频的一些典型波矢几何图形

借改变入射光束间夹角的波矢依赖四波混频光谱学是 De Martini 最早完成的。有几个研究组研究过 CARS (相干反斯托克斯喇曼散射) 过程的单光子吸收共振增强情形。图 8(d) 表示了这种情形的一个例子。CARS 技术被用于监测火焰中的成分和温度轮廓。对于火焰的情形和具有很强白炽背景或荧光背景的情形，这种相干技术提供附加的鉴别力。

物理

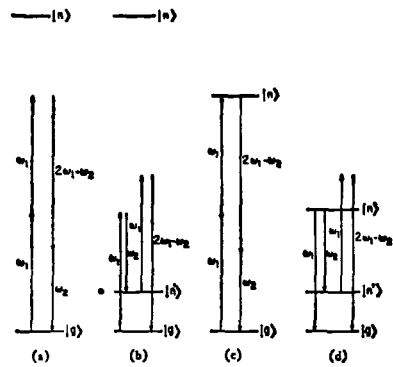


图 8 按照图 7(b) 的几何图形，频率为 ω_1 和 ω_2 的两束入射光产生频率为 $2\omega_1 - \omega_2$ 的新光束

(a) 非共振混频；(b) 居间喇曼共振 (相干反斯托克斯喇曼散射，或 CARS)；(c) 居间双光子吸收共振；(d) 单光子共振增强的 CARS

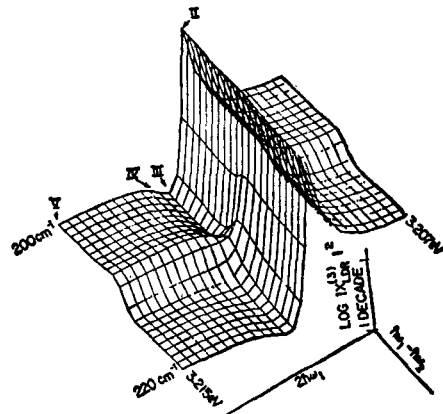


图 9 在氯化亚铜中非线性电极化率的二维频散 (依照参考文献 [58])

四波混频的一个新的重要应用是相位共轭。时间反向的相波阵面由图 7(c) 中所画的频率简并散射几何图形得到。一个强的驻波泵场能提供两个光束，它们的频率为 ω ，它们的波矢相反和大小相等，即 $k_1 = -k_2$ 。非线性介质可以是 CS_2 液体，Na 蒸气，InSb，吸收的流体，分子气体，或任何其它介质。一个同样频率 ω 的信号光束具有波矢 k_3 ，它与 k_1 成小的适宜的夹角。在这四波散射过程中，一个新的波矢为 $k_4 = -k_3$ 的光束由非线性极化强度 $P_4(\omega) = \chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)E_1E_2^*E_3e^{-ik_4 \cdot r}$ 产生。注意，因为 $E_2^* = |E_2| \exp(-i\phi_2)$ ，所以不仅波矢而且位相都是相反的。这暗示背向波是信号波的时间反演。如果后者的相波阵面在

通过介质的传播中经受了畸变, 则这些畸变将因背向波通过同一介质返回而都被补偿. 背向波的振幅可以显示增益, 这是因为该参量过程从两个泵光束中各取一个光子和各加一个光子进入信号光束和它的相位共轭光束. 这过程也可以看作是实时瞬间全息照相. 这信号波与每个泵束形成一个强度干涉花样. 这栅格的物理起因可以是温度变更, 载流子密度变更, 束缚空间电荷变更, 分子取向变更, 这些都有赖于物质介质. 那另一个泵读出这个全息图并作为相位共轭波被散射.

近乎简并频率四波光混频的另一变种已使得近来能够演示碰撞感生的相干. 使频率为 ω_1 的两束光在一个垂直平面内入射到盛有 Na 蒸气和缓冲气体氦的样品池中. 使具有可变频率 ω_2 的第三束光在水平面内入射. 这时能观察到在水平面内新的方向产生一束频率为 $2\omega_1 - \omega_2$ 的光. 这新光束的强度对 $\omega_1 = \omega_2$ 和 $\omega_1 - \omega_2 = 17\text{cm}^{-1}$ 表现共振, 它们对应于 Na 原子 3P 双重的精细结构分裂. 然而这些共振只当碰撞存在时发生. 它们的强度随氦的分压线性地或平方地变化. 破坏位相的碰撞过程能引起相干光束产生这个自相矛盾的问题解决如下. 在四波混频中许多不同的散射图对那个最终结果作贡献. 这些不同的相干路径在所考虑的这种波混频情形中发生有害的干涉. Na 原子的碰撞消除了这种有害的干涉.

高阶非线性

微扰展开式 (1) 中的高阶项产生高次谐波和多光子过程. Akhmanov 研究了甲酸锂晶体中四次谐波的产生和冰洲石中五次谐波的产生. Reintjes 等在真空紫外 53.2nm 和 38.02nm 处产生了相干辐射, 它们是 266nm 激光脉冲聚焦在氦气中产生的五次和七次谐波. 266.1 nm 激光的强度由 $1.06\mu\text{m}$ Nd³⁺ 玻璃激光自行倍频两次得到. 这一红外波长的辐射能引起铯的光电发射. 为克服功函数四个光子的能量是必需的. 光电流正比于激光强度的四次方.

普洛赫洛夫和合作者已经开拓了原子和分子的多光子电离的研究. 已有 $1.06\mu\text{m}$ 的 11 个光子电离氙的明确证据. 离子电流按激光强度的 11 次方增加. 所需的激光强度是那样的高以致要非常注意避免较容易电离的杂质产生的电子所引起的雪崩电离.

当然原子与分子也可以逐级电离. 它可以达到一个实在的激发束缚态, 从那里再激发到超过电离极限. 多光子激光激发还促进了自电离态光谱学的发展.

在逐级电离过程中的居间共振是对物质种类有选择性的. 单原子的电离可用盖革-弥勒计数器探测. 这一器件结合一个或多个可调谐染料激光器用于共振电离光谱学. 在其它成分 10^{20} 个原子中间存在的单原子可以检测到. 因此稀少的稳定或不稳定的生成原子可以鉴定与母原子的衰变相符. 超低级计数也可以帮助测量太阳的中微子流引起的逆 β 衰变产物.

在脉冲 CO₂ 激光器的红外发射线附近有吸收特性的许多多原子分子可以在纯粹的单分子反应中无碰撞地离解. 在许多情形中达到离解极限需要超过 30 个波长 $\lambda = 9.6$ 或 $10.6\mu\text{m}$ 的红外量子. 虽然如此, 然而决定这步的速率好像是单光子吸收(或发射)过程的接连发生. 离解产额取决于脉冲中的总能量, 而大大独立于脉冲弛豫(或峰值强度). 这可以根据在高度振动激发的多原子分子中态的密度很大来理解. 一个振动模的吸收能量被迅速分配(均分)到其它自由度. 在高激发的多原子分子中分子内部的弛豫时间常常是很短的, 量级为 1ps (10^{-12}s). 高激发态分子的红外光化学受到了高功率激光器效用的激励. 多光子离解和多光子电离过程二者能用于激光同位素分离.

光学瞬变

(1) 式中的微扰展开只当拉比 (Rabi) 频率 $\hbar^{-1}|ex|_{ba}|E|$ 比离共振的失调量 $\omega - \omega_{ba}$ 小时, 或比均匀宽度或共振的阻尼常数 Γ_{ba} 小时, 才收敛, 这里拉比频率正比于电偶极矩矩阵元的

大小和电场的振幅。当这个条件不满足时，很有趣的非线性光学现象发生。在磁共振中也有它们的前驱，而且这些现象其中包括自由感生衰减、光学章动、光学回波和分裂场共振。磁共振中 $1/2$ 自旋体系运动的任何二能级系统的演变的一一对应关系，为描述提供了方便的基础，而且亦有启发意义。

自感应透明描述独居光波的传播或“独居子”的传播，“独居子”出现在一个强的光脉冲进入锐吸收共振的物质介质的时候。脉冲的前沿激发这共振跃迁；然后这激发共振态把能量反馈到脉冲的后沿。实验结果为这整体的各二能级成员在转动参照系中绕有效场转了一整圈。这个 2π 脉冲中的电磁能量没有一点耗散在介质中，但能量的传播速度变慢。储存在介质中的那部分能量对传播没有贡献。

存在很强相干驱动场时的自发发射过程，超辐射态关联的合作辐射现象和具有位相相关的电磁场统计性质，这些都已增加了我们对光子概念的了解。

短的光脉冲已广泛用于瞬变现象的时间分辨研究和短弛豫时间测量。约 $10\text{ps}(10^{-11}\text{s})$ 弛豫的很强脉冲容易由锁模技术获得。一般，这介质被第一个短脉冲激发，而被时间延迟可变的第二个脉冲探测。例如第一个脉冲通过受激喇曼散射可以激发分子的振动。这相干振动将与第二个脉冲作用产生一个反斯托克斯成分。穿过盛水样品池的微微秒脉冲由于位相调制能产生几乎连续的白色光谱。这一白色的微微秒脉冲可以用于探测第一个脉冲造成的吸收变化。Kaiser 和其他人对这些技术已作了深入发展。较近，产生短到 $4 \times 10^{-14}\text{s}$ 的光脉冲已经实现。

还有可能用微微秒脉冲熔化金属的、合金的或半导体的表面薄层。在光脉冲过去后，这

一层(10—20nm厚)由于到冷的内部的热传导而迅速重新凝固。 10^{13}C/s 的冷却速率能够达到。因此有可能凝结成非晶相或凝结成其它的通常不稳定的位形。因而开拓了固体动力学研究的新体系。

结 束 语

非线性光学已经发展成为物理学的一个重要分支领域。这是随高峰值功率激光器的发明开辟出来的。可调谐染料激光器的效能已使细致的非线性光谱研究有可能从 0.35nm 通过整个可见光谱区到 0.9nm 。反之，非线性技术扩展了可调谐相干辐射的光谱区。谐波产生，参量下转换和不同阶的受激喇曼散射都把这光谱区扩展成由真空紫外到远红外。软 X 射线区还在提出挑战。

非线性光学过程在许多应用中是极为重要的。调制器和解调器用于光通信系统中。饱和吸收和饱和增益在获得超短脉冲中起根本的作用。时间分辨的测量范围可以使达到毫微微秒区域。这使材料科学和化学动力学的发展有了新的可能性。非线性过程的详细了解在推进时间和长度计量学的前沿中是极重要的，它关系到解决地质问题和宇宙问题。

非线性光谱领域已迅速成熟，但进一步探索和开发仍然大有可为。它在化学、生物学、医学、材料工艺，和特别在通讯和信息处理领域中有许许多多应用。诺贝尔(Alfred Nobel)也许会欣赏这种物理和工艺的相互影响。

我想要对我过去和现在的合作者、研究生及分散在世界各地的许多同事表示感谢，他们在非线性光学和非线性光谱学方面的工作，被引过的，或未被引过的，都同样享有这嘉奖所给的荣誉。

(参考文献略) (王国文译)

启 事

本刊自即日起不再接收《研究工作简报》稿件，存稿继续刊登，登完为止。继续接受《实验技术》栏稿件。

(《物理》编辑部)