

一种高分辨光谱学

——光子相关谱学

答 孝 义

(武汉大学物理系)

光子相关技术是六十年代末七十年代初发展起来的一种光学新技术,将其应用于光谱学即为光子相关谱学。光子相关谱学属于一种时间分辨光谱学,它不用色散元件,而用一种电子仪器——数字相关仪,能达到极高的频率分辨本领。采用光子相关技术,可以测量1到 10^8 Hz的线宽。本文着重介绍光子相关技术的基础知识和相关仪的工作原理。

一、发展简史

激光器出现后,在英国皇家雷达组织(Royal Radar Establishment, 现名为 Royal Signals and Radar Establishment) 激起了研制光学雷达的兴趣。以 E. R. Pike 为首的一个小组开展了研究工作。最初,在他们看来,激光无非是比微波频率高大约五个数量的一种相干波源,因而用激光做雷达波源,衍射效应将大大减少,从而可望提高方向指示精度和对目标飞行速度的多普勒灵敏度。但是他们很快就认识到,限制雷达灵敏度的根本原因是热噪声,在室温下其数量级为 $kT \approx eV/40$, 而在可见光波段,光子能量为 eV 数量级,粒子噪声大大超过了热噪声。因此,从微波雷达到光学雷达并非只是频率简单提高,必须依据光的量子理论作一些基本研究。起初他们进行单光子统计(光子计数)方面的工作,后来他们怀着创造一种新型超高分辨本领光谱学的想法,开始了光子的时间相关性的研究,并且取得了成功。

1971年英国 Malvern Instruments 生产了由 Pike 和 Jakeman 等人研制成功的数字式相关

仪。1973年和1976年,北大西洋公约组织的科学事务委员会在意大利组织了两次高等研究班^[1,2]。这两次研究班主要由 Pike, Jakeman 和 Oliver 等人介绍光子相关谱学及其应用。从此,世界上很多重要的实验室都装备了相关仪,光子相关谱学及光子相关测速学有了迅速的发展,在物理学、化学、生物学、医学、流体力学以及工程技术的许多方面得到了广泛应用。

二、频率分辨和时间分辨

频率和时间是一对傅里叶变换量。我们可以在频域中研究一个过程,也可以在时域中研究同一个过程,并且从原则上讲获得同样多的关于过程的信息。但是由于过程性质的不同,在频域中或在时域中工作,方便的程度往往不一样。传统的色散光谱学在频域中工作;光子相关谱学以及在它之前发展起来的光强涨落光谱学^[3]在时域中工作。为了说明光子相关谱学在光谱技术中的地位和作用,我们讨论一下,在一定分辨本领之下色散仪器的空间和时间尺度。

设有一谱线包含波长为 λ 和 $\lambda + \Delta\lambda$ 两个十分靠近的成分。为了分辨这两个成分,光线必须在色散物质中行进一段长度 L , 使两者在此长度内至少出现一个波之差,即

$$L = K(\lambda + \Delta\lambda) = (K + 1)\lambda,$$

于是

$$K = \lambda/\Delta\lambda.$$

$K = \lambda/\Delta\lambda$ 应该解释为能够将以上两成分分辨开的分辨本领,这时仪器长度约为 $L \approx K\lambda$ 。

表 1

分辨本领	长度	时间
10^6	6cm	0.2ns
10^7	60cm	2ns
10^8	6m	20ns
10^9	60m	200ns

设 $\lambda = 600\text{nm}$, 我们得到表 1.

表 1 中时间是指光线穿过 L 长度所需时间, 也正是两频率成分拍频的时间尺度或光强涨落的时间尺度. 以上估计对衍射光栅也适用. 我们知道, 衍射光栅的分辨本领在正入射下可以表示为

$$K = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{Nd |\sin\theta|}{\lambda},$$

其中 θ 为衍射角, N 为光栅线数, d 为光栅常数, Nd 代表光栅宽度. 若不计角度因子, 则 $Nd \approx K\lambda$.

由表 1 可见, 当分辨本领在 10^6 以下时, 时间尺度太短, 光电探测器和电子元件跟不上这样迅速的光强涨落, 但色散元件却工作得很好; 当分辨本领在 10^6 以上时, 色散仪器逐渐变得太大, 制造困难, 使用不便, 但时间尺度已经足够的长, 光电探测器及电子仪器能够正常工作, 正是时间分辨光谱学的工作范围. 我们知道在可见光波段, 光栅可分辨 10^{10} Hz 以上的线距, 法布里-珀罗干涉仪可分辨 10^7 Hz 到 10^{13} Hz 的线距. 光子相关谱学可分辨 1Hz 到 10^8 Hz 的线宽, 正好补充了传统色散光谱学之不足, 特别适合于研究大分子的动态光散射^[4].

三、光子相关技术的基础

用相关函数来研究随机现象和作信息处理, 早已得到广泛应用^[5]. 光子相关技术主要是研究光的二级统计行为, 从中得到关于光场的有用信息.

从统计光学的观点来看, 用麦克斯韦方程组描写电磁场只是一种理想化. 这是因为实际

光源通常是由大量独立发光的分子、原子组成, 并且各自经历着随机运动. 除了光源本身的随机性质以外, 光与物质相互作用后(比如光在大气中传播、光散射), 便带有这些物质统计涨落的影响. 再者, 任何测量仪器都不可能响应以光频发生着的变化, 而且光电探测器的光电转换过程仍是量子过程, 所得光电子服从泊松分布, 因此所测到的只是由仪器时间常数决定的某种平均值. 由此可见, 对光场作统计描述是自然而又必要的了.

这样, 我们应该把电场 $E(t)$ 看作是一个随机过程, 而对一个随机过程的完全描述必须要知道该过程的概率密度函数 $f_E[E(t)]$ 和各级联合概率密度函数或各级相关函数. 在同一空间点, 电场 $E(t)$ 的二级联合概率密度函数 $f_E[E(t_1), E(t_2)]$ 给出 t_1 时刻电场值为 $E(t_1)$ 和 t_2 时刻电场值为 $E(t_2)$ 的这一联合事件的概率密度. 相应的相关函数为

$$G^{(2)}(t_1, t_2) = \iint_{\sigma} E^*(t_1)E(t_2) \times f_E[E(t_1), E(t_2)] dE(t_1)dE(t_2),$$

或记为

$$G^{(2)}(t_1, t_2) = \langle E^*(t_1)E(t_2) \rangle,$$

σ 为积分区域. $G^{(2)}(t_1, t_2)$ 中上标(1)是指明, 这个相关函数是电场的相应函数. 按照经典电磁理论, 光强 $I(t) = E^*(t) \cdot E(t)$ (此式未计比例常数, 下同). 光强也应看作一随机过程. $G^{(2)}(t_1, t_2) = \langle I(t_1)I(t_2) \rangle$, 这里上标(2)表示是光强的相应函数. 用光子计数实验可以获得光强的概率密度函数, 光子相关技术研究光强的相应函数. 他们都是原光讯号的部分信息, 但常常是人们十分关心的信息. 以上所说概率密度函数和联合概率密度函数属于一个系综. 相应函数 $\langle E^*(t_1)E(t_2) \rangle$ 实际上是 $E^*(t_1)E(t_2)$ 对系综的平均值, 或叫做统计平均值. 但是在实际上, 人们无法得到整个系综, 因而也就无法测得统计平均值. 这样, 我们只好求助于各态历经假定, 用时间平均值代替统计平均值.

为了下面讨论方便, 我们用图 1 所示散射实验作实例. 一束理想的单色平面波射到行列

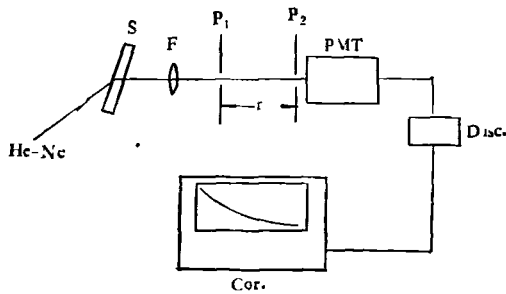


图1 一个典型的光子相关谱学实验

S 为样品槽; F 为会聚透镜; P₁ 和 P₂ 针孔, 两者距离为 r, PMT 为光电倍增管; Disc. 为光子甄别器; Cor. 为数字式相关仪

型液晶样品上。由于向列型液晶轴向围绕平均方向随机取向, 散射光的谱线产生洛伦兹增宽。我们希望用光子相关谱学测量此线宽, 其数量级在 10Hz 到 100Hz 之间。

1. 相关函数和维纳-辛钦定理

设在光电倍增管 PMT 光阴极处光场为 $E(t)$, 其时间相关函数为

$$\langle E^*(t_1)E(t_2) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \times \int_{-T}^T E^*(t)E(t+\tau)dt, \quad (1)$$

其中 $\tau = t_2 - t_1$ 。在平稳条件下, 平均值与时间无关, 相关函数只取决于时间差(若满足各态历经假定, 则一定是平稳的), 故

$$G^{(2)}(t_1, t_2) = \langle E^*(t_1)E(t_2) \rangle = \langle E^*(0)E(\tau) \rangle = G^{(1)}(\tau), \quad (2)$$

由 Schwartz 不等式

$$\left| \int fg^* dt \right|^2 \leq \int |f|^2 dt \int |g|^2 dt$$

可以证明

$$G^{(1)}(\tau) \leq G^{(1)}(0) = \langle E^*(t)E(t) \rangle = \langle I \rangle,$$

正则化相关函数

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{G^{(1)}(\tau)}{G^{(1)}(0)}, \quad (3)$$

显然, $g^{(1)}(\tau) \leq 1$ 。一般说来相关函数随 τ 增大而趋于零。

光强具有以下概率密度的光称为高斯光:

$$f_I[I(t)] = (1/\langle I \rangle) \exp(-I(t)/\langle I \rangle), \quad (4)$$

通常所说非相干光都是高斯光, 高斯光的场强

$E(t)$ 服从高斯分布。对于具有高斯频率分布的高斯光, 其相关函数为

$$g^{(1)}(\tau) = \exp\left[-\left(\frac{1}{2}\right)\delta^2\tau^2\right], \quad (5)$$

δ 为频率分布的均方根偏差, $\tau_c \approx 1/\delta$ 可以认为是相干时间。光谱线的多普勒增宽便具有高斯线型。

对于具有洛伦兹频率分布的高斯光, 其相关函数为

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma t), \quad (6)$$

Γ 为洛伦兹线型的半宽度。光谱线的碰撞增宽便具有洛伦兹线型。

维纳-辛钦定理指出, 相关函数 $G^{(1)}(\tau)$ 的傅里叶变换为

$$S^{(1)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(1)}(\tau) \exp(j\omega\tau) d\tau, \quad (7)$$

即为原随机过程的谱密度, 在此即为光信号的光谱分布。如果能测得相关函数 $G^{(1)}(\tau)$, 就能知道光谱分布和线宽, 这无疑是人们十分感兴趣的。

2. 光强相关函数和 Siegert 关系式

光电倍增管 PMT 响应于光强而不是响应于场强, 在自拍 (self beating, 即 PMT 通常应用的情形。在这种情形下, 光强的谱密度 $S^{(2)}(\omega)$ 比例于 $S^{(1)}(\omega)$ 与 $S^{(1)}(-\omega)$ 之卷积, 解释为光场与自身发生拍频现象) 应用下, 数字相关仪计算出的不是电场的相函数 $G^{(1)}(\tau)$, 而是光强的相关函数 $G^{(2)}(\tau)$:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle, \quad (8)$$

相应的正则化形式为

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I \rangle^2}. \quad (9)$$

1956年由 Hanbury Brown 和 Twiss^[6] 完成的著名实验, 首次观察到了汞 435.8nm 光谱线的光强相关现象。

我们遇到的大多是高斯光, 其高级相关函数可由一级相关函数给出, 二级相关函数和一级相关函数之间满足 Siegert 关系式:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (10)$$

Siegert 关系式帮助我们由仪器算出的光强

相关函数 $g^{(2)}(t)$ 求得 $|g^{(2)}(t)|$, 从而可获得散射光的线宽. 高斯光相当普遍的存在, 是由于中心极限定理的缘故, 中心极限定理的简单说法是: N 个具有相同分布的独立随机变量之和, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 趋向高斯分布¹⁾. 实际上, 随 N 增大, 和的分布向高斯分布的趋近是极为迅速的. 在非高斯光的场合, Siegert 关系式不成立, 需要用外差法 (heterodyne) 或同差法 (homodyne).

3. 光强相关函数和光子相关函数

PMT 记录的是光子, 相关仪计算出来的是光电子分布的相关函数. 在仪器取样时间 T 之内记录下 m 个光电子脉冲, 然后同样的记录过程重复若干次. 由于光电转换的量子性质, 光电子服从泊松分布:

$$P_m(t, T) = \frac{[\zeta \bar{I}(t, T) T]^m}{m!} \times \exp[-\zeta \bar{I}(t, T) T], \quad (11)$$

ζ 为光阴极效率, $\bar{I}(t, T)$ 为 t 时刻附近 T 时间内平均光强, $P_m(t, T)$ 为这段时间内记录下 m 个光电子脉冲的概率. 由 (11) 式可以算出, 光电子数的涨落除了有由入射光的涨落所引起的那一部分外, 还包括粒子性噪声. 粒子性噪声是光电计数过程所固有的, 即使入射光强“绝对稳定”也仍然存在. 但是可以证明, 光子相关函数等于光强相关函数, 即

$$\begin{aligned} & \frac{\langle m(t, T) m(t + \tau, T) \rangle}{\langle m(t, T) \rangle^2} \\ &= \frac{\langle \bar{I}(t, T) \bar{I}(t + \tau, T) \rangle}{\langle \bar{I}(t, T) \rangle^2} \\ &= g^{(2)}(\tau, T) \quad (\tau \cong 0), \quad (12) \end{aligned}$$

因而粒子性噪声的存在并不影响相关函数.

以上讨论的几点, 为采用自拍法的光子相关技术测量高斯光的线宽作好了理论准备.

四、数字式相关仪

由 Pike 和 Jakeman 等人研制成功的 K 7023 是最早的数字式相关仪. 以下介绍其工

物理

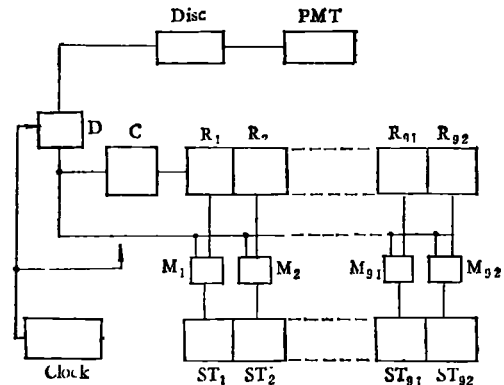


图 2 数字式相关仪工作原理

作原理 (见图 2).

由 PMT 输出的光电子脉冲送到光子甄别器 Disc. 鉴别真伪和整形后, 即输入到相关仪. 相关仪计算出的光子相关函数可表示为

$$G^{(2)}(NT) = \sum_{J=1}^{\infty} m(J) m(J - N),$$

T 为取样时间, $m(J)$ 表示第 J 次取样的光电子数, N 表示相关仪通道号数. 求和符号里面是第 J 次取样的光电子数与 J 之前第 N 次取样光电子数的乘积, 其结果存入相关仪第 N 通道的存储器中. NT 代表时间差, 相当于前面的 τ . K7023 共有 92 个通道.

由 Disc 来的光脉冲通到开关门 D. 仪器的钟脉冲发生器 Clock 控制 D 的开启时间 T 和整个仪器的工作. 当 D 开启时, 光脉冲通到计数器 C 和移位寄存器序列 R_1, R_2, \dots, R_{92} . 每经过一个取样时间后, 门电路 D 迅速关闭一短暂时间, 在此期间各移位寄存器将其内容转到下一个移位寄存器, 而移位寄存器 R_1 则取得计数器 C 的内容. 当仪器工作了 92 个取样周期以上, 代表仪器通道号数的所有寄存器均有了内容, 比如第 6 号寄存器所记录的便是此前第 6 个取样时间内的光电子数. 在此关闭期间, 计数器将其计数值送到各乘法器 M_1, M_2, \dots, M_{92} , 分别与各寄存器的内容相乘, 乘积送到相应号数的存储器 $ST_1, ST_2, \dots, ST_{92}$. 随着取样

1) A. Papoulis 指出, 这些随机变量不必都具有相同分布, 也不必都独立, 参阅文献[7], 267 页.

次数增加, 相关函数就在存储器里积累起来. 采用这种移位寄存器, 其优点是充分利用了光信息, 眼前一次(即正在进行的一次)取样脉冲数与前 92 个取样光脉冲同时进行相关运算.

但是, 上述相乘方案却难以实施. 主要困难在于机器要在 10^{-7} s 左右的时间内做上百对乘法运算, 计算速度必须很高. 为了制造快速实时和低价的数字相关仪, Pike 等人采用了“钳制技术”, 这种技术取自雷达技术. 先选定一个钳制数 K , 规定

$$M_k(J) = \begin{cases} 1 & \text{当 } M(J) > K, \\ 0 & \text{当 } M(J) \leq K. \end{cases}$$

再定义

$$g_k^{(2)}(NT) = \frac{\langle M(J)M_k(J-N) \rangle}{\langle M_k \rangle \langle M \rangle}$$

$g_k^{(2)}(NT)$ 又可写成 $g_k^{(2)}(\tau)$, 对于高斯光, 可以证明

$$g_k^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{1+K}{1+\langle M \rangle} |g^{(1)}(\tau)|^2. \quad (13)$$

将(13)式与(10)式对比可以看出, 采用钳制技术后, 光子相关函数中与时间有关部分的形式并不受影响. 特别是, 若取 $K = \langle M \rangle$, 则两式完全一样. 采用钳制技术, 使相关函数的计算大为简化. 这时, 各移位寄存器的内容非 0 即 1, 于是乘法器 M_i 就变成了受移位寄存器控制的门电路. 当某一寄存器内容为 1 时, 相应的门电路开启, 计数脉冲直接进入相应的存储器; 当寄存器内容为 0 时, 门关闭, 计数脉冲不能进入存储器.

K 7023 还有附加通道给出平均光子数 $\langle M \rangle$, 以便将所测相关函数正则化. 每一测量通道的存储脉冲数也可以手动显示出来. 此外还有钳制数选择旋钮. K7023 取样时间从 50ns 到 1s, 并能以 50ns 为间隔加以选择. 该仪器还可作一般光子计数器用, 它给出单光子分布函数或密度函数. 仪器有两个独立的输入通道, 若各接一个 PMT, 则可作两个过程的交叉相关分析.

图 3 为图 1 所示实验记录下的光子相关函数, 散射线具有洛伦兹线型, 为负指数曲线.

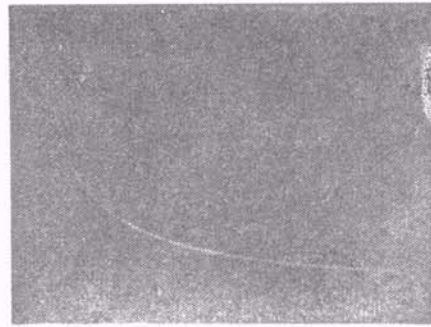


图 3 向列型液晶散射光的光子相关曲线

五、光源问题

作者在进行图 1 实验时, 测出的散射光线宽在几十 Hz 到 200 Hz 之间. 现在要问, 氦氖激光本身也超过了这个线宽, 所测线宽有意义吗? 我们来回答这个问题^[8].

由于散射体积内散射中心数目的涨落, 引起光的散射. 这种散射光的特点是, 当散射中心的平均数目增加时, 散射光的相对涨落减小. 在相干照明条件下还有另一类干涉涨落. 这时由各散射中心来的散射光在散射场任一点产生干涉现象, 而干涉花样也由于各中心的运动而经历着随机涨落. 当散射中心数目很大时, 第一类散射涨落可以忽略不计, 光电倍增管接收到的只有干涉涨落, 这便是高斯涨落的情形. 如果用理想光源来照明散射体积, 相干照明条件自然满足. 如果光源的幅度和位相都发生着迅速的涨落, 只要散射体积远小于光源的相干体积, 相干照明条件便满足. 在通常的散射实验安排下, 用普通光源也很容易满足相干照明条件而产生散射光的干涉涨落. 这时散射光场表示为

$$E_s(\mathbf{R}, t) = - \left(\frac{K^2}{4\pi R} \right) e^{-i\omega_0 t} E_1(t) S(t), \quad (14)$$

其中 ω_0 , k 为入射光中心频率和波数, $E_1(t)$ 为其幅度, $S(t)$ 是与散射物质电介常数的涨落有关的随机过程, \mathbf{R} 为位置坐标. 一般情况下, $E_1(t)$ 与 $S(t)$ 独立无关. 按独立过程的理论, 光场的正则化二级相关函数便等于 $E_1(t)$ 和 $S(t)$ 的正则化二级相关函数之乘积:

$$g^{(2)}(\tau) = g^{(1)}(\tau)g^{(2)}(\tau).$$

如果 $E_1(t)$ 和 $S(t)$ 都是高斯随机过程, 则根据(10)式有

$$g^{(2)}(\tau) = (1 + |g^{(1)}(\tau)|^2)(1 + |g^{(2)}(\tau)|^2).$$

光子相关谱学常用于研究大分子的缓慢运动, $S(t)$ 的相干时间 T_c^s 远大于光源 $E_1(t)$ 的相干时间 T_c^E . 另一方面, 在使用相关仪时, 取样时间 T 选择为 T_c^s 的几十分之一, 以保证足够的测量精度, 故有

$$T_c^s \ll T < T_c^E.$$

这样, 很容易看出 $g^{(1)}(\tau)$ 在一个取样时间之内便迅速趋于零, 所以

$$g^{(2)}(\tau) \simeq 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2.$$

此式与用理想光源的结果一样. 从上面简化的讨论, 我们得到了一个与直观想象不同的结论: 作强度相关实验, 光源的涨落对被测相关函数并无多大影响, 从原则上讲, 不用激光器作光源也可以. 事实上单模激光的位相也在发生涨落, 也并非理想光源. 人们之所以用激光器作散射光源, 是因为其强度高.

在光子相关实验里, 进入 PMT 的光必须具有较好的空间相干性. 图 1 里 P_1, P_2 两个针

孔是为保证空间相干性而加入的. 会聚透镜 F 将照明区域成象在 P_1 平面, 针孔 P_1 选出其中一部分. P_2 置于 PMT 光阴极前方, 距 P_1 为 r . 必须使

$$D_{P_2} < \frac{r\lambda}{D_{P_1}},$$

以满足空间相干的要求. 上式中 D_{P_1}, D_{P_2} 表示两针孔直径.

参 考 文 献

- [1] H. Z. Cummins and E. R. Pike, Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy, Plenum Press, London and New York, (1974).
- [2] H. Z. Cummins and E. R. Pike, Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry, Plenum Press, London and New York, (1977).
- [3] R. London, The Quantum Theory of Light, Clarendon Press, Oxford, (1973).
- [4] 戴乐山, 物理, 14-1 (1985), 54.
- [5] 徐秉铮, 欧阳景正, 信号分析与相关技术, 科学出版社, (1981).
- [6] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss, Nature, 177 (1956), 27.
- [7] A. Papoulis, Probability, Random Variables and Stochastic Processes, McGraw-Hill, New York, (1965).
- [8] P. N. Pusey, See Reference [2], 45.

(上接第79页)

很有可能, 未来的第六或第七代计算机将属于分子计算机系统.

本文承蒙北京大学韩汝琦副教授审阅, 作者对此深致谢意.

参 考 文 献

- [1] 彭英才, 物理, 12(1984), 121.
- [2] 伊藤守一, 守谷哲郎, 谷俊明, 横山浩, 电子材料,

23 (1984), 5b.

- [3] D. Jeroni et al., J. Physique Lett., 41 (1981), L 95.
- [4] 杉道夫, 斎藤充吉, 福井常勝, 飯島茂, 应用物理, 52 (1983), 567.
- [5] Klaus Bechgaard, Denis Jérôme, 科学 ("Scientific American" 的中译本), No. 11 (1982), 23.
- [6] 伊东宇一, エレクトロニクス, 28-12 (1983)1230.
- [7] 石本光, 皆川重雄, 応用物理, 52(1983), 589.
- [8] F. L. Carter, J. Vac. Sci. Tech. B, 1(1983), 959
- [9] 守谷哲郎, 電子通信学会誌, 67(1984), 569.