

超 荧 光

柯 细 军

(烟台大学物理系)

摘 要

超荧光是由许多初始完全反转的二能级原子所组成的系统的合作发射现象。本文讨论了超荧光的特征和物理机制,讨论了超荧光的实验和半经典理论。为了把理论和实验进行比较,对超荧光过程进行了数值分析。重点讨论了超荧光在各种不同条件下的实验结果及其分析。最后对超荧光理论和实验作一评述。

超荧光是被激发到上能级的二能级原子系统的一种特殊的发光现象。它不同于一般的荧光。它具有合作特性,因而被称为超荧光。在初始 ($T = 0$) 时刻,所有原子都处于上能级,原子之间没有关联,在样品中不存在宏观偶极矩,并且不存在光子。超荧光辐射的特征是:(1)超荧光脉冲的峰值强度正比于系统中反转粒子数 N 的平方。(2)延迟时间 τ_D (从系统完全反转到形成超荧光脉冲的第一个峰值所需的时间)反比于 N 。(3)超荧光依赖于样品的形状。对笔状样品,超荧光有很强的方向性,只在沿正负轴的一个很小的方向角内辐射超荧光。

在初始 ($T = 0$) 时刻,完全反转的二能级原子系统内不存在宏观偶极矩。由于自发发射和背景热辐射,产生了一小的微扰电场。这弱的传播电场在介质中诱导一个宏观偶极矩,并使各个原子的偶极矩产生一定的关联。这个有一定关联的宏观偶极矩作为一个源产生新的电场,这电场产生更多的偶极矩,原子间的偶极关联更强。这个再生过程引起了介质中电场和偶极矩的增加,逐渐使各个原子的偶极矩相位同步,从而使系统在一个很小的立体角内发射峰值强度正比于 N^2 的超荧光。在这个过程中,系统以很大的速率发射超荧光,系统的反转粒子数密度迅速减少,原子都很快地处在下能级。对于光学上的厚样品,消激发区域内的原子被其

它区域的辐射再激发,这样就产生了振荡超荧光。

超荧光实验的开创性工作是由 Skribanowitz 等^[1]在 1973 年开始的。他们使用波长为 $2.5\mu\text{m}$ 的 HF 激光泵浦 HF 气体,通过使三能级系统中的二能级饱和的方法来获得激发态 ($\nu = 1, J = 3$) 和一个第三态 ($\nu = 1, J = 2$) 的完全反转。HF 能级图和实验装置图如图 1 所示。在这种条件下,他们观察到了 HF 超荧光振荡信号,证实了 Dicke^[2]所预言的一些结果:脉冲有很强的方向性;对笔状样品,只在前后两个方向的很小区域内辐射;峰值功率正比

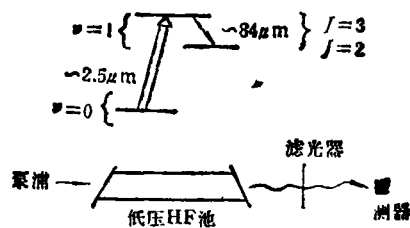


图 1 HF 能级图和实验装置

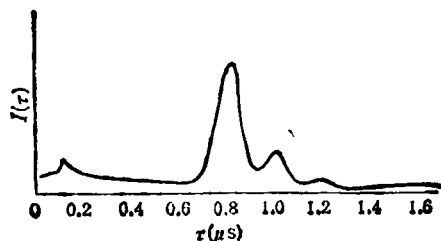


图 2 HF 中观察到的超荧光信号

于 N^2 ; 延迟时间 τ_D 反比于 N 。实验结果如图 2 所示。

1977 年, Gibbs 等^[3]首次在 Cs 原子束实验中观察到单脉冲超荧光。1984 年, Florian 等^[4]则首次在 KCl: O₂ 晶体中观察到波长为 592.8nm 和 629.1nm 的双色超荧光, 同时还观察到了两维超荧光。使超荧光的实验研究更进了一步。

一、超荧光理论

超荧光的理论描述最早由 Dicke^[2]给出, 他讨论了点样品(样品尺度小于超荧光辐射波长)中的超荧光。由于超荧光合作特性, 引起了许多人的兴趣。Eberly 等^[5]把结果推广到扩展样品(样品尺度远大于超荧光辐射波长)。Bonifacio 等^[6]的平均场理论讨论了超荧光的产生条件。MacGillivray 等^[7]则给出了包含传播效应的半经典理论。Glauber 等^[8]和 Polder 等^[9]对超荧光的产生进行了全量子处理, 并证明了含有涨落源的半经典理论的合理性。下面着重介绍半经典理论。

1. 超荧光的半经典理论

在用半经典理论处理超荧光的过程中, 电场用经典量 \mathbf{E} 来描写, 原子用量子力学描写。假设原子只有二能级, 超荧光过程的初始阶段则用一代表自发发射和背景热辐射的涨落源的等效初始倾斜角 θ_0 来描述。在偶极近似下, 用密度矩阵方法得到下列方程组^[10]:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}} + 2\gamma\dot{\mathbf{P}} + (\omega' + \gamma^2)\mathbf{P} &= -\frac{2\omega\boldsymbol{\mu}'}{\hbar}\mathbf{E}R, \\ \dot{R} + \gamma(R - R_0) &= \frac{2(\dot{\mathbf{P}} + \gamma\mathbf{P}) \cdot \mathbf{E}}{\hbar\omega}, \\ \left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathbf{E} &= \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{P}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 \mathbf{P} 为系统的宏观偶极矩, \mathbf{E} 为系统中的电场, R 为系统的反转粒子数密度, R_0 为激发项, $\boldsymbol{\mu}'$ 为原子的跃迁偶极矩, ω 为原子的跃迁频率, γ 为原子的弛豫速率。采用平面波及慢变化包络近似, 在忽略横向效应、弛豫效应和忽略

后向波的存在条件下作变换, 可得

$$T = (t - z/c)/\tau_R, \quad Z = z/L,$$

式中 τ_R 为超荧光特征时间常数:

$$\tau_R = \frac{8\pi\tau_0}{3n\lambda^2L},$$

其中 τ_0 为单原子寿命, n 为原子密度, λ 为超荧光波长, L 为笔状样品长度。由此得到正弦高登方程:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial Z\partial T} = \sin\varphi, \quad (2)$$

式中

$$\varphi(Z, T) = \int_{-\infty}^T \frac{\boldsymbol{\mu}}{\hbar} \boldsymbol{\epsilon}(Z, T') dT',$$

$\boldsymbol{\epsilon}(Z, T)$ 为电场的包络。对(2)式采用小角近似 ($\sin\varphi \approx \varphi$), 进行线性外推, 可得延迟时间为

$$\tau_D = \frac{1}{4} \tau_R \left| \ln \frac{\theta_0}{2\pi} \right|^2.$$

第一个脉冲峰值强度为

$$I_p \approx \frac{4}{\left| \ln \frac{\theta_0}{2\pi} \right|^2} \cdot \frac{\hbar\omega A n^2 \lambda^2 L^2}{8\pi\tau_0},$$

其中 A 为样品的截面积, θ_0 为初始倾斜角。精确的 θ_0 值应由实验测量得到。如果只考虑涨落源的影响, 则可得

$$\theta_0 = 2/\sqrt{N},$$

式中 $N(=nAL)$ 为样品中初始反转粒子数。

2. 数值计算

由于超荧光过程的复杂性, 很难求出其解析解。对正弦高登方程进行定性分析可知, 对于某一确定的初始条件及 $Z=1$, 都具有确定的 T , 使 $\sin\varphi = \frac{\pi}{2}$, 从而得出脉冲峰值强度正比于 N^2 , 脉冲延迟反比于 N , 脉冲宽度反比于 N 。脉冲随时间的变化关系如图 3 所示。所以正弦高登方程的解定性解释了超荧光的特性。

正弦高登方程的解虽然定性解释了超荧光的特性, 但振荡的衰减比实验慢, 出现振荡的个数比实验多。如果我们考虑后向波对反转粒

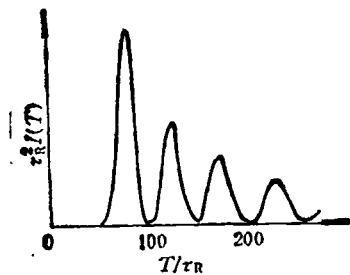


图3 归一化输出曲线

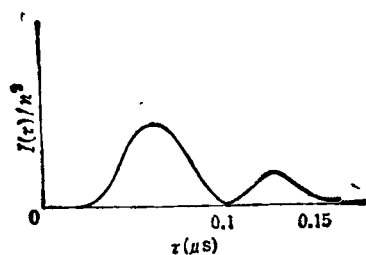


图4

输出脉冲 $\tau_R = 5\text{ns}$, $\lambda = 84\mu\text{m}$, $L = 100\text{cm}$,
 $n = 9.4 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$, $p = 6.7 \times 10^{-19}\text{Torr}$

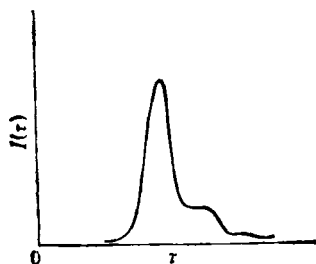


图5 考虑多模时的超荧光脉冲

子数的影响,则会加速振荡的衰减。Saunders等^[11]对这一情形进行了计算机求解,得到如图4所示的结果。

把图4与实验比较,发现还必须考虑离轴模的影响。Bonifacio等^[12]对多模情形进行了数值处理,得出输出强度随时间的变化(如图5所示)。Bonifacio等的多模理论定性解释了实验结果。

二、实验结果及其分析

1973年以来,许多小组对产生超荧光的条件和超荧光过程所显示的现象进行了全面的实验研究。下面对实验结果分几个方面进行讨论。

1. 原子密度

1977年, Gibbs等^[9]的Cs原子束超荧光实验的实验结果为:(1)当原子密度比较低时,观察不到超荧光;原子密度合适时,能观察到超荧光。(2)当原子密度合适且较低时,出现单脉冲。(3)当原子密度合适且较高时,出现多脉冲。Gross等^[13]的Na原子级联跃迁超荧光实验表明:当原子密度高到一定程度时,系统不再辐射超荧光而处于准静态状态。

对于初始完全反转的系统,由于自发发射和背景热辐射,原子开始从上能级向下能级跃迁,每个原子在跃迁过程中是位相无关的。对于低的反转原子密度 n ,原子之间的距离比较大,长程偶极-偶极作用比较小,偶极矩间的关联比较小,样品辐射正比于 n 的各向同性荧光信号。当原子密度比较高时,不同原子的偶极矩通过与辐射场轴模耦合而相互作用。特征耦合时间为 τ_R 。经过 τ_D 延迟后,所有偶极子相位同步,沿轴辐射正比于 n^2 的超荧光。当原子密度进一步增加时,由于泵浦时间比延迟时间长,系统处于准静态。系统的上能级总是填满的,不同原子偶极矩之间的相位关联被再生泵浦破坏,这时脉冲强度不再正比于 n^2 而正比于 n 。

2. 样品长度

在超荧光实验中一般采用笔状样品,样品长度在实验中很重要。Gibbs等^[9]的实验表明,脉冲形状与样品长度紧密相关。对于合适的长度 L ,脉冲形状为单脉冲。当样品长度增至 $L \approx L_c$ 时,脉冲形状突然从单脉冲变为多脉冲。

Bonifacio等^[6]的平均场理论表明,超荧光的产生条件为

$$L_T \ll L \lesssim L_c,$$

其中

$$L_T = \frac{c \ln \sqrt{N}}{2g_0^2 n T_2^2}, \quad L_c = \frac{c}{2g_0 \sqrt{n}},$$

式中各量的物理意义见文献[6]。当 $L_T \ll L \ll L_c$ 时,脉冲形状为单脉冲。这时光子逃逸样品如此之快,以至它们不与原子系统相互作用

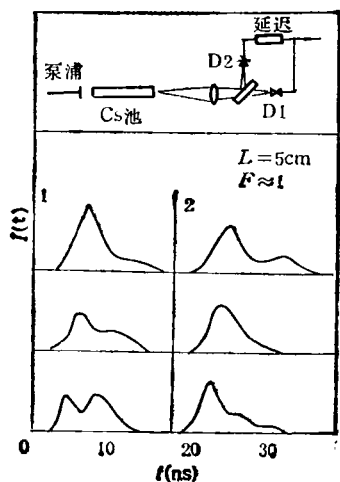


图6 Cs 中同一平面不同位置的脉冲形状

用。当 $L_T \ll L \simeq L_c$ 时,脉冲形状为多脉冲。这时发射的光子能与原子相互作用。脉冲不仅是由合作自发发射引起,而且也是由受激吸收和受激发射所引起。这个理论可对实验结果给出比较满意的解释。

3. 横向效应

1978年, Vrehe 等^[15]在 Cs 原子超荧光实验中观察到如下结果:脉冲形状依赖于同一平面上探测器的位置(见图6)。

实验表明,为了解释横向效应,必须考虑离轴模的影响。Bonifacio 等^[12]的多模理论对横向效应进行如下解释:不同模式有不同的空间方向,当系统沿离轴模方向辐射时,观察到的脉冲强度随探测器的位置不同而不同。

4. 超荧光量子拍

用脉冲激光激发一能级有微小分裂的原子系统。脉冲过后观察系统的荧光。在适当的条件下,可以观察到荧光强度随时间作周期振荡,振荡频率对应于能级的微小分裂值。这种振荡称为量子拍。产生量子拍的原因可以理解为混合初态和末态之间偶极矩的调制。

Vrehe 等^[16]首次在 Cs 原子中观察到 400MHz 和 295MHz 的超荧光量子拍。超荧光量子拍是由受激上能级的相干叠加引起的(与单原子量子拍一样)或者是由两个独立跃迁的相干发射在探测器中的拍引起的。超荧光拍

频反映了初始能级分裂以及与终态能级分裂的混合。这与单原子量子拍不同。

5. 偏振效应

Crubellier 等^[17]在 Rb 原子中进行了超荧光偏振特性的实验研究。他们用“多束”原子束技术,观察了 Rb 的 $6p-6s-5p$ 跃迁的超荧光脉冲的偏振随外界激发光偏振的变化。观察结果如表1所示。

表1 SF 偏振随激发光偏振的变化特性

SF 跃迁 \ 激发	$6p_{1/2}$		$6p_{3/2}$	
	(a) 圆 σ^+	(b) 线(偏)	(c) 圆 σ^+	(d) 线(偏)
$6p \rightarrow 6s_{1/2}$	圆 σ^-		圆 σ^-	
$6s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$	圆 σ^+		圆 σ^+	

如果只考虑偶极作用,根据选择定则和竞争效应,则可以对这些效应进行解释。例如,情形(c),当用 σ^+ 激发时,根据选择定则, $6p_{3/2}$ ($m_j = 1/2, 3/2$) 的子能级只能发射 σ^- 偏振的光,但这两个跃迁的几率不同,相差三倍。在第一个超荧光脉冲结束的时候, $6s_{1/2}$ ($m_j = \frac{1}{2}$) 塞曼子能级粒子数反转多于 $6s_{1/2}$ ($m_j = -\frac{1}{2}$)。结果在四种可能的跃迁中,最快的超荧光跃迁是 $6s_{1/2}$ ($m_j = \frac{1}{2}$) \rightarrow $5p_{3/2}$ ($m_j = \frac{3}{2}$)。它是 σ^+ 偏振。

6. 前向波和后向波

所有的超荧光的实验表明,在观察到前向波的同时,都观察到了后向波。Ehrlich 等^[18]在 CH_3F 超荧光实验中观察到随着 CH_3F 压强 p 的变化,前向波和后向波峰值强度的比值 γ 发生很大的变化。实验结果如图7所示。图7显示出 $p = 0.2\text{Torr}$ 是一个转折点。 $p < 0.2\text{Torr}$ 是 Dicke 超荧光范围。 $p > 0.2\text{Torr}$ 则是扫描激发(swept-excitation)范围。Rosenberger 等^[19]推导出出现扫描增益(swept-gain)超荧光的判据是 $T_2 \simeq 2L/c$,与实验数据符合很好。

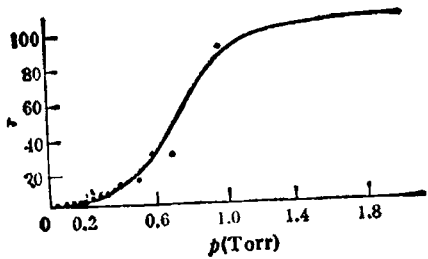


图7 前向波和后向波峰值强度比值 γ 随 CH_3F 压强 p 的变化

三、超荧光评述

为了解释超荧光现象,发展了半经典理论、平均场理论和量子理论。半经典理论虽然包含了传播效应,多模效应也容易包含在内,但由于其内在的局限性,不可能对超荧光这一量子行为进行透彻的讨论。平均场理论忽略了传播效应,而量子理论则只是重点地讨论了超荧光的初始阶段量子力学行为,把非线性方程线性化,所以都不全面。为了满意地解释超荧光现象,必须讨论初始量子力学行为和传播效应,但这会导致一个非线性方程组。解决问题的方法有三:(1)寻找这个非线性方程组的解析解;(2)对非线性方程组进行定性分析,得到一些定性结果,再配合计算机求解;(3)从某种

新的角度提出问题(从数学上讲,相当于寻找一非线性变换),使问题易于解决。这可类比于超导中的唯象理论和 BCS 理论。

理论上另一个难题是如何发展一种包括传播效应的量子理论。这个问题值得进一步的研究。

- [1] N. Skribanowitz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **30**(1973), 309.
- [2] R. H. Dicke, *Phys. Rev.*, **93**(1954), 99.
- [3] H. M. Gibbs et al., *Phys. Rev. Lett.*, **39**(1977), 547.
- [4] R. Florian et al., *Phys. Rev. A*, **29**(1984), 2709.
- [5] J. H. Eberly et al., *Phys. Rev. A*, **3**(1971), 1735.
- [6] R. Bonifacio et al., *Phys. Rev. A*, **11**(1975), 1507.
- [7] J. C. MacGillivray et al., *Phys. Rev. A*, **14** (1976), 1169.
- [8] R. Glauber et al., *Phys. Lett. A*, **68**(1978), 29.
- [9] D. Polder et al., *Phys. Rev. A*, **69** (1979), 1192.
- [10] M. S. Feld, in *Frontiers in Laser Spectroscopy*, eds M. S. Feld et al., North-Holland, (1975), 203.
- [11] R. Saunderson et al., *J. Phys. A*, **9** (1976), 1725.
- [12] R. Bonifacio et al., *Opt. Commun.*, **31**(1979), 377.
- [13] M. Gross et al., *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 1035.
- [14] L. Mander et al., *Coherence and Quantum Optics IV*, Plenum, New York, (1978).
- [15] Q. H. F. Vreken et al., In Ref. 14, p. 543.
- [16] Q. H. F. Vreken et al., *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 764.
- [17] A. Crubellier et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1237.
- [18] J. J. Ehrlich et al., In Ref. 14, p. 923.
- [19] A. T. Rosenberger et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **68**(1978), 700.

(上接第423页)

子在水中构象的变化,并得到与核磁共振实验相同的结论。超分子模型的量子力学计算能够获得生物分子和药物分子在生物相中的构象和最有利的水合位置以及溶剂对分子构象的影响。

生物凝聚态的磁性、压电性、半导体性、酶的高效催化、专一性、……等都是正在应用量子力学开展研究工作的领域。量子生物物理学是一门交叉学科,虽然它还刚刚起步,但是前景是广阔的。它将对生命科学的研究起着极为重要的作用。

- [1] Schrödinger, *What is Life?* Cambridge Univ. Press, London and New York, (1945).
- [2] 林克椿, *物理*, **11**(1982), 108.
- [3] 严国光, *物理*, **11**(1982), 65.
- [4] M. Kertosz, *Phys. Rev.*, **18**(1978), 5649.
- [5] B. Pullman and A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, New York, (1963).
- [6] 永田毅义著,陶宗晋、江寿平译,量子生物学入门,上海科学技术出版社,(1977).
- [7] M. H. Redi et al., *Biophys. J.*, **35** (1981), 471.
- [8] A. S. Davydov, *Int. J. Quantum Chem.*, **16**(1979), 5.
- [9] I. Weinryb 等著,程极济译,蛋白质及核酸的激发态与能量转移译文集,科学出版社,(1981).
- [10] B. Pullman, *Intermolecular Interactions from Diatomic to Biopolymers*, (1978).
- [11] I. Fischer-Hjalmars, *Quart. Rev. Biophys.*, **1** (1969), 311.