

# 超快速过程测量的频域技术<sup>1)</sup>

费浩生

(吉林大学物理系)

本文根据激光感应光栅原理讨论了用于超快速过程测量的频域技术,证明它与时域技术是等价的。文中介绍了该技术的原理,线型的拟合及弛豫时间的获得,并给出了若干典型的实验及结果。

超快速过程的测量对了解物理、化学和生物学体系中原子和分子激发态动力学过程是十分重要的,因而受到人们的重视。这种超快速过程的测量通常都是在时域范围进行的,它需要利用超短脉冲对物质进行激发,再利用与前者在时间上延迟的探测光进行检测,从检测信号与延迟时间关系可以得到激发态的弛豫时间。这种方法需要昂贵的超短脉冲激光系统,且其测量精度受激发的激光脉冲宽度限制。

近几年来,随着人们对激光感应光栅的深入了解,发展了一种测量超快速过程的频域技术<sup>[1]</sup>。两束频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  的激光以某一交角激发被研究的物质,则在该物质中形成一移动光栅,这种移动光栅的特征与物质中原子、分子的激发状态相对应。若用另一束激光作为探测光,由于被研究物质的三阶非线性光学效应,将得到一衍射波,探测衍射波的强度与两激发激光束的频率差  $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$  的关系,利用时域和频域的傅里叶变换以及实验曲线的拟合技术,就可以求出被研究样品的超快速弛豫时间。与时域方法比较,频域技术最大的特点是实验所需的激光器不需要昂贵的超短脉冲激光系统,这大大地简化了实验设备,而且测量精度也不受激光脉宽的限制,甚至只需用通常的诸如 Q 开关 YAG 激光的谐波泵浦染料可调谐激光器就可以研究原子、分子中的 fs 量级的超快速弛豫过程。

我们对这种测量超快速过程的频域技术进行了较系统的实验研究,获得了若干有意义的结果。

## 一、调制光栅的形成

如图 1 所示,设频率为  $\omega$ , 光强为  $I_A$  和  $I_B$  的两泵浦光束 A, B 在空间以  $\theta$  角相交,则将在空间形成一强度调制(干涉条纹)。图 1 中  $k_A$  和  $k_B$  分别为光束 A, B 的波矢,则合成波矢为

$$q = k_A + k_B. \quad (1)$$

干涉条纹的周期  $\Lambda$  为

$$\Lambda = 2\pi/q, \quad q = |q|,$$

$$\Lambda = \lambda_p/2 \sin(\theta/2), \quad (2)$$

(2)式中  $\lambda_p$  为泵浦光波长。当  $\theta \ll 1$  时,

$$\Lambda \approx \lambda_p/\theta. \quad (3)$$

设入射光场为

$$E(r, t) = \frac{A}{2} e^{i(k \cdot r - \omega t)} + c.c.. \quad (4)$$

在干涉区,光场振幅分布为

$$A = A_a e^{ik_x x} + A_b e^{-ik_x x}, \quad (5)$$

则空间光强分布

$$\begin{aligned} I &= \frac{n}{2} \epsilon_0 c (A \cdot A^*) = \frac{n}{2} \epsilon_0 c (|A_a|^2 \\ &+ 2A_a \cdot A_b \cos 2k_x x + |A_b|^2) \\ &= I_A + I_B + 2\Delta I \cos 2k_x x, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Delta I = \frac{n}{2} \epsilon_0 c A_a \cdot A_b^*, \quad (7)$$

式中  $n$  为介质的折射率,  $\Delta I$  为空间调制光强。

1) 国家自然科学基金资助项目。

本文是根据作者在全国第九届全国激光学术会议(1988年7月,哈尔滨)上的特邀报告修改而成。

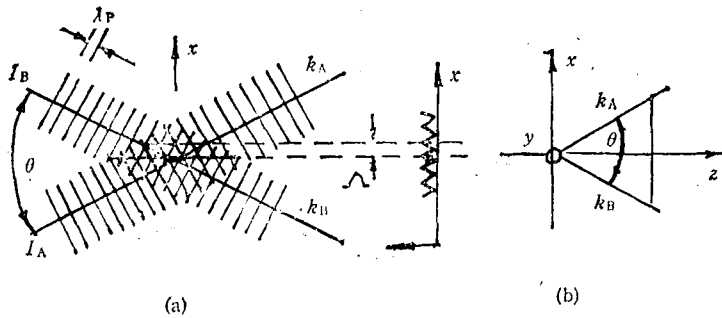


图1 光强为  $I_A, I_B$  和波矢为  $k_A, k_B$  的两束激光形成的光栅

考虑到介质的各向异性,引入一干涉张量  $\Delta M$

$$\Delta M_{ij} = \frac{n}{2} \epsilon_0 c A_{ai} A_{bj}, \quad (8)$$

则空间调制光强  $\Delta I$  为干涉张量的阵迹,即

$$\Delta I = \text{tr}\{\Delta M\}. \quad (9)$$

现在考虑在泵浦光束干涉区中介质被激发的情形. 介质在调制光强作用下将被激发而引起介质的激发调制. 例如由于介质吸收, 调制光强引起介质布居数的调制而形成粒子数光栅, 或使介质引起温度的空间调制而形成折射率光栅. 介质分子取向在调制光强作用下形成取向光栅等. 介质的调制与调制张量  $\Delta M$  的关系可表示为

$$\Delta \chi_{ijkl} = g_{ijkl} \Delta M_{kl}, \quad (10)$$

式中  $\Delta \chi_{ijkl}$  为介质在空间的调制张量,  $g_{ijkl}$  为耦合系数, 它与材料特性有关, 按张量一般规则式, 脚标重叠表示求和.

介质被调制光强激发, 将在空间形成各类激发调制, 即物质光栅. 这光栅可以用另一束光进行探测. 探测光(衍射光)强度和频率特性将反映介质的特性, 例如, 我们可以利用探测光与泵浦光在时间上相对延迟, 可以在时域范围研究介质的时间特性, 也可以用探测光与泵浦光频率关系在频域范围研究介质的时间响应特性.

设图1中两束入射光的频率不同, 即  $\omega_1 \neq \omega_2$ , 与(4)式一样, 入射光强为

$$E_j = \frac{A_j}{2} e^{i(k_j \cdot r - \omega_j t)} + c \cdot c., \quad (11)$$

则它们在空间叠加所产生的调制光强为

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{Z} \overline{(E_1 + E_2)^2} \\ &= \frac{1}{2Z} [(A_1)^2 + (A_2)^2 \\ &\quad + A_1 A_2^* e^{i(k_2 - k_1) \cdot r - (\omega_2 - \omega_1)t} \\ &= \frac{1}{2Z} [I_1 + I_2 \\ &\quad + \Delta I e^{i(q \cdot r - \Omega t)} + c \cdot c., \end{aligned} \quad (12)$$

式中  $Z$  表示材料的波阻抗, 括号

上横线表示时间平均, 而且

$$q = k_2 - k_1, \quad (13)$$

$$\Omega = \omega_2 - \omega_1.$$

(12)式中第三项为两束入射光频率不相同时所形成的光强调制项, 显然该调制光强也将使介质激发, 从而使介质产生调制, 即

$$\Delta \epsilon \propto \chi^{(3)} A_1 A_2^* e^{i(q \cdot r - \Omega t)}, \quad (14)$$

式中  $\Delta \epsilon$  为介质的介电常数的调制项. 由上式可以看到, 上述调制项是一行波调制, 行波频率为  $\Omega$ , 波矢为  $q$ , 这类似于一行波光栅. 如果有另一探测光  $\omega_3$  按布喇格条件入射到被调制的介质,  $\omega_3$  将产生衍射, 衍射光的频率为

$$\omega_4 = \omega_3 \pm m\Omega, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

如图2所示, 上述调制光栅称作运动光栅, 其运动速度为

$$|v| = \frac{\Omega}{|q|}. \quad (16)$$

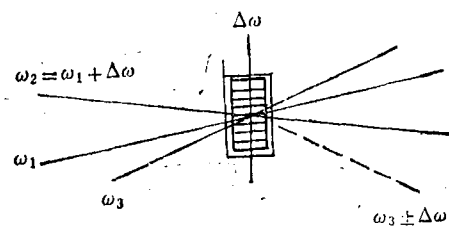


图2 运动光栅

下面我们来考察上述运动光栅与介质的时间响应关系. 由(16)式可以知道, 光栅运动速度将与两干涉光束频率差  $\Omega$  有关. 当它们频率相等时, 相当于形成一静止光栅, 可以有足够时间引起介质的激发, 此时衍射信号最强; 当它们

的光频差增大时,运动光栅运动速度增大,如果此时介质的响应不再能与光栅运动速度相匹配,则介质的调制光栅将模糊,衍射强度将下降.我们可以得到衍射强度  $S(\omega)$  与  $\omega$  间的关系,并通过图形的拟合求出介质的快速响应时间.

设介质的时间响应函数为  $h(t)$ ,激光激发强度为  $I(t)$ ,则实验系统的时间响应  $O(t)$  应为  $h(t)$  和  $I(t)$  的卷积,即

$$O(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t')I(t-t')dt', \quad (17)$$

其中

$$I(t) \propto \exp(i\Delta\omega t), \quad (18)$$

将(18)式代入(17)式得

$$O(t) \propto \exp(i\Delta\omega t)S(\Delta\omega), \quad (19)$$

$$S(\Delta\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t')\exp(-i\Delta\omega t')dt', \quad (20)$$

(19)式中  $S(\Delta\omega)$  为材料对运动光栅的频率响应函数,光栅的衍射效率显然正比于  $S(\Delta\omega)$ ,即

$$\eta \propto S(\Delta\omega). \quad (21)$$

只要知道被研究介质的频率响应函数形式,通过实验求得衍射效率  $\eta \propto \Delta\omega$  的关系,再通过实验曲线的拟合,即可求出介质的响应时间.

## 二、典型实验举例

图3是用于频域技术的典型实验装置,它类似于通常四波混频装置,一电光Q开关YAG激光的二次谐波由分束器  $S_1$  分成两束,并分

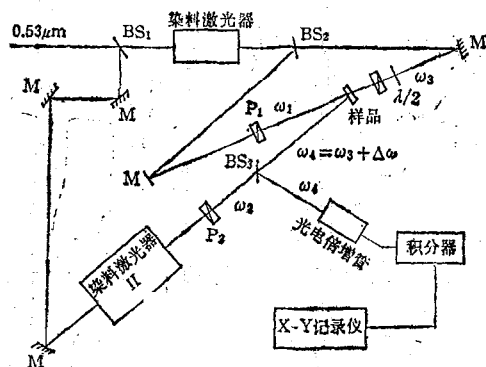


图3 激光感应运动光栅实验装置

别泵浦两台染料激光器.染料激光I的激光被

分成相向传播的两束激光,其频率  $\omega_1 = \omega_2$ ,染料激光II的输出频率为  $\omega_2$ ,它与光束  $\omega_1$  成约  $2^\circ$  夹角,调谐  $\omega_2$ ,通过分束器  $BS_3$  取出衍射波,可以得到衍射强度  $I(\Delta\omega) \propto \Delta\omega$  的曲线.若知道介质频率响应函数,即可通过对实验曲线的拟合得到介质的时间响应参数.

利用上述技术我们对苯  $\sim 992 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼振动模的横向弛豫时间进行了测量,得到了满意的结果.

在文献[2]中,讨论了拉曼增强非简并四波混频技术:当光束1和2的频率差  $\Delta\omega$  接近苯的拉曼模频率时,将使介质中形成的运动光栅衍射效率增强,根据 M.D.Levenson 和 J.J.Sonny<sup>[3]</sup> 的理论,此时拉曼增强的衍射强度为

$$I(\Delta\omega) = \frac{C}{(Q^2 - \Delta\omega^2)^2 + i\Gamma^2\Delta\omega^2}, \quad (22)$$

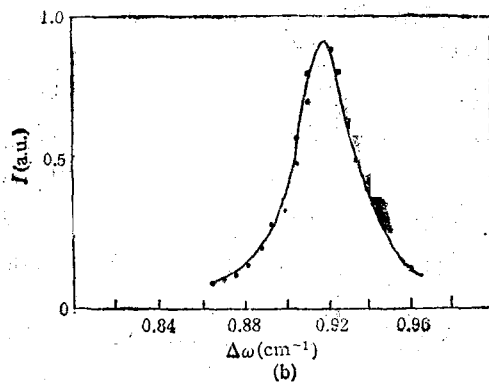
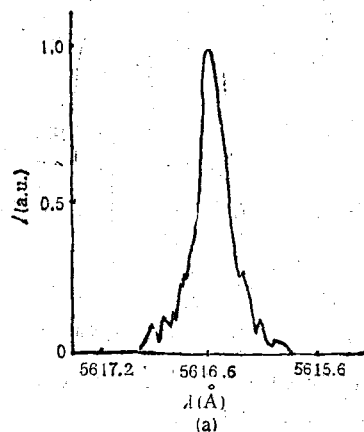


图4

(a) 苯中消背景的衍射强度与光栅运动频率关系;  
(b) 实验曲线拟合

(下转第94页)