

皮秒光谱技术

刘天夫

(中国科学院长春物理研究所)

本文介绍了皮秒(10^{-12} s)光脉冲宽度的测量方法及皮秒领域内瞬态光谱的测量技术。

皮秒即是 10^{-12} s(通常也称ps,或微微秒)。真空中光的传播速度接近 3×10^{10} cm/s,所以在一个皮秒的时间里,光也只能行进0.3mm的距离,可以想像出皮秒时间是多么短暂。

激光问世后五年即1965年,便首次出现了皮秒脉冲激光器^[1]。自那以后,有关超短脉冲激光器的研究发展得很快,不仅输出脉冲宽度愈做愈窄,而且激光器的波长范围也有所扩展。因此,用它做激发光源,研究皮秒时间领域的各种有关超高速现象的皮秒光谱技术,也得到了迅速的发展。

近年来,随着锁模技术的完善和光脉冲压缩技术的发展,1987年人类第一次在实验室产生出6fs(通常也称毫微微秒,即 10^{-15} s)的最短人造光脉冲^[2]。我们知道,时间是自然界中最基本的物理量之一,皮秒乃至飞秒量级的超快速现象,在自然界中也普遍存在。例如,物质中的电子极化时间是 10^{-16} s,原子振动时间是 10^{-14} — 10^{-13} s,电子-声子散射时间是 10^{-13} — 10^{-11} s,有机大分子定向旋转时间是 10^{-13} — 10^{-12} s。由于电子能级跃迁产生的各种弛豫现象,例如发光现象,振动能级的改变或光化学变化等现象,也是在 10^{-12} — 10^{-9} s时间范围内的瞬态变化过程。以上列举的这些现象大都是皮秒光谱领域中的研究对象。

随着稳定实用的皮秒及飞秒超短脉冲激光器的商品化,利用超短脉冲激光技术,在皮秒时间领域内,以捕捉、释译各种瞬态相关信息为主要研究手段的皮秒光谱技术,愈来愈受到国内外有关研究人员的高度重视。

一、皮秒光脉冲的测量方法

如前所述,在对超快过程的研究中,对弛豫时间、荧光寿命等测量工作十分重要。以往由于受到电子学仪器带宽响应范围的限制,只能测到纳秒(10^{-9} s)量级的范围。而在皮秒光谱技术中,需要解决皮秒乃至飞秒量级的超短光脉冲的测量问题。目前它所采用的方法,主要可以归纳为四种^[3]。

1. 直接测量法

由于受到光电转换器件响应速度的限制,直接用于观测皮秒脉冲的仪器目前主要有两种。一种是美国泰克公司(Tektronix)生产的宽带采样示波器(如7904型),它的最高时间分辨率为50ps,配合上升时间为30ps的快速光电二极管,可以直接测量50ps以上的光脉冲形状。

另一种是条纹相机,它的最高时间分辨率是2ps左右。条纹相机主要由三个部分组成:(1)条纹管,(2)SIT摄象机,(3)控制、监视及输出打印系统。其中条纹管是整机的核心,它决定了条纹相机的时间分辨率和测量灵敏度。条纹管的构造如图1所示。了解了它的工作过程,就不难掌握条纹相机的工作原理。

首先,把要测量的光脉冲信号在条纹相机的入射狭缝位置上聚焦成象,被测信号的光子依照时间顺序先后打在条纹管的光电面(a)上,并相应地出射二次电子。当使它通过和信号同步的超快速扫描偏转电场之后,在荧光面

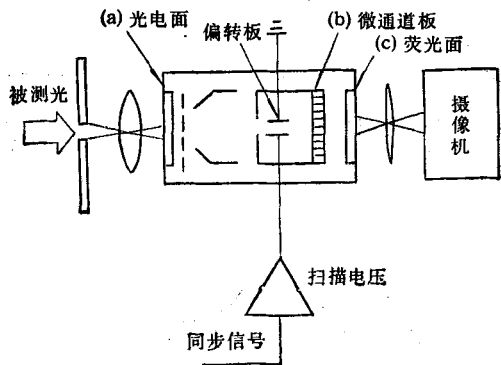


图1 条纹相机原理图

(c) 上可以观察到与被测光脉冲宽度相关的条纹像。也就是说，被测脉冲光信号通过偏转电场的时间差，变成了在荧光面上的位置差而被记录下来。图中(b)是微通道板(亦称MCP)，它的作用是放大二次电子，使条纹象更清晰。我们通过观测荧光面上条纹像的宽度，可以测出光脉冲的宽度。条纹相机的时间分辨率取决于偏转板扫描电压的速度，目前市场出售的商品条纹相机，最快可以观测2ps的光脉冲。

2. 非线性相关法

非线性相关法是利用某些晶体材料的非线性光学特性，测量光脉冲波形的一种方法。一般说来，它不能直接观测被测光脉冲波形，而是通过光强等相关量，间接地计算出被测光脉冲的宽度。它的最高时间分辨率能够达到飞秒(10^{-15} s)量级^[4]。在非线性相关法中，最普遍的

是通过测量二次自相关量 $G_2(\tau)$

$$G_2(\tau) = \frac{\int I(t)I(t-\tau) dt}{\int I^2(t) dt}$$

[式中 $I(t)$ 是被测波形]，间接地计算出被测脉冲的宽度。这种方法也叫二次自相关法，它包括双光子荧光法和二次谐波法。图2示出了二次自相关法的两种原理图。

(1) 双光子荧光法

双光子荧光法亦称 TPF 法，它是利用荧光溶液的非线性特性来测量二次自相关波形。图2(a)示出了双光子荧光法的测量原理图。被测光经50%分束镜 M_1 分为两束，经反射镜 M_2 和 M_3 等距离反射后，使这两束光在装有荧光染料的透明样品盒中相遇。在两个光脉冲相遇的地方，光强度最大。由于双光子荧光强度与两束被测光的强度的平方成比例，因此在被测光脉冲重叠的地方荧光强度最大。用照相机从侧面拍出染料的荧光图象，用测微光度计分析就可以得出被测光脉冲的宽度。

双光子荧光法可以测量单次光脉冲信号的宽度，这是它的特点。但是这种方法的灵敏度较低。

(2) 二次谐波法

二次谐波法亦称 SHG 法，它是通过测量信号二次谐波 $G_2(\tau)$ 的宽度，间接地计算出被测波形 $I(t)$ 的脉宽。

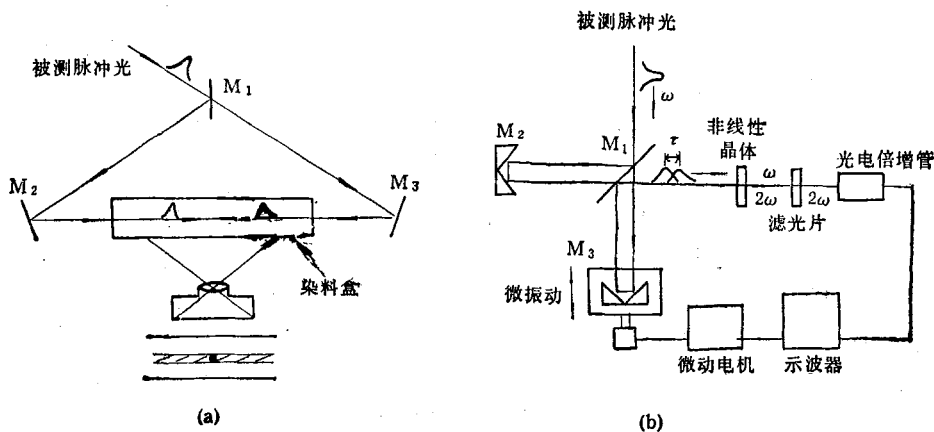


图2 二次自相关法原理图

(a) 双光子荧光法 (TPF); (b) 二次谐波法 (SHG)

通常 SHG 法在技术上可以分为有背景信号和无背景信号两种方案。一般来说,前者方法简便可靠。图 2(b) 给出了 SHG 自相关法测量原理图。由图可以看出,它的结构与米切尔森干涉仪的光路相似。选择适当的光程差可以提高相关效果,在 SHG 法中干涉计两光路的光程差 τ , 是通过反射镜 M_3 的微振动来实现的。图 2(b) 中,反射镜 M_2 固定,反射镜 M_3 是利用振动频率为 10Hz, 振幅为 0.5mm 的微动电机来带动的。被测光由 50% 分束镜 M_1 分成两束,经反射镜 M_2 、 M_3 反射后重新会合成一束光,经透镜聚焦后照射非线性晶体(如 ADP、KDP 等),适当调正光路使它满足相位匹配条件,产生二次谐波。通过示波器或记录仪观测二次谐波的宽度,即可计算出被测光脉冲的宽度。

SHG 法能够测量从可见到红外波段的超短脉冲光。一般地说,非线性晶体取得薄一些,可以提高时间分辨率。例如,用 0.5mm 厚的 ADP 晶体观测 600nm 光脉冲时,可以分辨 0.1 ps。SHG 法最高时间分辨率为 10^{-15} s^[5]。与 TPF 法不同,这种方法只能测量周期信号。

3. 光克尔快门法

它是利用光克尔器件组成超高速光学快门,与光学延迟装置相配合的一种超快速测量方法。

由于光克尔介质具有很强的三阶非线性特性,它的折射率变化与光电场的平方成比例,弛豫时间也非常短(例如 CS_2 的弛豫时间 $\tau = 2.1$ ps)。因此,利用超短脉冲光调制光克尔器件,能够得到超快速开关的光学快门的效果。如果

把它和光延迟装置配合使用并通过周期采样,则可以对皮秒量级的荧光寿命或光谱进行测量。

图 3 示出了它的原理方框图。 P_1 和 P_2 组成正交偏振系统,使被测光信号在“开门”之前透过率为零。 G 为选通开门脉冲光,如图中所示,它与信号光成 45° 倾角。当门开启时,被测信号光变成了椭圆偏振光,使它的一部分透过检光片 P_2 做为接收信号,由光电接收系统接收。整个测量系统的时间分辨率,由光克尔介质的参数特性以及开门脉冲光的脉宽、波长及强度等特性决定。另外,由于光克尔门的信号透过率一般只能达到 20% 左右,因此这种方法的测量灵敏度较低。

4. 线性法

线性法包括光谱分析法和线性相关法两种测量超短光脉冲的方法。

光谱分析法是利用高分辨率的单色仪或者利用法布里-伯罗干涉仪,测量被测光的光频强度分布 Δf (亦简称带宽),按照公式

$$\Delta t = \frac{\alpha}{\Delta f}$$

计算出被测光脉冲宽度的下限值 Δt , 式中 Δf 为被测光脉冲的光频带宽, α 为 0.1—1 的系数。系数 α 的确定可以依照测得的光谱分布的形状,查表取相应的值^[6]。

线性相关法是利用米切尔森干涉仪测出被测信号的自相关时间 $\Delta \tau$, 同样通过查表计算出它的脉冲宽度的下限值^[6]。

尽管线性法不能得到被测光脉冲的实际宽度,但是通过对它的光谱分布或相关时间的测

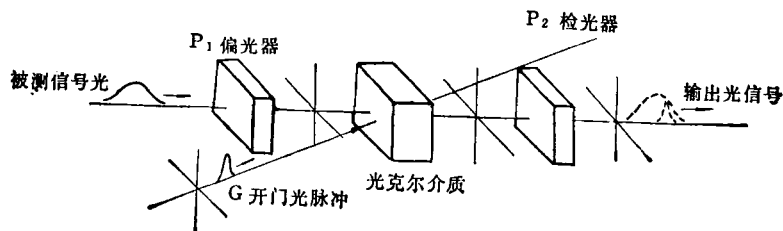


图 3 光克尔快门法原理图

量,可以推算出它的脉冲宽度的可能下限值 Δt 。因此,作为验证其它测量方法的辅助手段,线性法十分有用。

二、皮秒分时光谱的测量方法

皮秒分时光谱是反应时间分辨率为皮秒量级的不同时刻各种现象的瞬态变化过程的光谱。对皮秒分时光谱的测量,目前主要采用光克尔快门及光学延迟装置来实现。光学延迟原理是通过改变光脉冲的相对行进距离,达到时间上相对延迟的目的。由于在 1ps 时间里,光大约行进 0.3mm 的距离,因此延迟装置的光程差,一般在 0.3—100mm 范围内变化。下面介绍皮秒分时光谱的三种主要测量方法。

1. 皮秒分时吸收光谱的测量方法

当观测由于脉冲激光的作用引起的感应的瞬态吸收或反射率的超快时间的变化现象时,需要做皮秒分时吸收光谱的测量。图 4 示出了它的常用两种测量原理图。图 4 (a) 是双光束可变延时吸收光谱测量系统的原理图。由分束镜 M 把主光源分成两束光,较强的一束作为泵浦光激发样品,较弱的一束经延时后作为探测光照射样品。如图 4 (a) 所示,按照实验需要,移动光学延迟装置 1 的距离,用来改变探测光与泵浦光的相对延迟时间。通过单色仪及光电

接收系统,测量样品的透过或反射光强,从而得到样品的分时吸收光谱特性。

图 4 (b) 示出了另外一种常用的方法即使用了阶梯形固定延时器。它是由几块适当厚度(光通过它的时间为若干皮秒)的光学玻璃板,按阶梯形依次错开排列而成。由分束镜 M_1 把主光源分成两束光,其中一束作为泵浦光;另外一束经平行光散射器 M_3 后,变成均匀的平行光序列,并全部通过阶梯形延时器,聚焦后作为探测光照射样品。通过反射镜 M_2 ,适当调整泵浦光到样品的光程距离,可以得到样品的皮秒量级阶梯时间间隔的吸收光谱特性。

2. 皮秒分时光谱的测量方法

实验中,有时需要观测停止对样品激发后,不同瞬间的样品发光光谱变化情况(如能量传递过程等研究),这时需要做分时发光光谱的测量。

图 5 示出了这种测量装置的原理图。由分束镜 M 将主光源分成两束光,较强的一束通过波长改变装置后为泵浦光,以适当的角度照射样品并使样品发光最强。如图 5 所示,将样品光聚焦在光克尔快门以及单色仪入射狭缝的中心位置上,另外一束通过可变光学延时系统延时后作为开门脉冲光,与样品的信号光成 45° 倾角照射光克尔快门。克尔介质采用 CS_2 ,门的开启时间主要取决于门脉冲光的宽度。门的信号光透过率与开门脉冲光的波长及强度有关,一般在 20% 左右。因此,由单色仪输出的光信号很弱,在处理信号之前,需要进行放大或采用高灵敏度的电视摄像机接收信号。接收系统具体方式的确定,主要根据实验室技术条件以及设备情况决定。简单的办法是把放大后的模拟量直接由 X-Y 记录仪打印输出,但这样做实际上会遇到许多麻烦。另一种办法是把模拟信号数字化处理(A/D 变换)后,通过微机控制、处理运算,并把结果经 D/A 变换后输出打印。图 5 示出的系统原理图是参照东京大学物性研究所采用的测量皮秒分时光谱的装置图^[7]。

3. 光混频法

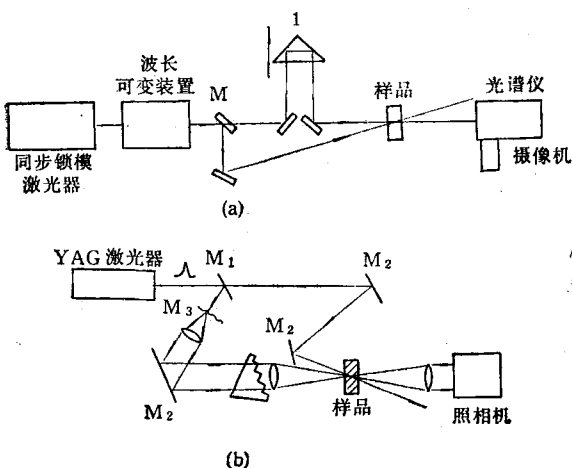


图 4 皮秒分时吸收光谱测量原理图

(a) 可变延时; (b) 固定延时。

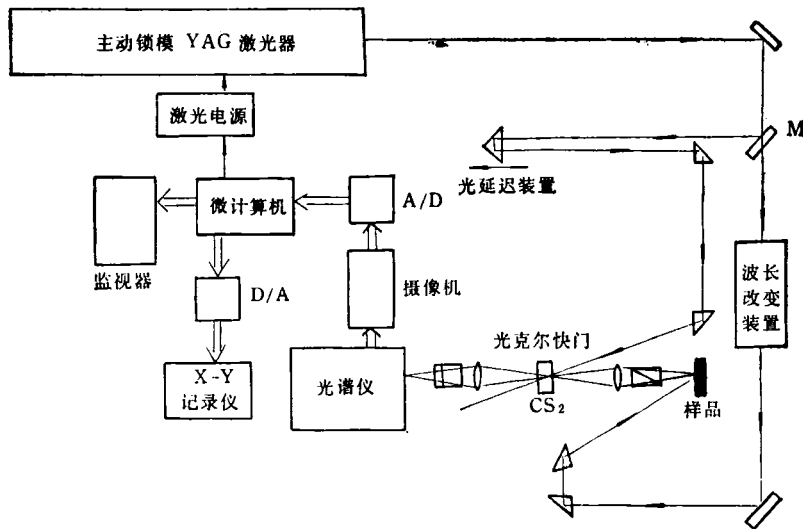


图5 皮秒分时光谱测量原理图

前面介绍了用光克尔快门与光学延迟装置相配合的皮秒分时光谱的测量方法。由于受到光克尔介质及系统性能的限制，它的最高时间分辨率在皮秒以上。更快时间(亚皮秒)变化的分时光谱测量,是采用光混频的方法。

所谓光混频法,同电子学中利用晶体管非线性的混频原理相似,将被测的荧光与激发样品的脉冲光,经透镜聚焦后,一同照射到具有非线性光学效应的晶体上,使两束脉冲光混合并产生新的和频光信号。通过测量产生的和频光强度与频率间的关系,可以得到样品某一延迟时刻的光谱特性^[8]。

图6示出了光混频法的测量原理图。主光源是 Ar⁺ 同步泵浦染料激光器,由它产生的 2ps 脉冲光,经分束镜 M₂ 分出一束光激发样品,样品发出的荧光透过 M₂ 经反射镜 M₃ 加到 LiIO₃ 晶体上。由主光源经分束镜 M₂ 分出的另外一束光,通过光学延迟装置适当延时后,亦经反射镜 M₃ 加到 LiIO₃ 晶体上。适当地改变晶体的角度或改变晶体的温度,使它产生和频光信号。这种方法的主要问题是,由于利用晶体的非线性光学效应,这样激发脉冲光必须具有较大的峰值功率,因此它的灵敏度、信噪比都较低。

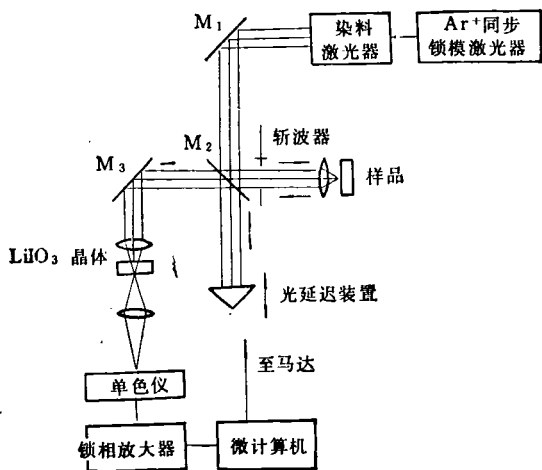


图6 光混频法分时光谱测量原理图

三、皮秒光谱技术的应用例

近年来,随着超短脉冲激光器的商品化,在许多领域对皮秒乃至飞秒量级的超快过程的研究十分活跃。除了物理学方面大量的应用例子之外,皮秒光谱技术在其它领域的应用也非常普遍。例如,在生物物理学中,许多生物现象的原初过程都是皮秒量级的瞬变现象。像叶绿素光合作用的初始过程^[9],绿叶内的能量转移过程^[10],动物的视觉神经传递过程^[11]等研究都需要采用皮秒光谱技术。在生命科学方面,通过测量癌细胞与正常细胞的荧光寿命及光谱特

性,可以做为早期癌症诊断的重要依据,并且利用皮秒光谱技术测得了癌细胞的荧光寿命小于150ps^[12]。在超短脉冲激光技术中,利用SHG相关法测量飞秒脉冲激光器的输出脉宽,并且已有商品化的SHG自相关器出售。在光通讯中,利用皮秒光谱技术测量超短脉冲光在光纤中的传输特性^[13],以及非线性光学材料、光双稳器件的开关时间特性等方面^[14]的应用也很多。

本文得到范希武先生的有益帮助,在此表示感谢。

- [1] H. W. Mocker, R. J. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, 7 (1965) 220.
 [2] R. L. Fork et al., *Opt. Lett.*, 12 (1987), 487.

- [3] 小林哲郎,末田正,张吉夫,森本郎裕,土屋裕,应用物理, No. 49(1980), 39.
 [4] R. C. Miller, *Phys. Lett. A*, 26 (1968), 177.
 [5] R. L. Fork and F. A. Beisser, *Appl. Opt.* 17(1978), 3534.
 [6] K. L. Sala et al., *IEEE J. Quantum Electron.* QE 16(1980), 990.
 [7] Y. Tanaka, T. Kushida, S. Shinoya, *Opt. Commun.*, 25 (1978), 273.
 [8] Beddard et al., *Chem. Phys.*, 61 (1981), 17.
 [9] M. Seibert et al., *J. Biochim. Biophys. Acta.*, 501 (1978), 246.
 [10] G. Profer, et al., *J. Biochim. Biophys. Acta.*, 501 (1978), 232.
 [11] Y. Shichida et al., *FEBS. Lett.*, 80(1977), 214.
 [12] 刘天夫,木下修一,榎田孝司,レーザー学会研究報告,RTM-86-22(1986),1.
 [13] 渡边纯二,刘天夫,榎田孝司,レーザー学会研究報告,RTM-86-9(1986),55.
 [14] S. S. Yao et al., *Appl. Phys. Lett.*, 46(1985), 801.

(上接第 356 页)

体的宏观特性也依赖于序参量的类型以及配对的类型。例如, s 配对的材料其行为不同于 p 或 d 配对的材料。如果高温超导体中是 s 配对,序参量将是一个复标量函数,那么高温超导电性的宏观理论,甚至考虑到涨落,可以认为已经确立了^[2]。Little 提到了几种确定配对性质的方法^[3];其它方法包括研究 T_c 附近的涨落效应,特别是测量比热的涨落部分。根据参考文献 [6],这类测量到目前为止与 s 配对相矛盾。然而对这些结果还有其它的解释,这些解释仍保留 s 配对,但是要考虑到在晶体结构中孪晶的存在^[7]。对超导态热电势的观察也能澄清对的特性^[8]。

我倾向于认为,即使已知的高温超导体不能由最简单的模型来描述,它们还可以类似于

传统超导体。这样就没有理由认为,仅仅金属氧化物才可能是高温超导体。尤其是,我认为对费米液体发生超导转变的临界温度 T_c 没有一个一般的限制^[4]。现已发现了几种 T_c 。在 30—125 K 的超导体系,这还不包括那些不稳定的以及不能重复的、具有明显更高 T_c 值的材料。这表明,对 T_c 的一般限制非但未知,而且不存在,至少对 $T_c \sim 100\text{K}$ 、甚至 $T_c \leq 300-400\text{K}$ 是这样。因此,我们可以下结论认为完全有理由寻找新型的高温超导体。正如我过去所说的^[4],我认为最佳候选者是有有机超导体以及无机的层状化合物,特别是那些夹层的化合物。(参考文献略)

(张宏根据 Physics Today 1989 年
第 3 期第 9—11 页编译)

1990 年第 7 期《物理》内容预告

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超导单晶的研究进展(赵忠贤);原子的激光冷却与捕陷(上)(王义遒);X 射线激光理论研究进展(冯贤平等);光学系统中彩色成像性能的研究(周武元);时间的方向(Stephen W. Hawking);磁敏传感器(黄得兴);新型非晶态激光工作物质(刘言滨等);金属和金刚石粘接技术(林增栋);超导薄膜的光

辐射退火(景俊海等);获得物频谱的三种系统(钟锡华);霍耳测量的新补偿法(傅云翎);氧化物超导材料上电极的两种方法(李全禄);秒的定义及其演变(王楣);一位自强不息的当代法国物理学家——莫·弗朗松教授(周衍勉等);应当注意暗场法和相衬法的适用条件(彭芳麟);基本物理常数(E. R. Cohen et al.)。