

四波混频光谱术¹⁾

叶佩弦 付盘铭 俞祖和 米辛

张瑞华 姜谦 周海天 吕兴民

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文介绍我们用四波混频研究光与物质相互作用方面取得的新进展。其中包括拉曼增强非简并四波混频, 用时间延迟方法区分分子取向栅及热栅, 多能级吸收带的非相干光时间延迟四波混频, 激光感生螺旋结构及用时间分辨简并四波混频研究原子的碰撞线宽变窄效应。

自从激光发明以后, 光与物质的强相互作用便引起人们广泛的注意。历史上获得的第一个非线性光学效应是光的二次谐波的发生。Franken 等人将波长为 6943 Å 的红宝石激光输入射到石英晶体中, 并得到频率为人射光二倍的紫外光。在强光作用下, 非线性介质的极化率可写成

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)}: EE + \chi^{(3)}: EEE + \dots, \quad (1)$$

第一项定义通常的线性极化率; 第二项为二阶效应, 二次谐波即来源于此项的贡献。为了在介质中感生出非线性响应, 光场强度需要达到 1kV/cm。这就是为什么只有在激光出现以后, 非线性光学才能开始发展, 并成为现代物理学中一个极为重要的领域的原因。

四波混频为三阶非线性效应。考虑三束频率为 ω_1, ω_2 及 ω_3 的人射光与非线性介质作用。其中第 1, 2 两束光之间有一个小夹角, 而第 3 束光基本上沿第 1 束光的反向前进。由于介质的非线性效应, 三束入射光在介质中感生出对应于(1)式中第三项的三阶非线性极化, 并产生基本上沿第 2 束光反向前进的混频信号。四波混频为一参量过程, 混频信号的波矢与频率 (\mathbf{k}_4, ω_4) 与人射光的波矢与频率 (\mathbf{k}_i, ω_i) 之间需满足动量守恒条件: $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$; 及能量守恒条件: $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ 。最常见的四波混频包括(1)简并四波混频: $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3, \omega_4 = \omega_1$; (2) 非简并四波混频: $\omega_1 =$

$\omega_2 \approx \omega_3, \omega_4 = \omega_3$; (3) 近简并四波混频: $\omega_1 \approx \omega_2, \omega_4 = (\omega_1 - \omega_2) + \omega_3$ 。

四波混频的物理机制可简述如下: 考虑简并或非简并四波混频 ($\omega_1 = \omega_2$)。第 1, 2 两束光干涉的结果将在介质中感生出实时空间光栅。依据光与介质相互作用的不同机制, 此空间栅可以是分子取向有序排列的分子取向栅, 也可以是由温度变化引起的热栅, 也可以是由能级跃迁产生的布居栅。而混频信号是第 3 束光被此实时空间光栅衍射的结果。本文主要介绍我们利用四波混频为手段, 在研究光与物质相互作用方面取得的一些新的进展。

一、拉曼增强非简并四波混频 (RENFWM)

本节考虑的是在具有拉曼共振模的介质中进行非简并四波混频。首先, 由于光学克尔效应, 第 1, 2 两束光将在介质中感生出分子取向栅。其次, 如果 $|\omega_1 - \omega_3|$ 等于介质拉曼振动模的共振频率, 则第 2, 3 两束光拍频的结果将激发介质的拉曼振动模, 而使混频信号产生共振增强。

实验是利用苯的 992 cm^{-1} 拉曼振动模做的。 ω_1 为 YAG 激光器的二次谐波输出 (5320 Å); ω_3 为染料激光输出, 其波长在 5616 Å 附

¹⁾ 本文介绍的工作获中国物理学会第二届饶毓泰物理奖

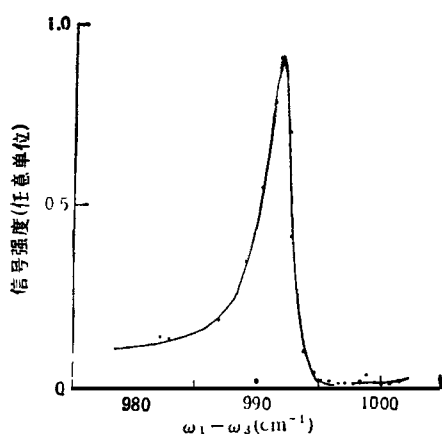


图 1

近。实验中我们测量了混频信号强度随 ω_3 的关系。图 1 为下面偏振配置的实验结果： $E^{(1)} // y, E^{(2)} // x, E^{(3)} // x, E^{(4)} // y$ 。当 $\omega_1 - \omega_3 \approx 992 \text{ cm}^{-1}$ 时，可以见到明显的共振增强效应。其次，混频信号频谱呈现非对称性。这是因为混频信号有两个来源，即由分子取向栅产生的非共振本底及拉曼共振项。RENFWM 频谱的非对称性来源于此两项之间的干涉。

拉曼增强非简并四波混频为相干拉曼光谱学的一种新方法。传统的相干拉曼光谱学主要包括 CARS 及 RIKES。CARS 的主要缺点是当拉曼频移很小时，信号的空间分辨率很差。也就是说信号与人射光的前进方向几乎重叠，因此很难将信号与人射光区分开来。RENFWM 的空间分辨率是由 1,2 两束光之间的夹角来决定（此夹角是任意可调的），即使在拉曼共振频率很小的情况下，RENFWM 的空间分辨率也不受影响。RIKES 由于信号与人射光在空间上完全重叠，因此需要很好的检偏手段来区分信号与人射光。同时必须保证光学元件不存在退偏现象，RENFWM 由于信号不与人射光重叠，因此没有上述问题。

二、用时间延迟方法区分分子取向栅及热栅

在拉曼增强非简并四波混频实验中，如果第 1,2 两束原光的偏振相同，而且介质对人射

光存在吸收，则 1,2 两束光干涉而产生的光强的空间变化将在介质中除了感生出分子取向栅外，还将因温度的空间变化而产生热栅。通常情况下，人们对热栅没有兴趣。我们首次提出用时间延迟方法消除叠加在分子取向栅上的热栅。其基本概念如下：如果 1,2 两束光的相对延迟远大于激光的相干时间 T_c ，则两束光的干涉条纹将以特征时间 T_c 随机飘移。我们知道，热栅的弛豫时间 T_r 约在 $10 \mu\text{s}$ 量级，而分子取向栅的弛豫时间 T_m 在微微秒量级。如果我们选择激光线宽使得 $T_r \gg T_c > T_m$ ，这时热栅由于反应时间太慢，积累效应将使热栅不复存在。而分子取向栅，由于其弛豫时间小于干涉条纹随机飘移的特征时间，因此将随着干涉条纹飘移。也就是说，时间延迟方法可以在保留分子取向栅的前提下消除热栅。

实验是在掺 DCM 染料的苯内做的。原光的相干时间约为 30 ps 。图 2(a), (b) 分别为原

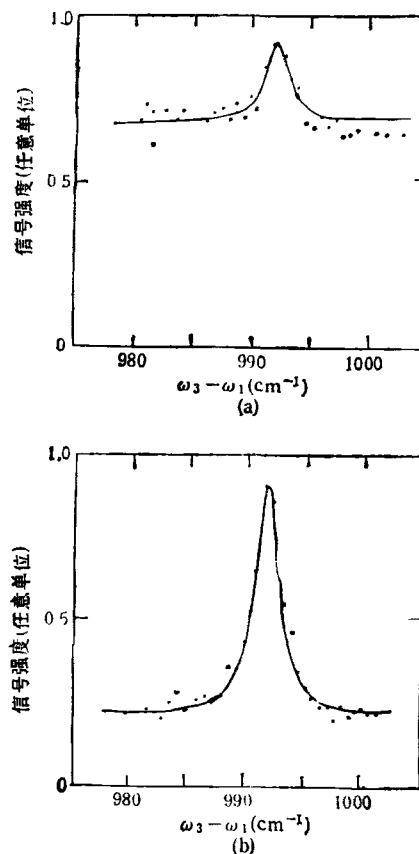


图 2

光相对延迟为 0ps 及 400ps 的拉曼增强非简并四波混频频谱。实验结果表明,当相对延迟增大时,由于热栅逐渐消失,使得 RENFWM 频谱的非共振本底亦减小;而当相对延迟大于 400ps 时,RENFWM 频谱基本保持不变。剩余的非共振本底来源于分子取向栅。

三、多能级吸收带的非相干光时间延迟四波混频

在下面的非简并四波混频实验中,第 1, 2 两束原光为来自同一光源的非相干光,第 3 束光为另一独立光源。我们测量混频信号强度随 1, 2 两原光相对延迟的关系。Morita 及 Yajima 曾证明对一个均匀增宽的二能级系统,如果原光的相干时间远小于物质的纵向弛豫时间 T_2 , 信号强度将以 $T_2/2$ 的时间衰变。因此,非相干光时间延迟四波混频可以用来研究物质的弛豫过程。与传统的时间分辨光谱学比较,此方法最大的好处是时间分辨率取决于原光的相干时间,而与其脉冲宽度无关。因此,可以用毫秒脉宽的非相干光研究亚微微秒的弛豫过程。这对研究物质的超快过程是一个重要的突破。

我们用非相干光时间延迟四波混频研究红宝石 T_2 吸收带的弛豫过程。原光来自 YAG 的二次谐波原染料激光器。染料激光器内不加任何调频元件,这样染料输出的线宽可以从 50 Å 到 120 Å。第 3 束光为氩离子激光输出。图 3 为温度为 80K(○) 及 300K(●) 时混频信号强

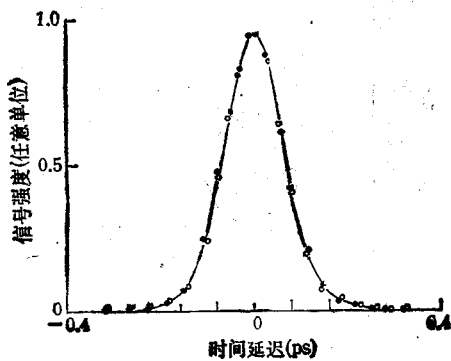


图 3

度随原光相对延迟的关系。根据二能级理论,我们得到的纵向弛豫时间为 0.08ps,并在 80K 至 300K 的大范围内与温度无关。我们知道一般固体的纵向弛豫时间与温度有极敏感的关系。因此我们怀疑由于红宝石的 T_2 吸收带是由多个振动能级组成的,在此情况下,通过非相干光时间延迟四波混频测得的,并不是反映物质的真正的纵向弛豫时间。

为了证实上述观点,我们发展了非相干光时间延迟四波混频的多能级理论。其结论可归纳如下:混频信号随时间延迟的变化主要取决于整个吸收带频谱,而不决定于个别振动能级的纵向弛豫时间,红宝石的 T_2 吸收带频谱在温度从 80K 至 300K 基本不变,因此混频信号随时延的变化与温度无关。换句话说,我们从实验中得到的并不是红宝石的纵向弛豫时间,而只是反映 T_2 吸收带的有效弛豫时间。

四、激光感生螺旋结构

考虑一个各向同性介质与线偏振光场作用。由于光学克尔效应,分子取向将沿光场的偏振方向有序排列。我们知道线偏振光可分解为左旋及右旋圆偏振光,而其偏振方向取决于左旋及右旋光之间的相对相位。现考虑在介质中引进两束反向前进而振幅相同的圆偏振光,其偏振对应于固定 z 轴分别为左旋光及右旋光(对应光前进方向,此两束光的偏振相同)。这时,在空间任何一点均存在左旋及右旋两光场,它们将组合成线偏振光场。但是,由于左旋及右旋光场的相对相位沿 z 轴变化,使得组合成的线偏振方向沿 z 轴而旋转。在此情况下,光学克尔效应将使分子取向的排列呈现螺旋结构。也就是说我们可以用两束圆偏振激光在介质中感生出与胆甾型液晶类似的螺旋结构。

胆甾型液晶具有奇特的光学性质。我们用波长与液晶螺距接近的圆偏振光去探测介质的螺旋结构。假设液晶的螺旋轴与样品盒表面垂直。如果探测光为正入射,其光场旋转方向与螺旋结构旋转方向相同,则探测光将被反射。与一般反射镜不同的是,反射光是与入射光相

同旋转性的圆偏振光。如果探测光的旋转方向与螺旋结构旋转方向相反，则探测光将不被反射而完全透过液晶样品。

我们的实验是在向列型液晶 MBBA 的各向同性相做的。光源为 YAG 激光的二次谐波输出。我们首先用 1,2 两束原光在液晶中沿 z 轴感生出螺旋结构。两束原光间的夹角为 179° ，其偏振对 z 轴而言分别为右旋及左旋。经过 40ns 延迟后，我们用第 3 束光去探测此螺旋结构。为了满足布拉格衍射条件，第 3 束光沿第 2 束光反向前进，而衍射光将沿第 1 束光的反向前进。当探测光相对 z 轴为右旋圆偏振，即探测光的旋转方向与感生螺旋结构的旋转方向相同时，我们得到左旋圆偏振的衍射光（相对光前进方向为右旋光）。反之，如果探测光为左旋光时，我们看不到衍射信号。这证明我们在液晶中已感生出螺旋结构。我们测量了衍射信号强度 I_s 与 1,2 两束原光 I_p 的关系。当原光增强时，由于液晶的序参数增大使得衍

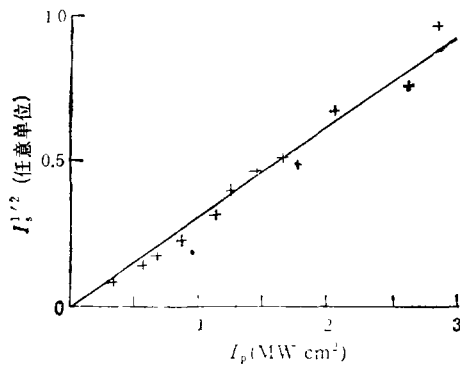


图 4

射信号亦增强。图 4 为实验结果。实验数据与理论预测符合得很好。我们认为激光感生螺旋结构实验基本上对应于一个时间分辨简并四波混频。

五、用时间分辨简并四波混频研究原子的碰撞线宽变窄效应

我们在钠的 D_2 线做时间分辨简并四波混

物理

频实验。首先用右旋圆偏振(对应于固定 z 轴)的第 1,2 两束原光在钠中激发起 $3S_{1/2}, m = -\frac{1}{2}$ 至 $3P_{3/2}, m = 1/2$ 及 $3S_{1/2}, m = \frac{1}{2}$ 至 $3P_{3/2}, m = 3/2$ 的跃迁，并感生出布居栅。经过 τ 时间延迟后，我们用左旋圆偏振光去探测基态布居栅，并研究其弛豫过程随缓冲气体 Ar 压力的关系。图 5 为 $\tau = 6\text{ns}$ 及 12ns 时，混频信号频谱随 Ar 压力的关系。一个有趣的现象是混频信号强度随着缓冲气体气压的增大而增强。换句话说，缓冲气体压力愈大，原子基态布居栅的弛豫时间愈长。此效应对应于碰撞线宽变窄现象。

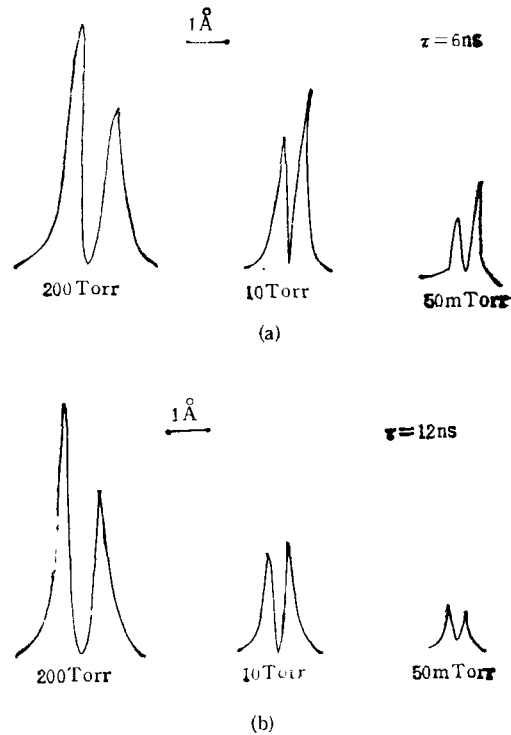


图 5

布居栅的弛豫有两个来源，即原子本身的弛豫及原子的扩散。对基态布居栅，影响其弛豫过程的，主要是原子的扩散运动，使空间栅抹平。当钠原子与缓冲气体碰撞时，由于原子运动方向的改变，将使其扩散速率变慢。缓冲气体压力愈大，钠原子的扩散速率愈慢，因此布居

栅的弛豫时间愈长。通过我们的实验，可以测量速度改变碰撞截面。我们得到 Na 与 Ar 的碰撞截面为 $\sigma = 5.6 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ 。

我们的研究结果进一步表明，四波混频为研究物质的光谱及微观过程的一种重要手段。它具有广泛的用途及应用前景。

弱磁场对水和冰性质的影响

绝大多数关于磁场影响水性质的论文都是在大范围地磁场中、在湍流通过非均匀磁场的条件下提出的。在这样的处理中，杂质对水性质的改变起主导作用。报道的最新结果是研究交变磁场、稳恒磁场以及旋转试管对水的一系列物理性质的影响，如交流电导率 κ 、声速 v_m 、热导率 λ 、过冷度 ΔT 、复介电常数 ϵ^* 、损耗因数 $\text{tg} \delta$ 、折射率 n 、表面张力 σ 和吸附作用等。

在与频率 f_m 有关的交变磁场强度 H 不同但确定的条件下，进行水和冰性质的研究时，我们发现了某些极值现象¹⁾。作为例子，图 1 表示 $\text{tg} \delta$ 和 κ 的数据；图 2 表示过冷度 (ΔT) 和结晶的动力学数据。

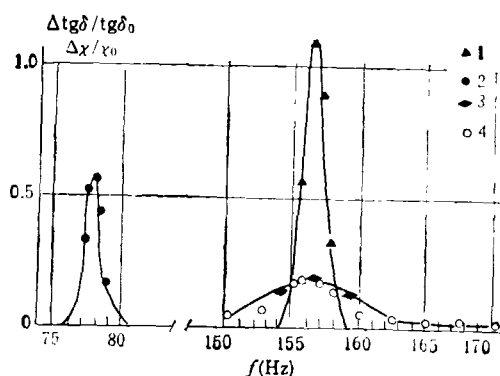


图 1 对于冰 H_2O (1)、冰 D_2O (2) 在 $T = -5^\circ\text{C}$ 时，液态 H_2O (3) 在 $T = 21^\circ\text{C}$ 时 $\text{tg} \delta$ 的相对变化。液态 H_2O (4) 在 $T = 21^\circ\text{C}$ 时，在用与频率有关的强度为 12.3 A/m 的交变磁场处理之后电导率 κ 的相对变化

在给定磁场数值 H 条件下，发现所有研究水的性质的参数都在相同的最佳处理频率 (f_m) 上发生改变，例如图 1 中液态 H_2O 的 κ 和 $\text{tg} \delta$ 及液态 H_2O 和冰 H_2O 的 $\text{tg} \delta$ 就是这样。由同一参数 (如图 1 中的 $\text{tg} \delta$) 改变的对比可知，液态水的极大值比冰要平坦得多。冰的极大值

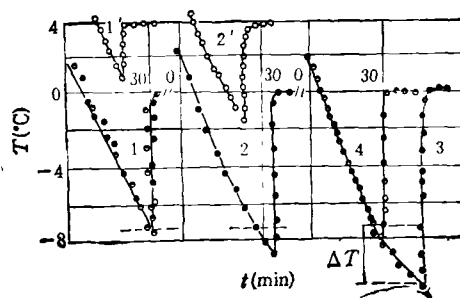


图 2 H_2O (实线) 和 D_2O (虚线) 在处理前(1和1')及处理后的过冷度与结晶的动力学关系。在 $T = 21^\circ\text{C}$ 时，用强度 $H = 6.2 \text{ A/m}$ ，频率对 H_2O 分别为 (Hz): 80(2), 86(3), 90(4); 对 D_2O 频率为 43(2) 的交变磁场处理 5 小时。

总是大于液态水的极大值。但是在处理频率 f_m 恒定不变的条件下，改变 H 的数值可以使水和冰达到同一状态。同时，对于 $H < 10 \text{ A/m}$ 的磁场，满足关系式 $f_m = \gamma \cdot H^{(2)}$ 。

在场强从 0.1 到 10^3 A/m 的螺线管恒定磁场中，也进行了带水试管的旋转实验，试管转速为 $0.1-20 \text{ rev/s}$ 。对于同样的水，在确定的磁场 H 和最佳转速条件下，可以观察到 $\kappa, \sigma, n, \Delta T$ 和 v_m 的极值。在交变磁场的静止试管实验中也发现了这些物理量变化相同的极值性质。

正如前面已指出，很弱的磁场能够影响水的状态，所以研究地磁场 (H_m) 对水和冰参数的影响是有意义的。为了可靠地观察 H_m 的影响，应以 0.06% 的精确度抵消 H_m 。当抵消 H_m 的磁场偏离 H_m 仅 1% 时，在冰中就已经观察不到这些参数的改变效应。显然，由于这个原因，在一系列论文中都不能有效地确定地磁场对水和冰性质的影响。值得指出的是，在抵消 H_m 的磁场和弱交变磁场的共同作用下，水和冰对交变磁场作用的记忆时间减少到几分之一。

1) H 和 f_m 的稳定性在处理中不大于 0.2% 。