

超快光谱技术及其在凝聚态物理研究中的应用*

赵继民[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 近年来备受关注的超快光谱技术拥有诸多特色,例如极高的时间分辨率,丰富的光与物质的非线性相互作用,可以用光子相干地调控物质的量子态,其衍生和嫁接技术带来许多凝聚态物理实验技术的变革等等.文章介绍了超快光谱技术的一般原理、时间分辨的技术实现和典型构型,并通过具体实例来展示该实验手段在凝聚态物理研究中的应用.

关键词 超快光谱,时间分辨,抽运-探测,超快动力学,元激发,相干态

Ultrafast spectroscopy and its application in condensed matter physics

ZHAO Ji-Min[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Ultrafast spectroscopy has drawn great interest recently. Among its advantages are ultrahigh time resolution, wide-ranging nonlinear light-matter interactions, coherent control of quantum states, and the possibility of developing many related technologies. We describe its general principles and the technical realization of time-resolved measurements, including the typical geometries. The significance of ultrafast spectroscopy in the study of condensed matter physics is illustrated through various examples.

Keywords ultrafast spectroscopy, time-resolved, pump-probe, ultrafast dynamics, elementary excitation, coherent state

1 引言

上世纪后期,随着超快激光器方面的科学与技术的快速发展和日趋成熟,有关超快光与物质相互作用的研究变得越来越可行.超快光脉冲具有短脉冲和高光强两个主要特性.超快光与物质的相互作用也就在这两个特性上形成了超快光谱学和强场物理两个分支,这两个分支都依托于(也反过来促进)超快激光器科学与技术的发展(见图1).文章介绍其中之一即超快光谱学的技术.超快光谱学研究物质的超快光学特性以及超快光与物质的相互作用,主要利用超快光的窄脉冲特性来研究物质随时间演化的特性,时间分辨和实现相干态等是其主要特色.

超快光谱学涵盖的内容非常广泛.超快光谱学可以应用于物理、化学、信息、生物、材料、医疗、能源、环境等众多领域.这里我们主要介绍应用于物

理,特别是凝聚态物理的超快光谱技术.在凝聚态物质的研究领域,超快光谱技术又可以应用于半导体、磁性材料、超导体、绝缘体、半金属、复杂材料、量子结构、纳米和表面体系,等等.

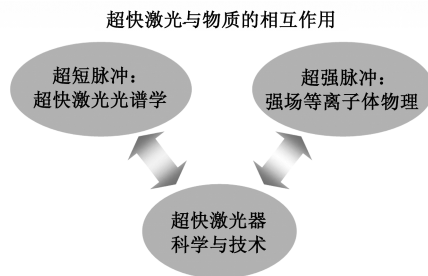


图1 超快光谱学及其相关领域

凝聚态物质以其内部丰富的相互作用形式而引

* 国家自然科学基金(批准号:10704085,10974246)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936804)资助项目

2010-08-17 收到

[†] Email: jmzhao@iphy.ac.cn

人入胜.从四种基本相互作用的角度而言,其作用以电磁相互作用为主.唯象地看,由电磁相互作用的强度和原子间距的尺度所决定的凝聚态物质内部的物理过程,多发生在飞秒、皮秒乃至纳秒的时间尺度上,即所谓的超快物理过程,例如吸收光子后处于激发态的载流子的弛豫过程,自旋相干性的消失,晶格的周期振动和衰减,等等.凝聚态物质与气态的原子、分子体系有一个重要而明显的区别,即其原子之间的距离不同.在凝聚态物质中,每个原子与大量其他原子相联结着,这提供了大量的衰减渠道,使得处于激发态的单个和集体元激发很快地衰减到基态,从而表现为超快物理过程.由于凝聚态物质内部微观的基础物理过程大多是超快过程,所以凝聚态物质与超快光的相互作用代表着凝聚态物质与光的相互作用中的重要组成部分,超快动力学研究即是这样的一个分支学科.

研究这样的超快物理过程,把它随时间的演化过程展示出来,需要一把时间上足够精确的尺子,目前多采用超快激光器所发射的超短激光脉冲串来实现.激光器可以大致分成两类:一类是连续波激光器;另一类是超快激光器.超快激光器的研制在激光器发明后不久就开始了.在经历了染料激光器之后,钛宝石超快激光器(约800nm中心工作波长)的发明为超快激光器的发展提供了广阔的前景.关于超快激光器的关键技术和发展历史见参考文献[1],此处不做详述.下面介绍超快光谱技术的原理和技术细节,并展示它在凝聚态物理研究中的应用.

2 超快光谱技术的时间分辨原理和系统构成

超快光谱学的重要特色之一是时间分辨.时间分辨,顾名思义,是指将物理事件随时间的演化过程在时间维度上展示出来,它相对于时间积分而言;由于物质总是不能脱离时间而存在,一个可探测物理量如果不是时间分辨信号,那么它通常是时间积分或时间平均的信号.时间分辨信号涉及的时间尺度可以很大,例如下文中会提到微秒、纳秒、皮秒、飞秒和阿秒等,它们分别代表 10^{-6} 、 10^{-9} 、 10^{-12} 、 10^{-15} 和 10^{-18} s等.对应于不同时间尺度上发生的物理过程,时间分辨的探测技术也不同,在大于0.01s时间尺度上发生的物理事件用摄像机就可以方便地记录,在毫秒到纳秒量级尺度上的物理过程可以

用示波器等记录,也可以用计算机控制的电子学或光电子学器件进行记录,这些方法往往最终受限于微观上电路的RC响应时间常数.在几十皮秒到纳秒之间的时间分辨过程可以用专门开发的电子学方法进行探测:例如时间关联单光子计数(time-correlated single photon counting)技术,它经一个time-to-amplitude(时间转换成幅度)电路,利用电容电压幅度正比于时间来进行时间分辨,可以很好地适用于有发光的被研究体系.对于飞秒至皮秒之间的时间尺度,目前只能用超快光谱学的方法探测时间分辨信号,其他的任何方法如单纯的电、磁、力、声、热、高能物理等技术目前尚不能给出此类超快物理过程的时间分辨信息.从时间分辨信号可以直接获得物理体系随时间演化的超快过程信息,对于揭示物理机制起着重要作用,故时间分辨对于超快动力学研究几乎是不可或缺的.

常见的超快光谱技术包括:抽运—探测超快光谱、相干态的产生和探测、时间分辨发光光谱、瞬态吸收光谱、时间分辨四波混频技术、时间分辨红外光谱、THz时域超快光谱、X射线超快光谱等等.其中抽运—探测超快光谱技术是最典型的超快光谱技术,诺贝尔化学奖得主,加州理工大学的Ahmed H. Zewail教授首次将其成功地应用于化学分子反应的超快过程研究.之后发现这一重要的实验方法在凝聚态物理领域的应用也十分广泛和成功.Ahmed H. Zewail教授出生于埃及,埃及的金字塔是人类存在最久远的建筑之一,迄今有约6500余年,1fs比之于金字塔的年龄真如沧海一粟.事实上,1fs相比于10s而言,相当于10s相比于整个宇宙的年龄.

2.1 抽运—探测超快光谱

如图2所示,超快激光器发出的超短光脉冲序列经由一个分束片(超快光学专用的较薄的分束片)分成两束:一束功率较强,通常作为抽运光;另一束功率较弱,作为探测光.抽运光入射到样品,将样品激发到激发态,探测光经过时间延迟平台之后也入射到样品的同一区域,空间上交叠,用来探测和记录样品的物理量(如反射率、透过率、吸收、拉曼散射、荧光,等等)的变化.探测光被光探测器接收,转化成电流或电压信号并被记录.下面举例说明其工作原理:超快激光器发射的超短光脉冲串中每个光脉冲间隔大致一致,如果超快激光器的重复频率是80MHz,那么每两个脉冲之间的间隔为12.5ns.这意味着当一个抽运光的脉冲将样品激发以后,要经历12.5ns的时间后,下一个抽运光脉冲才会到达.

如果我们关心的是发生在几个飞秒到几个纳秒之间的超快过程,则在这个 12.5ns 时间间隔之内,被研究的物质已经回复到了基态;待下一个抽运光脉冲到达,下一轮激发与弛豫过程又重新开始,并如此重复下去.时间分辨是把脉冲间隔区间内的,我们所关心的物理过程展示出来.大部分时间,分辨超快光谱所研究的正是这种可重复发生的物理过程,多个脉冲给出有用物理信息的平均信号.

那么区间内的时间分辨是如何实现的呢?最常见的是采用电动平移平台来实现时间分辨.电动平移平台可以在电机的驱动下前后移动,探测光的光程随之发生变化,从而探测光相对于抽运光的光程差可以被精确控制;一般使光程差以均匀步长从前往后进行扫描,在样品处,探测光会在物质被激发之前、被激发时、被激发之后的多个时间点到达样品,并与物质相互作用时被吸收(或相干地发射).在物质量子态演化的不同阶段,探测光将表现出不同的透射或反射信号,记录此透射率(反射率)变化作为随变量,而把光程差(即时间)作为变量,我们就得到一个可观测物理量随时间变化的测量结果,即时间分辨结果.以精度达到 50nm,扫描范围为 20cm 的电动平移平台为例,由平台决定的时间分辨的分辨率是 0.33fs,扫描时间范围是 1.3ns.此外还要考虑超短光脉冲的时域脉宽对分辨率的影响,这时分辨率受脉宽限制,但也可以比脉宽小,视被研究的问题而定.图 2 中锁相放大器和斩波器联合使用,以提高信噪比,其中斩波器进行调制,锁相放大器进行采样,锁相放大器记录的是有抽运光和无抽运光时的探测光的信号差;也可以用声光调制器等替代斩波器进行调制,则具有较高的调制频率,频率越高,信噪比就越高,源自超快激光器的噪声降低得就越明显,此时应注意色散补偿.还有采用双调制器和双锁相放大器的技术等,用来剔除抽运光带来的噪声以提高信噪比,限于篇幅,此处不做详述.低温恒温

器用来提供低温环境.作为商业产品的光学低温恒温器可以由液氮或液氦制冷,也可以由氦-III 制冷,达到 300mK 低温,并有一个共同的特点,即具有光学窗口,必要时可以加超导磁体磁场.为适应光学实验的特点,有时科学工作者们也自行设计性能更佳的光学恒温器.

抽运-探测技术本身丰富多样,其中涉及许多辅助技术,如双脉冲抽运、双色抽运-探测、白光超短脉冲、超短脉冲整形器、准快速扫描、二维超快光谱、磁光克尔效应、磁光法拉第效应等等,被广泛应用于凝聚态物质的超快光谱研究之中;双光子成像、显微镜物镜,共聚焦成像等也被用于超快光谱学研究,以获得对微小尺度结构的研究的可能.此处补充说明一下,就概念而言,抽运-探测不等同于超快光谱.抽运-探测是超快光谱的主要构型之一,超快光谱有着抽运-探测之外的更多的构型(下面会进行介绍);抽运-探测也不只是在超快光谱实验中有,在连续光光谱实验中也有一些抽运-探测的例子.

2.2 相干态的产生和探测

相干性(coherence)的概念最早产生于杨式双缝干涉实验,是位相在时空中可以清晰定义的反映.在量子力学中,薛定谔方程最早的解析解对应于量子谐振子的解,即是相干态(coherent state).1926年,薛定谔发现它是一个最小海森伯测不准态.我们通常所熟知的激光的理想化描述即是相干态,数学上表现为粒子数态的量子叠加态($|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$,期望值 n 对应粒子数).对相干态而言,粒子数并不是一个好量子数,相干态的概念适用于广泛的玻色量子场理论.声子、磁振子、轨道波、许多种极化激元等玻色集体元激发均可用相干态来描述.但是,如同普通光源发出的光大多不是相干态的光(虽然它们仍有一定的相干性,但是相干态是物理上被明确定义的一种量子态,见上述)一样,我们熟知

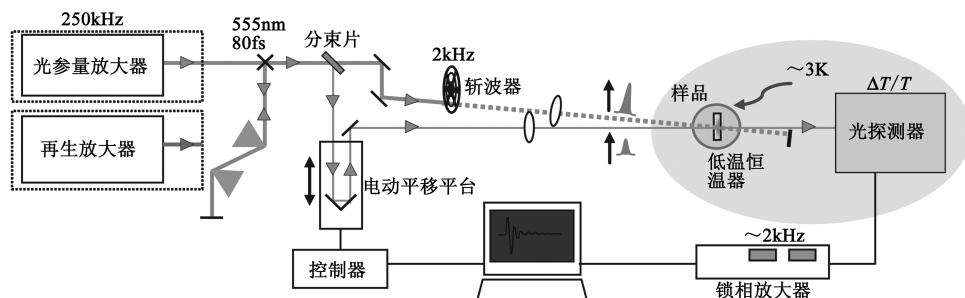


图 2 超快光谱时间分辨基本构型

的固体里的热声子以及自发(spontaneous)拉曼散射中产生的声子也都不是相干态的声子.很明显,它们的波矢朝各个方向,位相也不是可以清晰定义的.那么如何产生相干态的声子呢,产生以后又如何探测呢?一个直接的想法是用相干态的物理源,例如用激光来产生相干态的声子、磁振子等.上面已经提到在自发拉曼散射中,相干态的激光并不能产生相干态的声子,但是上世纪60年代,沈元壤教授和N. Bloembergen教授所系统研究的受激(stimulated)拉曼散射却可以用来产生相干态声子.在受激拉曼散射中,有两束激光作为入射光(这一点与自发拉曼散射不同),其能量差等于声子等元激发的本征能量.在超快光谱实验中,光脉冲在频谱上足够宽,以致于其宽度大于声子的能量,如图3(a)所示,这时两条竖直的细黑线所对应的两个光学分量构成一对,可以发生受激拉曼散射,从而产生相干态的声子;而另外两条竖直的蓝虚线也可以(见《物理》网刊彩图,下同).一个超短脉冲含有多个这样成对的分量,所以非常适合用来产生相干态的声子.从探测相干态声子的角度讲,最好而且最直观的办法是直接看到声子随时间的演化,这也有赖于时间分辨超快光谱技术.

基于图2所示的抽运-探测构型,并且采用专门的探测构型,可以实现产生和探测相干态的声子,如图3(c)所示,它对应图2右侧蓝色椭圆背底所对应的部分.在实验中,抽运光用来产生相干态声子,探测光用来探测.探测过程也发生受激拉曼散射,并受已存在的相干态声子的调制,其结果表现为探测光的光强在频谱中发生随时间周期性地红移(斯托克斯)和蓝移(反斯托克斯)之间的微小振荡,其振荡频率为声子的本征频率,如图3(b)所示.透射的探测光的光强变化(ΔI)正比于对应抽运的拉曼张量、对应探测的拉曼张量、被测样品厚度以及声子本征频率的周期振荡等等.实验中采用图3(c)构型即可探测出来这种振荡,将频谱部分一分为二,再将其积分强度相减即可.这样探测的信号随时间的演化就把相干态声子随时间的演化表现出来了.在得到随时间演化的数据之后,对这些周期性振荡的数据做单独的数据处理,例如采用傅里叶变换或者线性预测等方法,可以得到频域信息.如果有不止一个集体元激发的模式被激发,则时间曲线不是单一频率的振荡,而是一个叠加总和,是大的周期振荡上叠加了小的周期振荡,还有受电荷响应以及相干态元激发衰减等影响的非周期性因素的叠加,所以这时进

行专门的数据处理就显得必要了.在实际实验测量时往往信号非常弱,有时候一次扫描看不出有用的物理信息,需要通过多次扫描进行平均,从而提高信噪比.扫描时间可长达十多个小时,对扫描进行数百次平均,如果时间再长,需要考虑激光的漂移和热涨落等因素.

上述探测构型不是唯一的,还有其他构型也可以实现对相干态声子的探测.上述只考虑了体效应,没有包括透射率在表面处突然变化所引起的表面效应.另外,对于被研究的物理体系,吸收型的样品和透射型的样品参与光散射的拉曼张量不同,物理机理也有差别^[2],在研究时需要特别注意.超快光谱技术可以用来产生和探测相干态声子等的元激发,相干态的实现体现了时间分辨之外的超快光谱技术的又一特色.

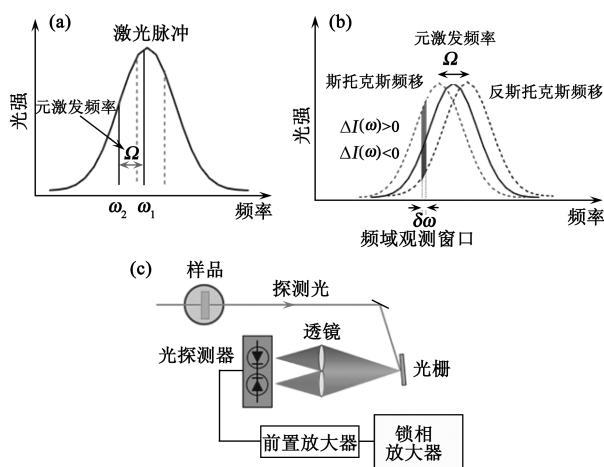


图3 相干态的产生和探测

2.3 时间分辨发光光谱

发光光谱,有时又称荧光光谱,在基础和应用研究中都有重要的意义.物质的发光(luminescence)是指物质经过光、电等激发之后,从能量较高的量子激发态向能量较低的量子态跃迁,(如果)发生辐射跃迁,将发射出光子,称为发光.探测这些发射的光子可以获得物质内部的量子态的信息.如果激发过程是通过吸收光子而激发,叫做光致发光(photoluminescence);如果激发过程是通过电子能量转移而激发,叫做电致发光(electroluminescence);如果强调被吸收的光子能量先导致物质内部量子态的变化,而后只有部分能量以辐射跃迁形式释放,则称荧光(fluorescence),荧光通常比入射光有红移,波长变长能量变低,如果是双光子激发的荧光,则荧光能量可以比入射光光子能量高;如果强调由于量子禁戒等原因导致激发态到低量子态的跃迁时间特别

长,甚至以分钟和小时计,则称为磷光(phosphorescence).光致发光光谱与拉曼光谱的一个明显区别是:在光谱实验中改变激发光的波长,拉曼峰的波长随之改变,而荧光峰的波长不随之改变.

时间分辨发光光谱有三种典型的技术实现方法:上转换方法、直接测量法和关联光谱法(correlated spectroscopy). (1) 上转换方法构型如图 4^[3]所示. 比照图 2,探测光此时并未经过样品,而是作为参考光与经过样品之后的发光进行和频上转换(即其光子与另一束光的光子在非线性光学晶体中发生和频,生成更高能量的光子),起到门控光脉冲(gating laser pulse)的作用,对发光信号进行选通,经包络反演计算,从而得到发光随时间演化的信号. 上转换构型具有时间分辨率高(仅受脉冲宽度限制)和动态范围大的优点. 下转换等过程也可以用相同的原理应用,只是波长越长效率越低. (2) 直接测量法需要皮秒量级的快响应光二极管,不适用于弱信号测量;或者光电倍增管加上将时间变换成幅度的转换电路,能够达到几十皮秒的分辨率;最好的直接法是利用条纹相机,在同步扫描模式下达到 10ps 的分辨率,在单脉冲模式下可达到亚皮秒分辨率,二维的条纹相机还可以同时获得频域分辨信息. 条纹相机的时间分辨率比上转换法低两个数量级,很难再提高,优点是对光的敏感度高,适用于弱信号探测,操作非常简便. (3) 在关联光谱法中,两束脉冲光都经过样品,调控其时间延迟,记录时间积分的发光信号. 该发光信号不是两激发光束单独所致发光的简单求和,而是延迟时间的函数;该方法的时间分辨在激发阶段,技术上对两束脉冲做不同频率的调制,并以它们的和频频率进行采样,探测时间积分的发光信号. 应注意消除两束脉冲光的干涉效应的影响;该方法时间分辨率高,只受激光脉冲宽度限制,但是结果分析相对复杂.

在上述三种技术实现方法中,提高信噪比非常重要. 时间分辨发光光谱不仅适用于光致发光的研究,也适用于电致发光的研究,例如扫描隧道显微镜的针尖所导致的电致发光发射,不仅可以用来研究物质的载流子弛豫过程,也可以用来研究载流子输运过程,只要达到足够的空间分辨;不仅在物理上有广泛的应用,而且在化学、生物和材料等方面也有广泛的应用. 上述技术的实现也适用于有关共振发光的物理研究. 此处强调一下,一般的发光光谱研究主要是被动测量模式,但是在关联光谱法中,调节激发段的相对延迟时间和光子偏振,则可以控制光与物

质的相互作用,从而对物质的量子态进行调控,而上转换法和直接测量法则不具备. 另外,常见的瞬态吸收光谱与时间分辨发光光谱有许多相似之处,区别在于不要求样品有发光,在时间分辨的实现上大同小异,此处不做详述. 时间分辨发光光谱适用范围广,不仅可以得到时间分辨的信号,而且在其物理内容上对传统的频域发光光谱测量进行了拓展. 它是超快光谱学中目前与其他技术嫁接衍生最为方便可行的构型.

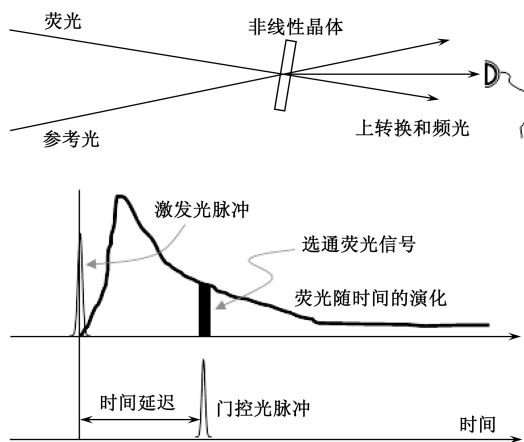


图 4 时间分辨发光光谱

2.4 时间分辨四波混频

如图 5 所示,光脉冲都经过样品,而探测方向不在任何一个人射光的方向. 其中两种构型中动量都保持守恒. 在第一种构型中(见图 5(a)),每产生一个四波混频光子,光束 1 贡献了两个光子. 在第二种构型中(见图 5(b)),光束 1—3 往往不在同一平面内,比第一种构型有更大的自由度. 除了图中的构型,四波混频还可以是反射型的和反平行正碰型的. 不但可以选择简并的四波混频,也可选择非简并四波混频,则需要不同频率的光脉冲. 对脉冲相对时间延迟进行扫描即获得时间分辨的四波混频(TR-FWM)结果;如果在信号探测部分加入频域分析则可以获得频率分辨的四波混频(FR-FWM)结果. 事实上,在实验中会看到更高阶的多波混频信号,最明显的例如图中的 k_1 和 $2k_1 - k_2$ 光束新增的 $2(2k_1 - k_2) - k_1$ 等,为方便计,图中 k 均为矢量. 当发生共振的四波混频时,最常见的是相干反斯托克斯拉曼散射(CARS),特点是由于共振而使信号增强、可以避免能量较低的荧光背底等等. 四波混频技术被广泛应用于半导体量子阱和电子关联体系的超快动力学研究. 四波混频信号不在任何入射光的方向上,有利于提高信噪比,也适合做非常微弱的信号的探测. 与其他构型相比,它的优势是只反映物质的相干的

响应,而抽运—探测构型的透射和反射信号则既包括相干也包含非相干的动力学信息.

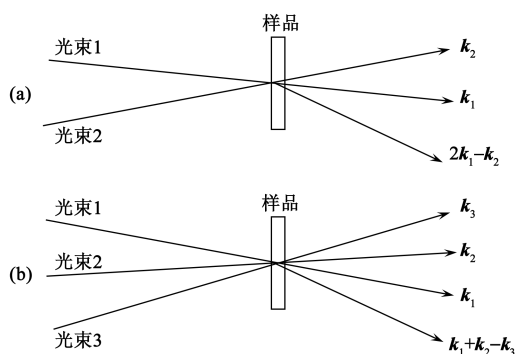


图5 时间分辨四波混频的两种模式

2.5 时域 THz 光谱

太赫兹(terahertz, THz, 其中 T 代表 1×10^{12})电磁波的波长介于红外光和微波之间. 它对应的范围是波长 $100 \mu\text{m} - 1\text{mm}$, 频率 $0.3 - 3\text{THz}$, 波数 $10 - 100\text{cm}^{-1}$, 能量 $1.2 - 12.4\text{meV}$, 温度 $14.4 - 144\text{K}$, 这些是大致的范围. 在光谱上它与远红外光的低频端交界, 与微波的高频端交界. 太赫兹电磁波沿直线传播, 成像空间分辨率通常小于 1mm , 通常对生物体无害, 能穿透许多物质, 例如塑料、石头、瓷器、木材等, 但不能穿透金属和水. 而许多物质(例如某些爆炸物), 又在太赫兹波段有特征频率. 这些使得太赫兹技术在国防、反恐怖、生物学、化学、物理学、天文学、环境、通信、医药等等领域有着广泛的应用. 太赫兹波段的电磁波广泛存在于黑体辐射, 到 1990 年左右, 太赫兹波段的激光源得以实现. 目前成熟的产生方法有许多, 例如自由电子激光, 量子级联激光器(quantum cascading laser), 晶体振荡和放大, 以及激光照射(偏置的和未偏置的)半导体表面或半导体结构, 等等. 最后一种方法在超短 THz 光脉冲的产生中被广泛采用, 在凝聚态物质光谱学研究中具有重要应用, 相应的 THz 光的探测可采用光门控(optically-gated)的光导天线实现.

时域 THz 光谱一般采用光学波段抽运和 THz 波段探测的方式. 常见实验装置的一个简明构型如图 6 所示. 其中太赫兹信号的产生和探测都需要借助于 800nm 的近红外超短光脉冲照射到半导体上来实现, 图中有两个时间延迟装置, 且多了一个门控光路, 这些都与通常的抽运—探测构型不同, 但原理相通, 仅仅是拓展, 本质上非常接近. 附属的调制—采样技术与前述抽运—探测构型类似, 未在图中标出. 采用图 6 构型时有两种时间分辨工作模式: 一种是固定抽运—探测的相对时间延迟, 而扫描门控光,

经过样品之后的 THz 光的振幅和位相能够同时获得; 另一种是将探测光相对于抽运光进行扫描, 获得激发之后物质激发态随时间的演化. 这与傅里叶红外光谱(FTIR)法不同, FTIR 只给出振幅信息, 而时域 THz 光谱既给出振幅信息, 也同时给出位相信息, 位相信息体现了时间关联性, 探测的是相干的物理内容. 在 FTIR 实验中要求入射光是宽谱的红外光, 而在时域 THz 光谱实验中必须是脉冲的相干 THz 光. 脉冲光是宽谱的, 但是宽谱的光不一定是脉冲光, 例如太阳光是宽谱光但不是脉冲光. 在 FTIR 中不涉及时间域, 仅涉及频域, 它和色散型光谱仪是异曲同工并有着明显优势的一项实验技术, 但它只给出时间积分信息. 时域太赫兹技术的一个应用实例见参考文献[4]. 时间域太赫兹光谱一般能达到亚皮秒以上的时间精度.

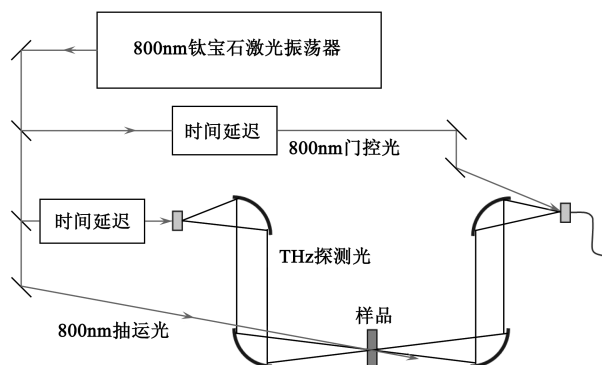


图6 时域 THz 光谱

2.6 其他超快光谱相关技术

超快光谱技术不局限于上述 5 种常见的构型, 例如超快全光开关技术、超快光 Z 扫描技术、出射光的干涉法位相测量等, 不一而足, 相应的辅助技术更多, 例如超快光在半导体中建立电荷栅、自旋栅、双色量子干涉激发、光子回波探测等. 就波长而言, 超快光谱学所对应的激光波长的波段也不一而足, 几乎每一个波段都对应着超快光谱学的一个分支领域. 最常见的是可见光、近红外和紫外波段, 再有是中红外波段和 THz 波段. 近年来真空紫外波段 ($170 - 200\text{nm}$) 由于中国科学工作者的努力也变得可能, 之前几乎没有这个波段的皮秒、飞秒的深紫外超快激光器可供实验之用. X 光波段^[5]和 THz 波段的超快光谱研究也方兴未艾, 是目前两个研究热点. 此外, 阿秒技术、频梳技术等都为超快光谱技术的革新提供了机遇. 约 10fs 以上脉宽的光脉冲主要用来研究涉及外层电子的特性, 可以很好地研究涉及固态物质的物理内容, 这主要是由于固态物质的丰富的物性多由外层电子与体系的相互作用决定, 这样的能量范围决定的动力学过

程的特征时间往往是大于 10fs 的. 更短的脉冲可适用于研究电子的运动, 尤其适用于研究原子体系, 例如观测原子的外层电子的电离过程^[6]. 短于 1fs 的部分我们称作阿秒技术, 这时每个光脉冲只含有约半个左右的光波周期; 阿秒技术有望帮助人们揭示内层电子的量子跃迁动力学过程, 这对原子分子体系的研究来说, 是非常好的一次技术飞跃. 超快激光器的进步始终为凝聚态物质的超快光谱学的发展提供了持续的技术进步动力.

近期, 由美国斯坦福大学研究院和斯坦福直线加速器实验室共管的 PULSE 独立实验室(主任为 P. Bucksbaum 教授)正在建设和完善基于自由电子激光器的 X 射线超短脉冲激光源, 很可能带来一系列新的科研成果, 值得关注. 早在此之前数年, 美国科罗拉多大学就研制成功了桌上超短 X 射线脉冲系统, 目前 PULSE 所实施的是一种完全不同的思路和设备. 现在欧洲、日本等也都在各自进行一个类似的工程, 但工程的竣工预期比美国稍晚. 目前欧美等国家的许多物理、生物、材料等领域的科学工作者们正在利用 PULSE 的超短 X 射线脉冲进行以前不能进行的新颖实验, 尤其是关于结构方面的实验研究.

2.7 超快时间分辨的其他实现形式

除了用电动平移平台来做时间延迟的物理实现, 还可以将反射镜贴在振动的载体上, 通过载体振动的反复空间位移来做时间延迟的物理实现, 这是早些时候发明的 fast-scan 技术, 优点是采集数据快, 缺点是时间扫描范围短, 有时需对扫描的线性做校正. 它和电动平移平台都是基于机械部件的空间位移. 近年来有一种新发展的不基于机械平移的技术, 叫做非同步光学采样 (asynchronous optical sampling, 缩写为 ASOPS). 它采用两台超快激光器, 通常工作在 GHz, 两台超快激光器之间关联, 但是工作在不同的重复频率, 例如一个工作在 1GHz, 而另一个工作在 0.99999GHz, 频率差为 10kHz (实际在 2kHz 至 20kHz 之间可调^[7]). 如图 7 所示, 抽运光的脉冲和探测光的脉冲不完全重叠, 如果第一个脉冲时间重叠, 第二个脉冲之间有 10fs 的间隔, 第三个脉冲之间有 20fs 的间隔, 到 100μs 时, 脉冲重新重叠. 这样, 超快过程延迟时间和实验室日常时间之间就有一个固定的变换比例: $10\text{kHz}/1\text{GHz}=0.00001$. 探测光被高速光探测器所接收, 信号经数字电路转换成超快过程延迟时间之后送到计算机内. 采用 ASOPS 技术做超快光谱研究时, 构型与前述几种大致相同, 只是时间延迟的物理实现与它们不同, 扫描范围可以达到

1—2ns, 精度达到约 40fs 等. 优点是速度快(因为没有反射镜移动所带来的时间浪费), 没有平移台所带来的光斑位置的移动, 等等.

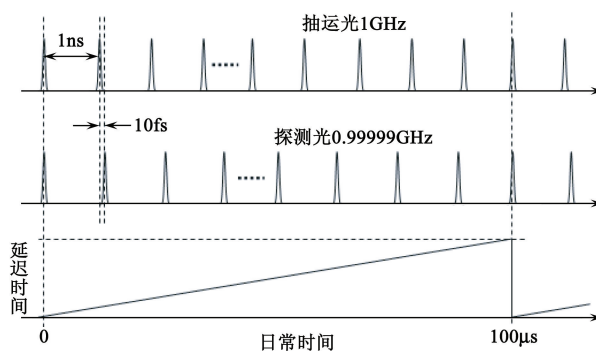


图 7 采用 ASOPS 方法实现时间分辨的工作原理

2.8 超快光谱技术与其他技术相结合

近年来, 超快光谱技术与其他技术相结合的趋势越来越明显, 产生了许多革命性的技术创新成果, 促成了相应的交叉学科的诞生; 因其代表了当前超快光谱技术发展的重要方向之一, 值得在此一提. 超快光谱技术与电子衍射、电子光束成像、X 射线衍射、近场光学扫描显微镜、原子力显微镜、微波技术、角分辨光电子谱、扫描隧道显微镜等技术相结合, 形成了相应的嫁接技术, 其中有些已经研制成功并处于进一步丰富和完善拓展的阶段, 有些正在研究阶段. 这些结合技术都是新近研发的, 带来了前所未有的新的物理实验结果, 既丰富了相应的各项技术, 也拓展了超快光谱技术的相关领域. 嫁接所生成的技术, 其作用往往是其他实验方法无法替代的, 它们能够解决的问题也是广泛的, 往往是超快光谱领域和上述各领域内里程碑式的革新.

3 应用实例

超快光与物质相互作用的本质是电磁波与物质的相互作用. 超快光能够与物质中的电荷、晶格、自旋、轨道角动量等多个自由度相互作用. 由于超快光能够与这些自由度单独相互作用, 因此有时候也通过这些相互作用来感知、探测、解释凝聚态物质内部的自身的量子激发态之间的相互作用. 例如改变外部物理条件(如温度、磁场、电压、应力等)时, 通过感受某一种或两种元激发的动力学特性的改变来感知内部的相互作用的改变, 探测物质内部相变的发生. 相互作用大多伴随着能量的转移, 也即非弹性光散射过程, 这方面可以参阅多年来 Springer 出版社出版的 Light Scattering in Solids 系列丛书, 超快光谱学的发展

极大地丰富了这一学科。一般情况下,在此相互作用中,半经典近似已经足够精确,即光波用电磁波来处理,被研究的物质用量子力学的语言来描述。超快光与电荷自由度的相互作用是通过电偶极矩等量子跃迁过程来实现的,并遵从能量守恒。超快光与晶格自由度的相互作用目前有两种机制:一种是基于电荷激发后电荷位移引起原子实的次级运动效应;另一种是光子直接与原子碰撞发生非弹性散射从而激发声子。超快光与自旋自由度的相互作用是由于角动量守恒,圆偏振光(或光的圆偏振分量)具有沿动量方向投影为 $+/-1$ 的角动量。在激发过程中,被吸收光子的角动量按照选择定则被分配给了被激发的电子和对应产生的空穴,等于它们的角动量之和。由于光子只能直接改变电子的轨道角动量,电子自旋的改变是通过自旋-轨道耦合获得的,这同样影响到空穴的自旋。通过超精细相互作用,电子的自旋得以传递给核子,从而使光可与凝聚态物质原子核的自旋自由度发生相互作用。激发态的载流子或原子核的自旋会发生纵向和横向衰减,在其完全衰减之前,如果发生了辐射符合,将发射出带有圆偏振分量的光子,从而被探测。值得一提的是,这里超快光可以和即使是与光只发生微弱相互作用的物质相互作用,它的灵敏度使得超快光成为一种多用途的敏锐的实验手段。下面所举的例子,力求涵盖所述各种自由度及纳米结构。

3.1 磁振子(自旋波)的量子压缩态的实现

磁振子与声子一样是凝聚态物质中的低能集体元激发,与光子一样为玻色子,只不过它们是准粒子,不能脱离开载体而存在。晶体中原子的外层电子的自旋之间存在海森伯交换相互作用,它们处于周期性晶格上,整体构成自旋波。根据波粒二象性,自旋波的量子即为磁振子,其二次量子化中的物理描述与声子类似。在反铁磁体中,自旋取向构成交叉的两套子格子,一套自旋向上,另一套自旋向下,两套子格子的磁矩大小相等,方向相反,总体看体系的磁矩为零。最典型的简单反铁磁体是 MnF_2 和 FeF_2 等。超快光脉冲与简单反铁磁体相互作用,产生相干的磁振子对,两支磁振子之间频率一致,波矢大小相等,方向相反。其相互作用的机理是冲压受激拉曼散射(impulsive stimulated Raman scattering),所采用的实验构型如图 2 和图 3 所示,所得时间分辨结果如图 8 所示。图 8 中既有磁振子信号,也有相干态声子信号,将声子信号去除即得到磁振子信号,再将时间分辨信号进行傅里叶变换,从而得到频域的二阶磁振子的拉曼散射信号,如图 8 左图中的嵌图所示。采用超快光谱学研究该体

系不仅可以使我们实时地观测磁振子随时间的演化及其衰减等动力学过程,而且可以使我们主动控制产生相干态的磁振子。不仅如此,我们还可以主动调控磁振子的量子噪声,产生磁振子的量子压缩态^[8,9]。这种量子压缩态的概念产生于量子光学,根据海森伯原理,将两个共轭物理量的量子噪声周期性地放大一个而压缩另一个,可以周期性地使得其量子噪声比真空态的量子噪声(即标准量子极限)还低。此外,与自旋自由度相关的更多的物理研究实例可参阅文献^[10]及其引用的重要文献。

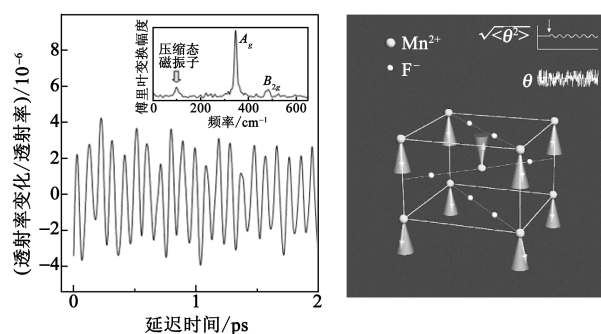


图 8 超快光产生磁振子(自旋波)的量子压缩态

3.2 高温超导体的超快动力学研究

采用超快光谱技术研究高温超导体,一个直接的思路是研究非平衡态载流子的弛豫过程,从而得到载流子与声子的相互作用。图 9 为用近红外波段 800nm 超短光脉冲来研究电子型掺杂的高温超导体 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 中光激发准粒子的弛豫超快动力学过程^[11]。图 9(b)中的弛豫时间由图 9(a)中拟合得到。变温实验显示载流子弛豫时间在转变温度 T_c 附近有明显的变化,对应于库珀对的打开,其动力学过程与空穴掺杂型的高温超导体中一样,可以用唯象的 Rothwarf-Taylor 模型来描述。类似的方法在 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ^[12] 和其他体系中也得到应用。通过超快光谱方法可以研究电-声子相互作用,例如文献^[12]中的声子瓶颈问题,等等。由于超短光脉冲也可以与自旋自由度相互作用,所以对于研究非声子配对机制等问题,超快光谱学是可能适用的。另外,电荷自由度在半导体中研究进行得比较充分,此处不加详述。

3.3 相干态轨道波及超快光诱导的绝缘体-金属相变动力学

与 3.1 节介绍的实例一样,本节介绍的实例可使我们对超快光谱学的印象有一个拓展,即它不是完全被动地感知物质的内秉特性。超快光谱学涵盖了光与物质相互作用的大部分范畴:无论是相干态

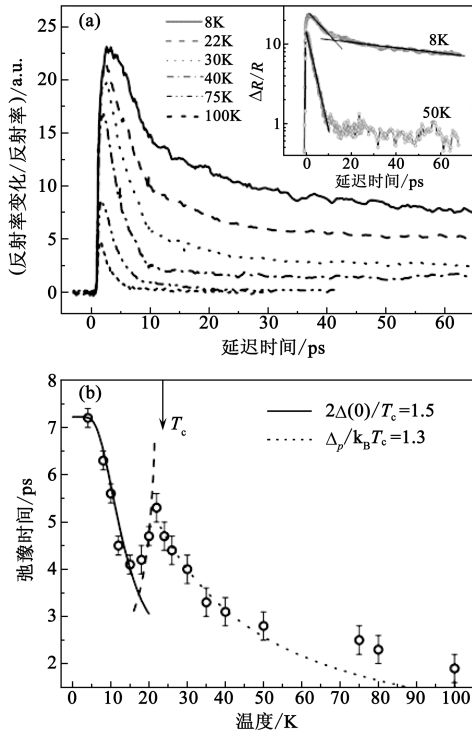


图9 高温超导体的超快动力学研究

的形成,量子噪声的宏观调控,还是我们接下来看到的绝缘体—金属相变,都反映了主动的光控制的物理演化过程。

轨道波 (orbital wave, 其量子被称为 orbiton) 是一种较晚提出的固体中的集体元激发,与声子和自旋波类似,但它是轨道自由度上的元激发. 位于周期性晶格上的原子的电子轨道波函数在不同晶格原子上有不同的波函数形式,整体看来构成格波,即轨道波,见图 10(a). 实验报道的轨道波并不多见,它更有可能出现在高温超导体和有巨磁阻效应的亚锰酸盐中,因为它们往往含有过渡金属离子,这些过渡金属离子的轨道自由度往往明显地影响其物理性质. 光子能够在轨道波函数这个自由度上与物质相互作用. 近期的拉曼散射和超快光谱学都逐步接近证实观测到了轨道波^[13]. 在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的超快光谱学研究中^[14], 观测到了光致绝缘体—金属相变,如图 10 所示. 其中超快光谱研究不但引发了相变,而且给出了相变发生的时间,重要的是采用抽运—探测技术观测到了相干态的轨道波. 该轨道波产生的物理机制可由其时域相干态信息给出,即为冲压受激拉曼散射. 关于相变发生的时间,超快动力学还告诉我们,这里绝缘体—金属相变不是瞬间完成的,而是经过一段时间完成的(见图 10(b),粗线和细线之间的空隙对应着物理过程的发生时间,浅黑线为作为参照的 C_{60} 对同样超快光脉冲的响

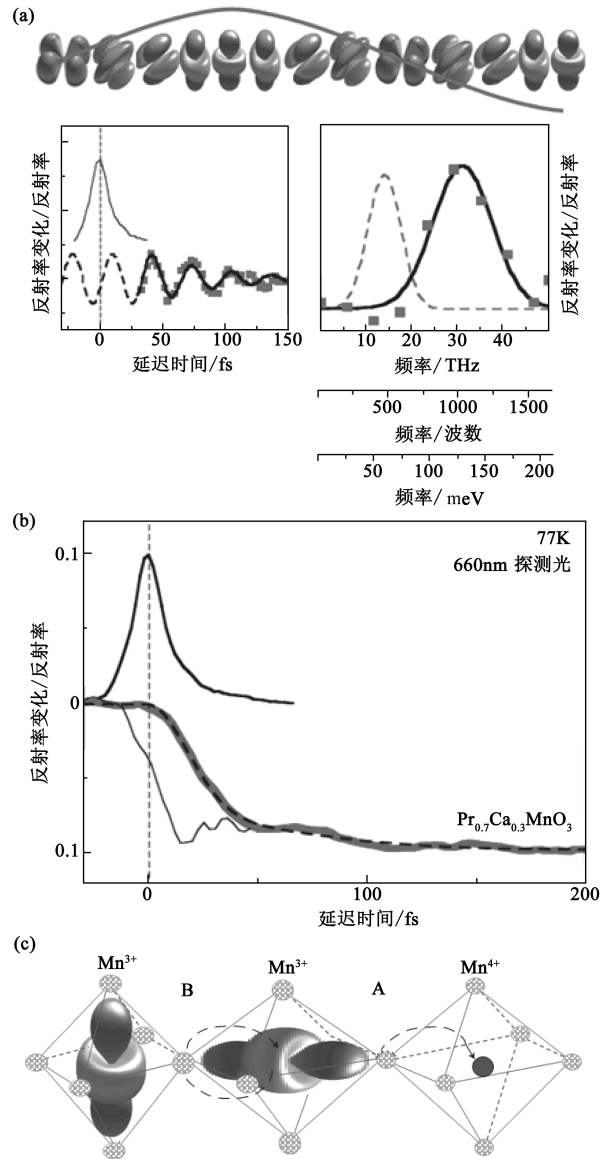


图10 轨道波的发现和光致绝缘体—金属相变

应),这比较有趣,因为这里的完成时间体现了相变发生的能量阈值. 该时间间隔,即所谓的声子瓶颈的存在,表明这里光导致的金属态不是单纯由于光致载流子的注入,而是涉及到声子等其他自由度. 图 10(c)展示了两种机制,其中 A 机制有电荷的转移, B 机制对应低量子态到高量子态的跃迁,没有电荷转移. 由时间分辨测量的位相信息可知, B 机制为实际发生的物理机制,即冲压受激拉曼散射. 此处轨道和晶格自由度同时被涉及,超快光谱技术帮助实现了对轨道自由度的集体元激发的发现和确认.

3.4 超快光与表面和纳米结构的相互作用

按前述抽运—探测构型,将抽运光通过近场光学显微镜的光纤探针入射到样品表面,起到空间分辨成像和激发的作用,而探测光则通过时间延迟系

统,用来做时间扫描,最终得到时空分辨的信号.它是目前研究纳米结构表面和界面处光及其所激发的等离激元传播特性的十分方便的实验手段.实际操作中需注意光色散补偿.近场部分,光的入射和收集根据需要也有不同构型.在具体应用上,有着重于成像的,也有着重于传播位相的测量的,现就后者作一简介^[15].图11右上为实验构型,左上为光成像的伪彩色图(见网刊彩图),从中可以看到光的传播.光脉冲的位置与探测光的时间延迟呈线性关系.中间的图对应左上图中的D,有位相信息的展示,其中右侧部分放大来看是下图的伪彩色图,不但由位相得到了波长,也实际测量了传播速度.

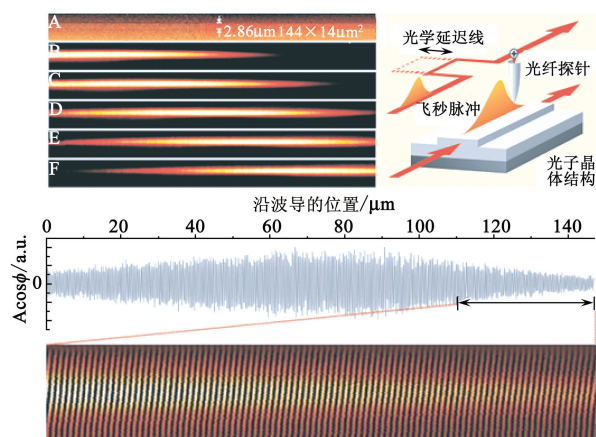


图11 时间分辨近场光学显微镜

4 国内超快光谱技术应用的现状

采用超快光谱学的方法研究凝聚态物质的基础物理特性在国际上有大量成功的范例,每年都有很多重要的科学会议召开,也有很多重要的工作发表于著名科学杂志.凝聚态物质的超快光谱学这一学科的生命力一方面来自于超快领域的发展,另一方面来自于凝聚态物理本身的发展,二者结合在一起,相得益彰.作者认为,与超快激光器和超快强场物理的研究相比,我国在(凝聚态物质的)超快光谱研究方面与国外领先国家的差距尤为明显;与凝聚态物质中的电学、磁学等研究领域相比,光学特别是超快光谱学的研究方面,我国比国外滞后更多.这是基本现状,有待我国相关领域的科学工作者们共同努力,继续提高;也有赖于整个物理领域的共同进步.

5 结束语

本文介绍了超快光谱技术的一般概念,时间分

辨原理,光谱探测构型,以及应用实例,旨在给国内繁忙的前辈、同仁、以及感兴趣的研究生朋友们提供一个稍微全面的素材.超快光谱学研究的内容涉及凝聚态物理的大部分领域,是凝聚态物质研究中一个不可或缺的实验手段;它既是研究物质与光的相互作用的高端实验手段,也是研究物质的时间分辨超快动力学特性的最佳可行途径.它的特点是科学上丰富多彩,技术上不拘一格.在实验运作上,一个高端的超快光谱实验已经脱离了“一个样品一台仪器一个测量”的简便模式,常常是针对特定的实验内容进行仔细和复杂的实验设计,有时需要新波段的激光器,有时还需要低温和强磁场工作环境.虽然实验做起来相对困难和复杂,所需的知识结构也横跨凝聚态物理和光物理两大领域,但是这也许正是凝聚态物质的超快光谱学的魅力所在.超快光谱技术提供了最短时间极限这一物理实验条件,为我们揭示了一些只有在这极短时间内“剪得断,理不乱”才能够发现和解释的物理秘密.它实现了“时”而有“间”,为我们提供了探索时间维度上的“细致”(相对于空间维度的“微观”而言)物理的一个最佳途径;也为我们用光学方法研究凝聚态物理拓宽了渠道.

致谢 作者感谢文中所有经说明和未经说明而引用的工作的作者们,还有很多很好的工作,本文没有引用但对作者行文有重要意义,在此也一并致谢.

参考文献

- [1] Bloembergen N. Rev. Mod. Phys., 1999, 71: S283
- [2] Stevens T E, Kuhl J, Merlin R. Phys. Rev. B, 2002, 65: 144304
- [3] Shah J. Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures. Springer, 1999
- [4] Strait J H *et al.* Nano Lett., 2009, 9: 2967
- [5] Reis D A *et al.* Ling scattering in solids IX (Cardona M & Merlin R eds.). Springer, 2007, 371
- [6] Goulielmarkis E *et al.* Nature, 2010, 466: 739
- [7] Bartels A, Dekorsy T *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 041117; Rev. Sci. Instrum., 2007, 78: 035107; Stoica V *et al.* Opt. Express., 2008, 16: 2322
- [8] Zhao J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 107203
- [9] Zhao J *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73: 184434
- [10] Awschalom D *et al.* (eds.). Semiconductor spintronics and quantum computation, Springer, 2002
- [11] Cao N *et al.* Physica C, 2008, 468: 894
- [12] Cao N *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 2257
- [13] Grüninger M *et al.* Nature, 2002, 418: 39
- [14] Polli D *et al.* Nature Materials, 2007, 6: 643
- [15] Balistreri M *et al.* Science, 2001, 294: 1080