

共振混频过程的超快弛豫现象研究

吕振国 符昌海 李庆行 余振新

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州)

摘要: 本文报导利用共振混频过程, 可在不利用超短脉冲激光情况下对皮秒甚至飞秒量级的超快弛豫进行测量。采用密度矩阵方法对该混频过程的二能级系统的非线性极化率 $\chi_R^{(3)}$ 进行了计算, 结果表明过程的频率特性与样品的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 有关。实验测量得到孔雀绿水溶液的 T_1 和 T_2 分别为 1.20 ps 和 0.09 ps。

Study of ultrafast relaxation phenomena based on resonant optical mixing process

Lü Zhenguo, Fu Changhai, Li Qingxing, Yu Zhenxin

(Institute of Laser and Spectroscopy, Zhongshan University)

Abstract: The measurement of ultrafast relaxation phenomena on the order of picoseconds or femtoseconds using the techniques based on resonant optical mixing process without ultrashort light pulses has been reported in this paper. By means of density-matrix method, we calculated the nonlinear polarizability $\chi_R^{(3)}$ for this resonant mixing process generated in a two-level system. The results show that the frequency characteristic in this paper depends on longitudinal (T_1) and transverse (T_2) relaxation times. The T_1 and T_2 relaxation times of Malachite Green in water have been also reported. Their values are 1.20 ps and 0.09 ps respectively.

一、引言

研究物质微观动力学过程可以用时域或频域的各种方法^[1,2]。尽管目前人们利用对碰撞脉冲锁模 (CPM) 染料激光器和进一步使用脉冲压缩技术, 已获得 6 fs 量级脉冲^[3], 但把

这些飞秒量级脉冲用到激光光谱学技术上迄今还存在着许多困难。所以，研究和发 展频域激光技术是非常重要和必要的。

本文详细地描述了近年来在非线性激光光谱学中发展起来的一种方法——共振光学混频过程^[4,5]。该方法是在频域范围内实施的。在研究物质超快弛豫现象中，它获取的信息和在时域上的超短脉冲技术获得的信息等价，而其时间分辨率不受激光脉宽的限制。文中采用密度矩阵方法对共振光学混频过程的二能级系统的非线性极化率 $\chi_R^{(3)}$ 进行了理论计算，结果显示该过程的频率特性与样品的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 有关。并给出了在某些特殊情况下， $|\chi_R^{(3)}|^2$ 随 $(\omega_2 - \omega_1)$ 的变化曲线。在实验中，我们选用可调谐染料激光器产生的两束入射光频率 ω_1 和 ω_2 均落在样品孔雀绿 $S_0 \rightarrow S_1$ 的电子跃迁带内，并利用该共振混频过程对孔雀绿水溶液样品进行测量，得到 T_1 和 T_2 分别为1.20ps和0.09ps。最后我们还分析了各种附加效应对实验结果的影响。

二、理 论

当入射激光频率与物质中某两跃迁能级共振时，激光与物质相互作用的信息将主要来源于所对应的两个能级。为简明起见，可以近似地把某一物质系统当作两能级系统来考虑，并

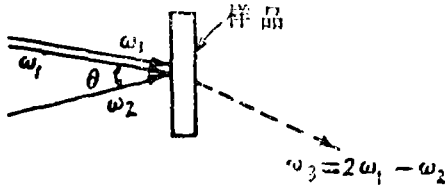


图 1

实线为输入激发光 虚线为输出信号光

且假定系统是非均匀展宽的。当入射光 ω_1 和 ω_2 作用于该系统时(如图1所示)，所产生的新频率 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ 的非线性极化率 $\chi_R^{(3)}(\omega_3)$ 可由如下方法求出：对固定 ω_0 而言，先计算出粒子在 ω_3 处的非线性极化强度元；再用该结果在整个 ω_0 范围上积分，得到了宏观的非线性极化强度值。

在电偶极矩近似下，两能级系统的密度矩阵元 ρ 随时间演变可用下述方程表述^[6]：

$$\frac{d\rho_D}{dt} = -\frac{2i}{\hbar} (H_{ab} \rho_{ba} - \rho_{ab} H_{ba}) - \frac{1}{T_1} (\rho_D - \rho_D^{(0)}) \quad (1)$$

$$\frac{d\rho_{ba}}{dt} = \frac{d\rho_{ab}^*}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H_{ba} \rho_D - \left(-\frac{1}{T_2} + i\omega_0\right) \rho_{ba} \quad (2)$$

$$H_{ba} = H_{ab}^* = -\mu_{ba} [E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t)] + C.C. \quad (3)$$

式中， $\rho_D = \rho_{aa} - \rho_{bb}$ ； a 表示基态； b 表示激发态； (0) 表示平衡值； E_1 和 E_2 分别为两入射激光束的电场振幅； μ_{ba} 是电偶矩矩阵元； T_1 和 T_2 分别是样品的纵向和横向弛豫时间。

为了简明，在此认为两束入射激光具有相同的线偏振。若 γ 和 γ' 分别表示 $b \rightarrow a$ 和 $a \rightarrow b$ 的布居衰减率，则 $T_1 = (\gamma + \gamma')^{-1}$ 。对于光学跃迁通常可忽略 γ' 和 $\rho_{ba}^{(0)}$ ，并认为 μ_{aa} 和 μ_{bb} 为零值，进一步假定 $\rho_{aa} + \rho_{bb} = 1$ ，即假定在该两能级系统之外的能级不存在粒子布居，能量转移以及交叉弛豫等过程。

对于小的微扰， ρ 的稳态解可用幂指数形式写出：

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \dots + \rho^{(n)} + \dots \quad (4)$$

式中， $\rho^{(n)}$ 是与激光第 n 能级场强成比例。在频率 δ 处的傅里叶元可借助循环迭代近似法求出：

$$\rho_{ba}^{(n)0} = \frac{[H_{ba} \rho_D^{(n-1)}]_{-\delta}}{ih[T_2^{-1} + i(\omega_0 - \delta)]} \cdot \exp(-i\delta t) \quad (5)$$

$$\rho_D^{(n), \delta} = \frac{[H_{ab} \rho_{ba}^{(n-1)} - \rho_{ab}^{(n-1)} H_{ba}]_{-\delta}}{Z i \hbar (T_1^{-1} - i\delta)} \cdot \exp(-i\delta t) + C.C. \quad (6)$$

式中, $[\]_{-\delta}$ 表示括号内项的值与 $\exp(-i\delta t)$ 成比例。

对本文实验中用到的孔雀绿样品, 仅考虑粒子非线性极化三次项的情况, 对频率 ω_3 的粒子非线性极化强度元应满足下式:

$$\rho^{(3)\omega_3} = \mu_{ab} \rho_{ab}^{(3)\omega_3} + C.C. \quad (7)$$

矩阵元 $\rho_{ba}^{(3)\omega_3}$ 由方程 (5) 式和 (6) 式得到:

$$\rho_{ba}^{(3)\omega_3} = \frac{-2i\mu_{ba} |\mu_{ba}|^2 \rho_D^{(0)} E_1^2 E_2^*}{\hbar^3 [T_1^{-1} + i(\omega_2 - \omega_1)] B_3} \cdot \left(\frac{1}{B_2^*} + \frac{1}{B_1} \right) \cdot \exp(-i\omega_3 t) \quad (8)$$

$$B_j = T_2^{-1} + i(\omega_0 - \omega_j) \quad (j=1, 2, 3) \quad (9)$$

在非均匀展宽情况下, 宏观的非线性极化强度由下式给出:

$$P^{(3)\omega_3} = N \int_0^\infty g(\omega_0) \rho^{(3)\omega_3}(\omega_0, t) d\omega_0 \quad (10)$$

式中, N 为粒子密度; $g(\omega_0)$ 为满足归一化条件的分布函数:

$$\int_0^\infty g(\omega_0) d\omega_0 = 1 \quad (11)$$

根据定义, 非线性极化率 $\chi_R^{(3)}$ 应满足下式:

$$P^{(3)\omega_3} = \chi_R^{(3)} E_1^2 E_2^* \exp(-i\omega_3 t) + C.C. \quad (12)$$

如果非均匀加宽 $(\Delta\omega)_i$ 达到下列条件:

$$(\Delta\omega)_i \gg T_2^{-1}, T_1^{-1}, |\omega_2 - \omega_1| \quad (13)$$

则函数 $g(\omega_0)$ 相对于 $P^{(3)\omega_3}$ 的变化足够缓慢, 故在方程(10)中可将 $g(\omega_0)$ 提出积分号外, 并在下述条件下进一步简化:

$$\omega_1, \omega_2 \gg T_2^{-1}, |\omega_2 - \omega_1| \quad (14)$$

故可得 $\chi_R^{(3)}$ 最后表达式:

$$\chi_R^{(3)} = \frac{iK_3}{(1+i\omega_d T_1)(1+i\omega_d T_2)} \quad (15)$$

式中, $\omega_d = \omega_2 - \omega_1$, 且

$$K_3 = -2\pi |\mu_{ba}|^4 N \rho_D^{(0)} g(\omega_0) T_1 T_2 \hbar^{-3} \quad (16)$$

$\chi_R^{(3)}$ 的实、虚部以及绝对值分别表示如下:

$$\chi_r^{(3)} = \frac{K_3 (T_1 + T_2) \omega_d}{(1 + \omega_d^2 T_1^2)(1 + \omega_d^2 T_2^2)} \quad (17)$$

$$\chi_i^{(3)} = \frac{|K_3|}{\{(1 + \omega_d^2 T_1^2)(1 + \omega_d^2 T_2^2)\}^{1/2}} \quad (18)$$

$$|\chi_R^{(3)}| = \frac{|K_3|}{\{(1 + \omega_d^2 T_1^2)(1 + \omega_d^2 T_2^2)\}^{1/2}} \quad (19)$$

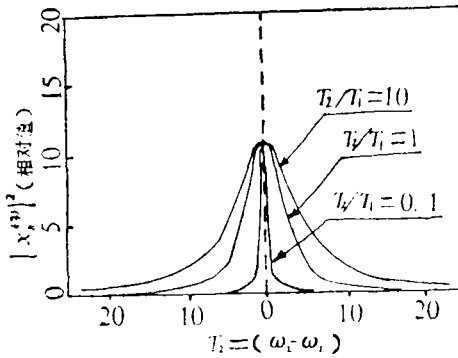


图2 当 T_2/T_1 等于某些特定值时， $|\chi_R^{(3)}|^2$ 随 $\omega_d = \omega_2 - \omega_1$ 变化曲线

方程(15)~(19)表明：非线性三阶极化率 $\chi_R^{(3)}$ 与 $\omega_d = \omega_2 - \omega_1$ 的函数关系。要测量 $\chi_R^{(3)}$ (ω_d)函数，可直接给出纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 的信息，而非非均匀加宽值无关。因为 K_3 相对于 ω_d 变化很慢或几乎不变。因此，方程(15)表述的混频过程，为确定分子系统的超快弛豫时间 T_1 和 T_2 提供了一种强有力的方法。

根据光强的定义，在频率 ω_3 处的输出光强应与 $|\chi_R^{(3)}|^2$ 成比例。图2给出了当 T_2/T_1 取某些特定值时， $|\chi_R^{(3)}|^2$ 随 ω_d 的变化情况。只要实验测定 ω_d 的光强讯号 $|\chi_R^{(3)}|^2$ 随 ω_d 的变化曲线，就可求出样品的 T_1 和 T_2 值。

三、实验装置与技术

用XeCl准分子激光($\lambda = 308\text{nm}$)泵浦两台若丹明B染料激光器，其波长调谐范围为 $588\text{nm} \sim 644\text{nm}$ ，输出脉宽为 10ns ，线宽约为 0.18cm^{-1} ，单脉冲输出能量为 $200\mu\text{J} \sim 800\mu\text{J}$ ，脉冲频率为 10pps ，这两束染料激光的线偏振方向相互一致，并共同平行入射到会聚透镜L上($f = 34\text{cm}$)，两焦点以 $\theta \approx 1^\circ$ 的小角度重合在样品池中，焦点重合处的光斑直径小于 0.2mm 。样品池用很薄的盖玻片制成，通光厚度为 0.19mm 。样品为孔雀绿水溶液，浓度为： $3 \times 10^{-4}\text{M/l}$ 。 ω_3 的信号经单色仪由光电倍增管接收后，输入示波器监视和Boxcar中处理，最后用x-y记录仪记下 λ_2 调谐时 ω_3 信号的函数变化。

四、实验结果和讨论

在实验设计中，两束激光 ω_1 和 ω_2 以一小夹角 θ (见图1)入射到样品池中。在 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ 处的信号光输出方向满足以下波矢关系：

$$\vec{k}_3 = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2 \quad (20)$$

选用适当的光阑，把强的两束入射光滤去，仅让弱的信号光通过，进行接收记录。

当两束入射光波 k_1 和 k_2 的夹角 θ 很小时，其相干长度 $l_c = \pi/\Delta k$ 与波长 λ 和夹角 θ 如下：

$$l_c \approx \lambda/2n\theta^2 \quad (21)$$

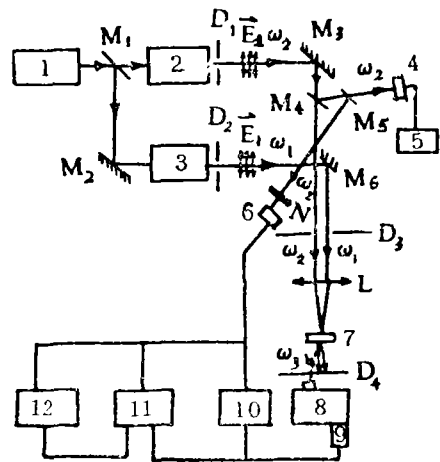


图3 实验装置图

1—准分子激光器 2、3—染料激光器 4、5—能量计 6—光电探头 7—样品池 8—单色仪 9—光电倍增管 10—示波器 11—Boxcar 12—记录仪

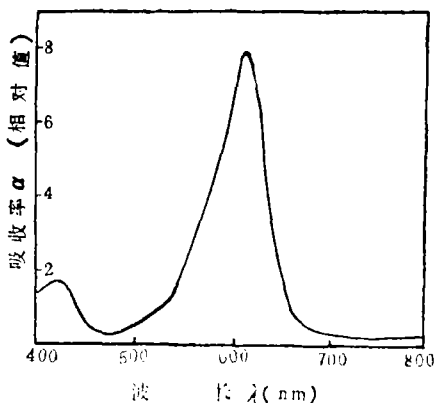


图4 孔雀绿水溶液 $S_0 \rightarrow S_1$ 电子跃迁的吸收谱

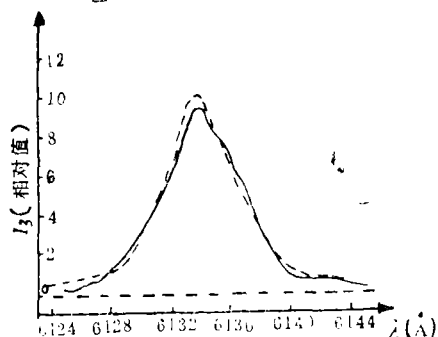


图5 扫描记录时, I_3 随调谐波长 λ_2 的变化曲线

样品为孔雀绿水溶液 ($\lambda_1 = 6134 \text{ \AA}$) 虚线为取 $T_1 = 1.2 \text{ ps}$ 和 $T_2 = 0.09 \text{ ps}$ 时的理论曲线

式中, n 为样品的折射率, λ 是 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 的平均值。由(21)式可知该共振混频过程的相干长度 l_c 随 θ 角增加而骤减, 即信号强度与 θ^2 成反比关系。故在实验测量上, 要兼顾信号空间滤波效应和输出信号强度的折衷关系。在我们的实验中 θ 角约等于 1° , 则相干长度 l_c 约 0.75 mm 。

由于孔雀绿及其它的同类染料分子在低粘滞系数的溶剂中 (如在水中) 具有十分短的纵向和横向弛豫时间, 故对其典型弛豫现象的观测是很有示范意义的^[7]。图4是孔雀绿的吸收谱, 其电子跃迁 $S_0 \rightarrow S_1$ 吸收带的峰值在 $6100 \text{ \AA} \sim 6200 \text{ \AA}$ 范围内, 因此在实验中, 我们选择 $\lambda_1 = 6134 \text{ \AA}$ 为固定波长, 把调谐波长 λ_2 选在 $6125 \text{ \AA} \sim 6145 \text{ \AA}$ 范围内变化。根据上述获得的理论公式, 可以估算出 I_3 强度相对于 I_1 和 I_2 的比值为 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ 量级, 在测量过程中要小心避免 I_1 和 I_2 的干扰。

为了准确地获得 I_3 随 $\omega_4 = \omega_2 - \omega_1$ 变化的函数关系, 在实验上分别进行了同步扫描记录和逐点记录, 得到的实验结果是一致的。图5为同步扫描记录所得的 $I_3 - \lambda_2$ 曲线。图6为逐点记

表1 采用各种方法测量孔雀绿分子的 T_1 和 T_2 值的比较表

作者	溶剂 (室温)	T_1 (ps)	T_2 (ps)	采用的测量方法	参考文献
J.J.Song et al.	水	1.2 ± 0.1	≤ 0.02	偏振光谱学方法	8, 9
E.P.Ippen	甲醇	2	?	时间域的光探针法	10
M.Stavola	水	2 ± 1	?	时间域的条纹相机法	11
P.Wirth	乙醇	5 ± 3	?	双光子荧光技术	12
中大激光所	水	1.40	?	频率域的感应光栅法	13
R.Trebino et al.	水	1.4 ± 0.1	?	调谐激光感应光栅法	2, 14
中大激光所	水	1.20	0.09	共振光学混频法	本文

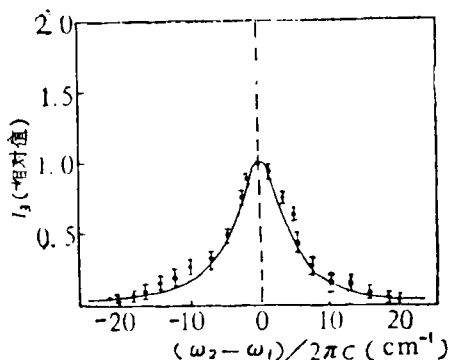


图 6

I_3 为逐点记录实验值 实线为取 $T_1 = 1.20$ ps 和 $T_2 = 0.09$ ps 时的理论曲线 样品为孔雀绿水溶液 $\lambda_1 = 6134 \text{ \AA}$ $\lambda_2 = 6125 \text{ \AA} \sim 6145 \text{ \AA}$

应、非共振极化率 $\chi_{NR}^{(3)}$ 、干涉效应以及能级交叉弛豫过程等因素对实验结果的影响。事实上,这些附加效应肯定会同时存在,然而从表1给出的比较结果可见,尽管忽略了上述附加效应,但本文的测量方法和取得的实验结果还是十分准确可靠的。

参 考 文 献

- [1] Ye P, Shen Y R, Phys. Rev. (A), 1982; 25 (4) :2183
- [2] Trebino R et al., IEEE J.Q.E., 1986; 22 (8) :1413
- [3] Fork R L et al., Opt. Lett., 1987; 12 (7) :483
- [4] Yajima T et al., Phys. Rev. (A), 1978; 17 (1) :309
- [5] Yajima T et al., Phys. Rev. (A), 1978; 17 (1) :324
- [6] Shen Y R, The principles of nonlinear optics. New York: John Wiley and Sons, 1984 : 379
- [7] Sundstrom V et al., J.Chem.Phys., 1984; 81 (10) :3463
- [8] Song J J et al., Phys. Rev. (A), 1978; 17 (4) :1439
- [9] Lee J H, Ph.D. dissertation, Los Angeles: Universty of Southern California, 1979
- [10] Ippen E P et al., Chem. Phys. Lett., 1976; 38 (3) :611
- [11] Stavola M et al., Opt. Comm., 1980; 34 (3) :404
- [12] With P et al., Opt. Comm., 1977; 20 (1) :155
- [13] 吕振国等, 中国光学学会第四届全国基础光学学术报告论文, 重庆: 1989.12
- [14] Trebine R et al., J.Chem. Phys., 1983; 79 (8) :3621

*

*

*

作者简介: 吕振国, 男, 1963年12月出生。讲师, 博士。从事超快激光技术和非线性激光光谱学等领域研究。

录所得的 $I_3(\omega_d)$ 曲线。我们用 $T_1 = 1.20$ ps 和 $T_2 = 0.09$ ps 代入公式 (19) 进行计算机拟合, 计算的理论结果分别绘在图5和图6上。由此, 我们最后获得孔雀绿水溶液的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 分别是 1.20 ps 和 0.09 ps。把该结果同其他作者利用别的激光光谱学方法测量的结果进行比较, 见表1。

五、结 束 语

本文对共振光学混频过程进行了详细的论述, 并采用该混频过程研究孔雀绿水溶液的超快弛豫现象, 得到纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 分别是 1.20 ps 和 0.09 ps。

应该指出的是在以上理论推导和实验分析处理中, 都忽略了样品的热光栅效应、饱和效

符昌海, 男, 1965年3月出生。助教。从事非线性光学研究。

李庆行, 见本刊1989; 13 (4) :12

余振新, 见本刊1989; 13 (4) :12

收到修改稿日期: 1990年3月29日。

• 简 讯 •

第十届全国激光学术报告会暨激光器 诞生30周年纪念会在内蒙古召开

1990年7月25日在内蒙古自治区呼和浩特市隆重召开了第十届全国激光学术报告会暨激光器诞生30周年纪念会。这次大会是由中国光学学会、中国电子学会和中国光学行业协会联合举办, 内蒙古大学、中科院上海光学精密机械研究所、西南技术物理研究所和华北光电研究所共同筹备, 内蒙古大学承办。

全国人大常委会严济慈副委员长亲自题写了以激光为句首的“激励科技千万军 光大中华文明史”题词, 勉励激光界科技工作者, 并对大会表示热烈祝贺。

著名科学家、全国科协副主席、中国光学学会和中国光学行业协会理事长王大珩, 中国电子学会理事长孙俊人出席了大会, 并作了重要讲话。内蒙古自治区人大和政府部门的有关领导应邀出席了会议, 向来自全国各地的代表表示热烈欢迎。

西南技术物理研究所由中国光学学会理事、四川省光学学会理事长、西南技术物理研究所所长杨庆俊率领的5人代表团出席了会议。杨庆俊同志应邀向全体大会作了题为军用激光技术的进展与展望的专题导向报告, 报告分析了30年来军用激光技术发展状况, 重点介绍了国内尤其是80年代——激光技术发展的第三个10年在军用激光技术方面的可喜进步(如军用激光材料、激光发射器件、激光探测器件、激光应用技术等所取得的一系列成果), 阐述了军用激光产业的发展状况以及其对军用激光技术的促进和对民用激光产品的带动。指出在激光发展的第四个10年, 军用技术也将以崭新面貌跨入下一世纪。杨庆俊同志在报告中对未来10年作了简短的预测和展望, 提出了若干重要技术问题, 希望得到有关方面关注。包括杨庆俊同志的导向报告在内的四个大会报告, 受到全体代表的欢迎。西南技术物理所的其他代表分别在分会场作了学术报告(见本刊封三图片报导)。

这次会议收到学术论文518篇, 经过评审录用了253篇(激光器件与技术116篇, 应用62篇, 激光基础理论75篇), 选作大会或分会宣读的论文190篇, 其余书面交流。出席大会的代表260余人, 据悉其中高级职务的代表约120余人, 接近代表总数的50%。代表中有为开辟和发展我国激光界作出重大贡献的老一辈科学家, 有肩负重任埋头于激光事业的中年骨干, 还有生气勃勃勇于开拓的青年科技工作者, 老、中、青科学家济济一堂, 共同回顾过去和展望未来, 洋溢着团结合作、相互学习的热烈气氛, 决心为发展我国激光技术而共同作出贡献。

(祖 兰 供稿)