

用光子回波技术测量物质的横向弛豫时间

符昌海 邓锐利 周达君 李庆行 余振新

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州)

摘要: 本文采用密度矩阵法推导光子回波讯号强度与激光光脉冲相对延迟的一般关系, 得出二脉冲、三脉冲光子回波强度随时延的变化公式。实验上, 用可调谐染料激光器作为光源, 分别采用二脉冲、三脉冲光子回波技术, 测得室温常压下饱和碘蒸气的横向弛豫时间 T_2 约为140ps。

Measurement of the transverse relaxation time of material by photon echo techniques

Fu Changhai, Deng Ruili, Zhou Dajun, Li Qingxing, Yu Zhenxin
(Institute of Laser and Spectroscopy, Zhongshan University)

Abstract. The relation between the intensity of photon echo signal and the optical delay time is derived by using the density matrix method. The application to two pulse and three pulse photon echo techniques is given. The transverse relaxation time of saturated iodine gas under regular temperature and pressure is measured experimentally by the two and three pulse photon echo techniques, and the measurement result is about 140 ps.

一、引 言

近年来,用瞬态光谱技术探测超快弛豫过程有着很大的进展。S. Asaka^[1], N. Morita^[2]等人从理论上发现: 在用光子回波技术测量分子的横向弛豫时, 其时间分辨率极限并不取决于激发脉冲的脉宽, 而是由其相干时间决定; 并且从实验上证实了这个结论。但是, 他们的实验往往只采用二脉冲光子回波技术测量物质的横向弛豫时间, 而用三脉冲光子回波技术测量却很少。从我们的实验可知, 采用三脉冲光子回波技术更易调出讯号来, 并且其背景杂散光也较少。

本文首先用密度矩阵法推导出在二能级近似下的二脉冲、三脉冲光子回波讯号强度随时间延迟的关系式, 然后在实验上, 采用二脉冲、三脉冲光子回波技术测得室温常压下饱和碘蒸气的横向弛豫时间 T_2 , 并对两种实验方法进行比较。

二、理论分析

用密度矩阵方法推导在二能级近似下二脉冲、三脉冲相继激发物质系统时, 产生的光子

回波讯号随时延变化的公式；并通过实验测得的讯号强度随时延的变化关系拟合出物质的横向弛豫时间。

1. 一般讨论

当介质在光脉冲作用下，由电场 $\vec{E}(\vec{r}, t)$ 感应产生的电极化强度 $\vec{P}(\vec{r}, t)$ 形成瞬态相干辐射源，其对应相干辐射场 $\vec{E}(\vec{r}, t)$ 的时间行为决定于 $\vec{P}(\vec{r}, t)$ ，而辐射强度 I 可以写成：

$$I \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{P}(t)|^2 dt \quad (1)$$

感应电极化强度：

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = N \langle \vec{\mu} \rangle = N \text{Tr}[\rho(t) \vec{\mu}] \quad (2)$$

式中， N 为粒子数密度； $\vec{\mu} = -e\vec{r}$ 为电偶极矩； $\rho(t)$ 为描述物质运动的密度算符，它对外场的动态响应由刘维方程决定^[3]：

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} [H_0 + H_I + H_R, \rho] \quad (3)$$

式中， H_0 ， H_I ， H_R 分别是无外场，有外激发场和外界热源时系统的哈密顿量。

在热源作用下系统发生的弛豫表示为：

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{relax}} = \frac{1}{i\hbar} [H_R, \rho] \quad (4)$$

密度矩阵 $\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle$ 反映处于状态 $|n\rangle$ 和 $|m\rangle$ 的相位相关性；当系统处在热平衡时 $\rho_{nm} = 0$ ，即完全不相关。当系统受到光脉冲激发后， ρ_{nm} 偏离热平衡时则有一定的相关性，假设这时 ρ_{nm} 是随时间作指数衰减的，即

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{nm})_{\text{relax}} = -(T_{2, nm})^{-1} \rho_{nm} \quad (5)$$

式中， $T_{2, nm}$ 表明处于 $|n\rangle$ 和 $|m\rangle$ 态的系统相关性随时间衰减的快慢，并称为横向弛豫时间或退相时间。

物质系统若等效为二能级近似系统，在准单色共振激发下，其密度矩阵元能在转动坐标系中表示为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{11} &= \frac{i\varepsilon_{12}}{2} \left\{ \rho_{22} \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)] - \hat{\rho}_{12} \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)] \right\} + k_{21} \rho_{22} \\ \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{12} &= \frac{i\varepsilon_{12}}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)] - (T_2^{-1} - i\Delta) \hat{\rho}_{12} \\ \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{21} &= \frac{i\varepsilon_{12}}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)] - (T_2^{-1} + i\Delta) \hat{\rho}_{21} \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{22} &= \frac{i\varepsilon_{12}}{2} \left\{ \hat{\rho}_{12} \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)] - \hat{\rho}_{21} \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)] \right\} - k_{21} \rho_{22} \end{aligned} \quad (6)$$

式中， $\varepsilon_{12} = \mu_{12} E_0(\vec{r}, t) / \hbar$ 称为拉比频率， Δ 为激发光频率与二能级系统的跃迁频率差。在转动坐标中 $\hat{\rho}_{12}, \hat{\rho}_{21}$ 与在实验坐标系中的 ρ_{12}, ρ_{21} 的关系为：

$$\hat{\rho}_{12} = \rho_{12} e^{-i\omega_L t}, \quad \hat{\rho}_{21} = \rho_{21} e^{i\omega_L t} \quad (7)$$

又(6)式可以写成:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = iL\rho \quad (8)$$

式中, L 为刘维算符, 其形式解为: $\rho(t) = e^{iLt} \rho(0)$ (9)

假设系统受激发场作用的响应分成两部分: (1) 当存在激发场时, $e^{iL_A t} = A(\varepsilon_{12} t)$; 这时设脉冲的相干带宽大于所研究的跃迁均匀或非均匀线宽, 并认为是共振激发(即 $\Delta = 0$), 还略去激发期间的衰减; (2) 当不存在激发场时, $e^{iL_B t} = B(t)$, 这时 Δ 描述系统中跃迁频率的分布。故一个脉冲对物质系统的影响能用它的面积描述, 与其时间形状无关。

$$\text{脉冲面积 } \theta = \frac{\mu_{12}}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) dt \quad (10)$$

据(8)~(10)式能求出:

$$e^{iL_A t} = A(\varepsilon_{12} t) = A(\theta) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \cos\theta & -i\alpha^* \sin\theta & i\alpha \sin\theta & 1 - \cos\theta \\ -i\alpha \sin\theta & 1 + \cos\theta & \alpha^2 (1 - \cos\theta) & i\alpha \sin\theta \\ i\alpha^* \sin\theta & \alpha^{*2} (1 - \cos\theta) & 1 + \cos\theta & -i\alpha^* \sin\theta \\ 1 - \cos\theta & i\alpha^* \sin\theta & -i\alpha \sin\theta & 1 + \cos\theta \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$e^{iL_B t} = B(t) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 - e^{-t/T_1} \\ 0 & \exp[-(T_2^{-1} - i\Delta)t] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp[-(T_2^{-1} + i\Delta)t] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-t/T_1} \end{bmatrix} \quad (12)$$

式中, $\alpha = \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi)]$, $T_1^{-1} = k_{21}$ 。

当 n 个脉冲相继激发系统时, 由下式计算系统的演化:

$$\rho(t) = B(t) A(\theta_n) B(t_{n-1}, n) A(\theta_{n-1}) \cdots A(\theta_1) \rho(0) \quad (13)$$

式中, $t_n, n-1 = t_n - t_{n-1}$ 。

由(2)式知系统的相干辐射性质是由非对角元素 ρ_{12} 和 ρ_{21} 决定的, 因 $\rho_{12} = \rho_{21}^*$, 均匀增宽系统的极化强度:

$$P(\Delta, t) = N \text{Tr}[\rho(\Delta, t) \mu] \quad (14)$$

而 $\text{Tr}[\rho(\Delta, t) \mu] = \mu_{12} [\rho_{12}(\Delta, t) + \rho_{21}(\Delta, t)]$

故

$$\begin{aligned} P(\Delta, t) &= N \mu_{12} [\rho_{12}(\Delta, t) + \rho_{21}(\Delta, t)] = 2N \mu_{12} \text{Re}[\rho_{12}(\Delta, t)] \\ &= 2N \mu_{12} \text{Re}[\hat{\rho}_{12}(\Delta, t) e^{i\omega_L t}] \end{aligned} \quad (15)$$

式中, μ_{12} 为跃迁偶极矩阵元。

从(7)式和(13)式能求出任意时刻的 ρ_{12} 和 $\hat{\rho}_{12}$ 。

2. 二脉冲光子回波

将上述得到的 n 个脉冲相继作用在介质后, 系统密度算符 $\rho(t)$ 的变化关系运用到二脉冲光

子回波时有:

$$\rho(t) = B(t)A(\theta_2)B(t_{12})A(\theta_1)\rho(0) \quad (16)$$

初始条件为:

$$\rho_{12}(0) = 0; \rho_{21}(0) = 0; \rho_{11}(0) = 1 \quad (17)$$

代入具体形式后有:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{12} = & \frac{i}{4} \sin\theta_1 (1 - \cos\theta_2) \exp[-(t+t_{12})/T_2] \\ & \times \exp[i\Delta(t-t_{12})] \exp\{-i[(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r} + (2\varphi_2 - \varphi_1)]\} \end{aligned} \quad (18)$$

而 $\rho_{12} = \hat{\rho}_{12} e^{i\omega_L t}$, 故

$$\begin{aligned} \rho_{12} = & \frac{i}{4} \sin\theta_1 (1 - \cos\theta_2) \exp[-(t+t_{12})/T_2] \exp\{-i[(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r} \\ & + (2\varphi_2 - \varphi_1)]\} \exp\{i[W_L t + \Delta(t-t_{12})]\} \end{aligned} \quad (19)$$

假设能级非均匀增宽的线形函数为高斯形,

即

$$g(\Delta) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}} \exp(-\Delta^2 T_2^{*2}/2) \quad (20)$$

式中, T_2^* 为非均匀退相时间。当跃迁频率 ω_{21} 有一个分布时, 系统总极化强度为:

$$\vec{P}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta) P(\Delta, t) d\Delta \quad (21)$$

若 $g(\Delta)$ 是高斯分布, 由 (2) 式, (19) 式, (21) 式得:

$$\vec{P}(t) \propto \exp[-(t_{12}+t)/T_2] \exp[-(t-t_{12})^2/2T_2^{*2}] \quad (22)$$

当 $t = t_{12} - T_2^{*2}/T_2$ 时, $\vec{P}(t)$ 取最大值。

由 (1) 式得出光子回波强度 $I_e(t_{12} = \tau_{12})$:

$$I_e(\tau_{12}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |P(t)|^2 dt \approx A |\vec{P}_{max}|^2 \Delta t = I_0 \exp[-4\tau_{12}/T_2 + 2T_2^{*2}/T_2^2] \quad (23)$$

光子回波方向满足相位匹配条件:

$$\vec{k}_e = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$$

因此, 通过测量 I_e 随时延 τ_{12} 的变化, 求出 T_2 。

3. 三脉冲光子回波

用三个频率相同脉冲激发一个二能级系统的密度算符 $\rho(t)$ 由下式决定:

$$\rho(t) = B(t)A(\theta_3)B(t_{23})A(\theta_2)B(t_{12})A(\theta_1)\rho(0) \quad (24)$$

代入具体形式后简化得:

$$\begin{aligned} \rho_{12} = & \frac{i}{4} \sin\theta_1 \sin\theta_2 \sin\theta_3 \exp(-t_{23}/T_1) \exp[-(t+t_{12})/T_2] \\ & \times \{\exp[i\Delta(t-t_{12})] \exp\{i[\omega_L t - (\vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r} \\ & + (\varphi_3 + \varphi_2 - \varphi_1)]\} + \exp[i\Delta(t+t_{12})]\} \end{aligned}$$

$$\times \exp\{i[\omega_L t - (k_3 - k_2 + k_1) \cdot r + (\varphi_3 - \varphi_2 + \varphi_1)]\} \quad (25)$$

由上式能够看出，回波有两个方向，在此仅考虑实际上测量的后向光子回波，即

$$\vec{k}_e = \vec{k}_3 - \vec{k}_2 + \vec{k}_1$$

由(2)、(24)两式得：

$$\vec{P}(t) \propto \exp[-(t_{12} + t)/T_2] \exp[-(t - t_{12})^2/2T_2^*{}^2] \quad (26)$$

类似二脉冲回波的处理得：

$$I_e = I_0 \exp[-4\tau_{12}/T_2 + 2T_2^*{}^2/T_2^2] \exp[-2\tau_{23}/T_1] \quad (27)$$

式中， τ_{23} 为第二脉冲与第三脉冲的时间延迟。

由上式通过测光强 I_e 随 τ_{12} 的变化求 T_2 ；随 τ_{23} 的变化求纵向弛豫时间 T_1 。

三、实验方法和结果

实验上所用的激光光源是由 XeCl 准分子激光器泵浦的可调谐染料激光器。准分子激光器输出能量约400mJ；波长为308nm；脉冲重复率最高达25Hz；脉宽约为17ns。激光器所用的染料为Coumarin102和Coumarin307的混合物。它的输出光波长调至4880Å；偏振方向垂直于水平面；相干时间约65ps；脉宽为10ns，峰值功率约为100kW。

三脉冲后向光子回波光路如图1所示。在染料激光器输出端加一焦距为70cm的透镜，目的是为了尽可能保证光束的质量；光束经分光镜 S_1 分成两束；再经 S_2 分两束，构成了第一、二、三激发脉冲 E_1 、 E_2 、 E_3 。 E_1 经延迟后与 E_2 由一个焦距为30cm的透镜聚焦到样品上；光束 E_3 也经过适当延迟后，再调至与 E_1 共线。透镜 F_1 也是为了保证光束 E_3 到达样品时有较好质量而设。所有延迟光路均由一个全反棱镜和可移动的精密平台构成。后向光子回波讯号沿着 E_2 的反方向传播，其偏振方向也是垂直于水平面，并在 E_2 的光路上放置一个薄波片，角度尽量接近布儒斯特角，光子回波讯号由其引出，进入测量系统。

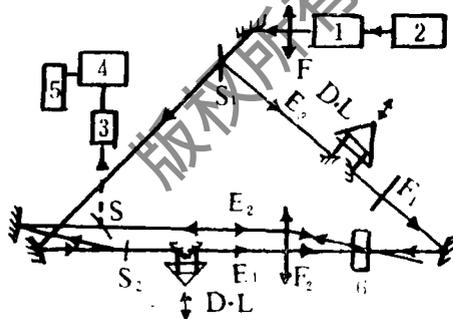


图1 三脉冲后向光子回波光路图

- 1—染料激光器 2—准分子激光器
- 3—光电倍增管 4—矩形波串
- 5—X-Y记录仪 6—样品

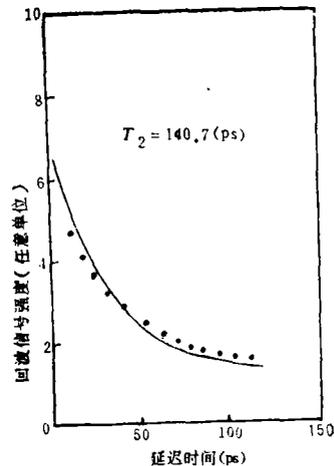


图2 三脉冲光子回波随光束延迟的变化关系

图2表示三脉冲后向光子回波讯号随光束 E_1 和 E_2 相对延迟 τ_{12} 的变化关系。图中的实点为实验测量值，实线是它的理论拟合曲线。常压室温饱和碘分子蒸气的横向时间 T_2 由(27)式拟合求得约为140.7(ps)。

二脉冲光子回波实验装置见图3所示。它除了比图1所示少了第三束 E_3 外,其余光路设置与三脉冲光路基本一样,这样也便于比较实验结果。它的前向光子回波讯号随 E_1 和 E_2 的相对延迟 τ_{12} 的变化关系如图4所示。图中实点和实线分别为它的实验测量值和理论拟合曲线。由(23)式拟合出样品的 T_2 约为142.6ps。同三脉冲后向光子回波测得的 T_2 很接近。对相干时约为65ps来说,其分辨率是足够的。

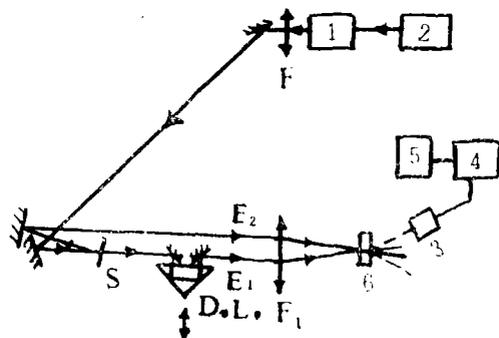


图3 二脉冲后向光子回波光路图

- 1—染料激光器 2—准分子激光器
3—光电倍增管 4—矩形波串
5—X-Y记录仪 6—样品

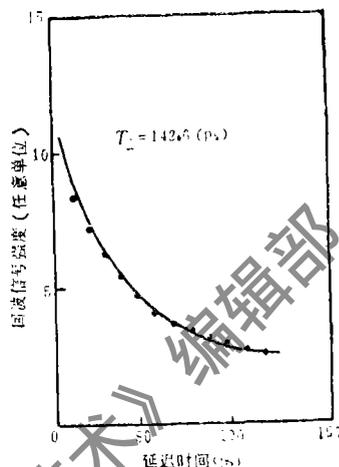


图4 二脉冲光子回波随光束延迟的变化关系

显然,三脉冲比二脉冲光子回波光路所用元件多,但是由于它的光路配置较易满足相位匹配条件,故三脉冲光路调谐亦不困难;又由三脉冲的后向光子回波在测量时不象二脉冲前向光子回波那样易受激发光和杂散光的影响,故其讯号光束质量较高;同时三脉冲光子回波技术还能测量纵向弛豫时间 T_1 等。

因此,对物质超快弛豫过程采用光子回波技术测量其横向弛豫时间是一个比较简便有效的方法。

参 考 文 献

- [1] Asaka S, Nakatsuka H, Fujiwara M *et al.* Phys Soc Japan, 1989; 56 (6): 2007
[2] Morita N, Yajima T. Phys Rev (A), 1984; 30 (5): 2525
[3] Morita N, Tokizaki T, Yajima T. J O S A (B), 1987; 4(8): 1298

*

*

*

作者简介:符昌海,男,1965年出生。助教,硕士。从事非线性光学研究。

邓锐利,男,原该所硕士生。

周达君,男,1943年出生。副教授。从事非线性激光光谱研究。

李庆行,余振新,请见本刊1989; 13 (4): 12。

收稿日期:1991年6月10日。

收到修改稿日期:1991年7月29日。