

比较发光法与双光子吸收的特性

Abstract: The characters of two-photon absorption in gases, liquids and solids are discussed by means of semiclassical theory and comparative luminescence experiments. It is shown that the two-photon absorption for electric dipole-forbidden levels is dipole-dipole transition. Both one-photon absorption of the laser second harmonic and two-photon absorption of the laser fundamental harmonic are allowed in some materials.

在非线性光学中,双光子吸收是一个重要的课题。目前,关于这一课题的实验与理论研究,已被广泛用于光谱技术、基本参数测量和光学多稳态的探讨等方面。有些书籍或文章在论及双光子吸收时说:对于那些电偶极禁戒跃迁的能级能够发生双光子吸收。那么由此能否说双光子吸收具有四极跃迁的形式呢?对单光子吸收是“允许”的能级能否发生双光子吸收呢?本文从以下几个方面讨论了这些问题。

一、考虑有两个模的电场

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\hat{e}_1 E_1 e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega_1 t} + \hat{e}_2 E_2 e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega_2 t}) + CC \quad (1)$$

其中 \hat{e}_1, \hat{e}_2 为偏振方向的单位矢量, E_1, E_2 为振幅, $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ 为波矢, ω_1, ω_2 为频率。吸收介质在电场 \mathbf{E} 的作用下产生三阶非线性极化。由此算得,当 $\mathbf{K}_1 = K_1 \hat{x}, \mathbf{K}_2 = -K_2 \hat{x}$ 时,在双光子共振的附近, $\hbar\omega_1$ 和 $\hbar\omega_2$ 两个光子被一个以速度 V_x 运动的原子或分子所吸收,感应从基态 $|g\rangle$ 到激发态 $|f\rangle$ 跃迁的速率为^[1]

$$W_{fg} = \frac{1}{4} e^4 \hbar^{-4} |E_1|^2 |E_2|^2 \times \frac{\Gamma_{gf}}{\left\{ [\omega_{fg} + (K_1 - K_2)v_x - \omega_1 - \omega_2]^2 + (\Gamma_{gf}/2)^2 \right\}} \times \left| \sum_n \frac{(\mathbf{r} \cdot \hat{e}_1)_{gn} (\mathbf{r} \cdot \hat{e}_2)_{nf}}{\omega_{ng} + K_1 v_x - \omega_1} + \frac{(\mathbf{r} \cdot \hat{e}_2)_{gn} (\mathbf{r} \cdot \hat{e}_1)_{nf}}{\omega_{ng} - K_2 v_x - \omega_2} \right|^2 \quad (2)$$

式中 Γ_{gf} 为阻尼常数,第一个因子表明了双光子吸收的线型,第二个因子给出了实际的跃迁速率, \sum_n 表示对原子或分子的所有能态求和。从(2)式可以看出,只有当 \mathbf{r} 的矩阵元都不为零,跃迁速率 W_{fg} 才不为零。因而在双光子吸收过程中,轨道角动量的改变必须满足

$$4L = 0 \text{ 或 } \pm 2 \quad (3)$$

也就是说,能态 $|f\rangle$ 和 $|g\rangle$ 必须具有相同的宇称。对单光子吸收来说,相同宇称能级之间的跃迁是电偶极禁戒的。故通常论及双光子吸收时提到的电偶极禁戒跃迁的能级是对单光子吸收而言的。

二、对于单光子电偶极禁戒跃迁的能级,双光子吸收有什么跃迁形式呢?以前,我们常在单光子情况遇到电偶极跃迁和四极跃迁。它们是这样被定义的。展开矢势 \mathbf{A} 中的 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 为幂级数:

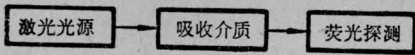
$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \quad (4)$$

如果只保留上式中的第一项(一种等价的做法是微扰哈密顿量 $H'(t)$ 直接取电偶极相互作用能 $-\mathbf{er} \cdot \mathbf{E}(t)$),应用一级微扰论算得跃迁速率不为零(为零)时,则称为电偶极允许(禁戒)跃迁。若取(4)式中的第二项,算得跃迁速率不为零,则导致四极允许跃迁。

在双光子吸收的情况,推导跃迁速率(2)式时,微扰哈密顿量取了电偶极相互作用能。与单光子情况不同之处在于这里外电场一般应有两个模式,如(1)式。在单光子情况,之所以有电偶极近似,是由于考虑到外场的波长甚大于描写粒子运动波函数的线度。在双光子情况,外场虽有两个模式,但只要这两个模式各自的波长仍然甚大于描写粒子运动波函数的线度,则电偶极近似仍然保持有效。因此,由(2)式描写的双光子吸收是电偶极跃迁,不是四极跃迁。沿用单光子吸收的跃迁形式,还可称之为偶极-偶极双光子跃迁。

三、上面我们讨论了电偶极禁戒跃迁能级的双光子吸收。这些讨论大都侧重于单电子系统、反演对称的系统(例如原子或分子蒸气)。实际上,在液体(例如染料溶液)和周期固体(中心对称固体和非中心对称固体)中也有双光子吸收现象发生。

让我们考察用比较发光法测量介质双光子吸收



实验装置示意图

系数的实验。这一类实验的装置如图所示。当激光入射到介质上时, 介质受到激励而发射荧光。所谓比较发光法, 即指把介质对激光基波的双光子吸收引起的荧光功率 F_2 , 与对激光二次谐波的单光子吸收引起的荧光功率 F_1 加以比较, 便可求出介质的双光子吸收系数。实验中发生双光子吸收的标志是荧光功率 F_2 与入射激光基波功率的平方成正比。I. M. Catalano 等人^[2]借助于 Q 开关(倍频)红宝石激光器所做的实验, 证实了在 Coumarin 1 及 Dimethyl-POPOP 染料溶液中, 既存在对 3.56 电子伏光子的单光子吸收, 也存在对 1.78 电子伏光子的双光子吸收。A. Saissy 等人^[3]利用 Q 开关(倍频) YAG 激光器所做的实验, 证实了在 GaAs 中同样有类似的现象。

在非中心对称晶体的情况^[4], 对单光子吸收是“禁戒”以及“允许”的能级, 对双光子吸收则是允许的, 因为此时宇称不再是一佳量子数。

四、在双光子吸收过程中, 虽然有两个光子被介质吸收, 然而由于过程的“中间能态”是一个虚态, 故双光子过程一般并不等价于两步单光子过程。与单光子吸收情况相比较, 双光子吸收具有以下的一些特性。

设物质的吸收系数为 α , 把它按入射光场的强度展开

$$\alpha = \alpha^{(1)} + \alpha^{(2)}I + \alpha^{(3)}I^2 + \dots \quad (5)$$

可以证明, 单光子吸收系数 $\alpha^{(1)}$ 与线性(偶极)极化率的虚部有关, 双光子吸收系数 $\alpha^{(2)}$ 与三阶(电偶极)极化率的虚部有关。这就说明, 单光子吸收是物质对光场作用的线性响应, 而双光子吸收却是物质对光场作用的三阶非线性响应。

记物质系统的演化算子为 $U(t, t_0)$, 它具有展开形式:

$$U(t, t_0) = U^{(0)}(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} U^{(n)}(t, t_0) \quad (6)$$

如果系统与光场相互作用的哈密顿量是 $H'(t)$, 则一级近似的几率幅为

$$\langle f | U^{(1)} | g \rangle = (i\hbar)^{-1} \times \int_{t_0}^t d\tau [e^{-iE_f(t-\tau)/\hbar} H'_{fg}(\tau) e^{-iE_g(\tau-t_0)/\hbar}] \quad (7)$$

二级近似的几率幅为

$$\langle f | U^{(2)} | g \rangle = (i\hbar)^{-2} \sum_n \int_{t_0}^t d\tau \times \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \{ e^{-iE_f(t-\tau)/\hbar} H'_{fn}(\tau) \times e^{-iE_n(\tau-\tau')/\hbar} H'_{ng}(\tau') e^{-iE_g(\tau'-t_0)/\hbar} \} \quad (8)$$

由此可见, 求单光子吸收的跃迁几率要用一级微扰计算, 求双光子吸收的跃迁几率(A·A 项的贡献除外)要用二级微扰计算。

双光子吸收要求入射光场有较高的强度, 通常需要借助于激光。当激光强度为 $10 \sim 50$ 兆瓦·厘米⁻² 时, 在固体中, 允许的双光子吸收比允许的单光子吸收要小 6~8 个数量级。因此探测仪器要有高的灵敏度。

双光子吸收跃迁几率的表达式可有几部分构成。例如在上面的偶极-偶极双光子跃迁中, 如果两束光的波矢大小和频率均相同, 但是入射方向相反, 这时两个被吸收的光子可能单独来自第一束光, 或单独来自第二束光, 也可能分别来自两束光(它可使多普勒展宽线被消除), 故总的跃迁速率应为三种跃迁速率之和。

如果进一步计入四极矩的贡献, 双光子吸收将会有多种跃迁形式, 例如有混和偶极-四极双光子跃迁, 速率是^[1]

$$W_{fg} = \frac{1}{4} e^4 \hbar^{-4} |E_1|^2 |E_2|^2 \times \frac{\Gamma_{gf'}}{\left\{ [\omega_{fg} + (K_1 - K_2)v_g - \omega_1 - \omega_2]^2 + (\Gamma'_{fg}/2)^2 \right\}} \times \left(\frac{1}{2} \mathbf{Q} : i\mathbf{K}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 \right)_{gn'} (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)_{n'f'} \quad (9)$$

式中 \mathbf{Q} 是四极矩张量。(9)式相应于对某一频率的光所有电偶极单光子跃迁是远离共振的, 而对电四极允许单光子跃迁有共振发生的情况。在这种情况下, 双光子跃迁的终态 $|f'\rangle$ 和初态 $|g\rangle$ 将具有相反的宇称。

参 考 文 献

- [1] Edited by K. Shimoda; "High-Resolution Laser Spectroscopy", 1976, 315.
- [2] I. M. Catalano et al.; *Opt. Acta*, 1980, **27**, 625.
- [3] A. Saissy et al.; *Appl. Phys.*, 1978, **15**, 99.
- [4] Edited by Herbert Rabin/C. L. Tang; "Quantum Electronics", 1975, **1**, 285.

(山东大学光学系 孙懋琮

1983年2月16日收稿)