

共振双光子吸收光谱的一种新方法

朱 振 和

(中央民族学院数理系)

提 要

本文提出共振双光子吸收光谱的一种新的实验方法。实验装置与双光子荧光法测超短脉冲脉宽的装置是一样的,在测定了信号强度的反差比以后可以推知完全共振双光子吸收截面与两步单光子吸收截面之比值。理论计算表明,本方法的适用范围是相当大的。

一、前 言

双光子吸收光谱是激光光谱学及非线性光学中研究得较多的一个课题^[1,2],双光子激

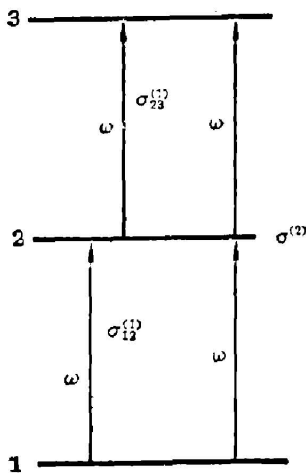


Fig. 1 Energy levels pertinent to on-resonant two-photon absorption

发技术也被广泛地应用。众所周知,双光子吸收截面比单光子吸收截面小很多个数量级。人们早就指出,在发生共振的时候,双光子吸收截面将增大很多,因此共振双光子吸收是很受重视的一个问题^[3,4]。然而,在完全共振而不是近共振的情况下(见图1),在发生共振双光子吸收的同时也能发生两步单光子吸收。由于两种过程同时发生,因此在一般情况下,无法确定完全共振的双光子吸收截面。

如果吸收两个光子的频率 ω_1 和 ω_2 不相等,那么可以采用频率为 ω_1 和 ω_2 的两束脉冲激光,使它们照射到样品的时刻有一个相对延迟 τ ,当 τ 比光脉冲宽度大得多,同时比共振能级的寿命小得多的时候,发生的过程只是两步单光子吸收,这时,可以把两种过程分开来,因而可以测定共振双光子吸收截面。但是,这种方法有很大的局限性,当两步单光子吸收比共振双光子吸收大得多的时候,两个光脉冲有相对延迟 τ 与没有相对延迟测得的吸收系数是差不多的,这时只能说共振

双光子吸收截面小于某个数量级,具体的数值仍然无法确定。

如果 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$,那么上述方法也不能将两种过程分开。因为这种情况要求图1中的两个能级间隔相等($E_{12} = E_{23}$),所以在实验中较少遇见。但是如果图1中的态2或者态3是一个能带,或者态3是电离态^[4],那么 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ 的共振双光子吸收也是容易实现的。本文提出一种新的实验方法,可以测定在 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ 的情况下共振双光子吸收截面与两步单光子吸收截面的相对比值。

二、实验装置和公式推导

实验采用与双光子荧光法测量超短脉冲脉宽相似的装置^[5](见图 2)。频率为 ω 的 ps 激光脉冲被分束器分为等光强的两束, 共线相向入射到样品中, 沿着光线的轨迹测量样品系统跃迁到态 3(见图 1)以后产生的信号(例如, 系统在到达态 3 以后产生荧光或磷光, 测量荧光或磷光强度; 系统在吸收两个光子以后发生电离, 测定产生的离子数目等等), 得到类似于双光子荧光法中的自相关迹的一条曲线, 由此可以推算出共振双光子吸收截面和两步单光子吸收截面之比值。为了避免光线在传播时因吸收而衰减, 实验装置中采用的样品很薄, 并让它沿着光线传播的方向左右移动, 在不同的位置进行测量, 得到上述曲线。

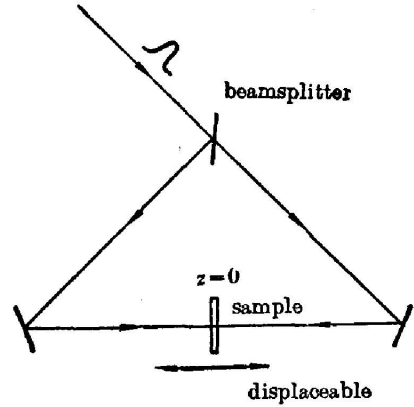


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental set-up

下面采用与推导双光子荧光法中的信号表达式一样的方法^[6,7]来推导产生信号的表达式。入射光是从

锁模良好的锁模激光器产生的傅里叶变换极限的超短激光脉冲。假定从左向右传播的光在 $z = -d$ 处入射到样品中, 其光强为 I_1 光场复振幅为 E_1 ; 反向传播的光在 $z = d$ 处入射到样品中, 其光强为 I_2 , 光场复振幅为 E_2 。系统的能级图如图 1 所示, 态 1、2 和 3 的粒子数各为 n_1 、 n_2 和 n_3 。为简化计算, 我们作两个基本假设: (1) 非饱和假设, 跃迁到上能级的粒子数远小于下能级粒子数, 于是 $n_3 \ll n_2 \ll n_1$, $n_1 \approx N$ (N 为总粒子数); (2) 光在样品中传播时吸收不多, 吸收可被忽略。在样品中的总光场和粒子数速率方程分别为

$$E_t(t, z) = E_1[t - (z/v)] + E_2[t + (z/v)], \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_3(t, z)}{\partial t} = \frac{\sigma^{(3)} n_1(t, z) (E_t E_t^*)^2}{(h\nu)^2} + \frac{\sigma_{23}^{(1)} n_2(t, z) E_t E_t^*}{h\nu}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_2(t, z)}{\partial t} = \frac{\sigma_{12}^{(1)} n_1(t, z) E_t E_t^*}{h\nu} - \frac{\sigma_{23}^{(1)} n_2(t, z) E_t E_t^*}{h\nu} - \frac{n_2(t, z)}{\tau_2}, \quad (3)$$

式中 v 为样品中的光速, $\sigma_{12}^{(1)}$ 和 $\sigma_{23}^{(1)}$ 是单光子吸收截面, $\sigma^{(2)}$ 是双光子吸收截面, τ_2 是 2 态 2 的寿命, $h\nu$ 是光子能量, 在写 (2)、(3) 式时利用了假设 (1), 并略去了态 3 的自发辐射项, 由于假设 (1), (3) 式中的第二项可以略去。如果 $\sigma_{12}^{(1)} \sim \sigma_{23}^{(1)}$, 这一点是容易理解的; 如果 $\sigma_{12}^{(1)} \ll \sigma_{23}^{(1)}$ 则相应地必然有 $(n_2/n_1) \ll (n_3/n_2)$, 仔细地比较各个量的大小就会发现, 只要满足假设 (1), (3) 式中的第二项仍然比第一项小得多, 因此可以略去。取近似 $n_1(t, z) \approx N$, 解得

$$n_2(t, z) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \int_{-\infty}^t \frac{\sigma_{12}^{(1)} N}{h\nu} \exp\left(\frac{t'}{\tau_2}\right) E_t(t', z) E_t^*(t', z) dt'. \quad (4)$$

将 (4) 式代入 (2) 式便可解出 n_3 , 测量的信号由 n_3 决定, 所以信号强度 $S(z)$ 由下式表示^[6,7]

$$S(z) \propto \frac{\sigma^{(2)} N}{(h\nu)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \{E_1[t - (z/v)] + E_2[t + (z/v)]\}^2 \\ \times \{E_1^*[t - (z/v)] + E_2^*[t + (z/v)]\}^2 dt$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\sigma_{23}^{(1)} \sigma_{12}^{(1)} N}{(h\nu)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t \{E_1[t' - (z/v)] + E_2[t' + (z/v)]\} \\
& \times \{E_1^*[t' - (z/v)] + E_2^*[t' + (z/v)]\} \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_2}\right) dt' \\
& \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \{E_1[t - (z/v)] + E_2[t + (z/v)]\} \{E_1^*[t - (z/v)] + E_2^*[t + (z/v)]\} dt \\
& = \frac{\sigma^{(2)} N}{(h\nu)^2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} [E_1\left(t - \frac{z}{v}\right) E_1^*\left(t - \frac{z}{v}\right)]^2 dt + \int_{-\infty}^{\infty} [E_2\left(t + \frac{z}{v}\right) E_2^*\left(t + \frac{z}{v}\right)]^2 dt \right. \\
& + 4 \int_{-\infty}^{\infty} E_1\left(t - \frac{z}{v}\right) E_1^*\left(t - \frac{z}{v}\right) E_2\left(t + \frac{z}{v}\right) E_2^*\left(t + \frac{z}{v}\right) dt + \dots \left. \right\} \\
& + \frac{\sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)} N}{(h\nu)^2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t [E_1\left(t' - \frac{z}{v}\right) E_1^*\left(t' - \frac{z}{v}\right) \right. \\
& + E_2\left(t' + \frac{z}{v}\right) E_2^*\left(t' + \frac{z}{v}\right)] \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_2}\right) dt' \\
& \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) [E_1\left(t - \frac{z}{v}\right) E_1^*\left(t - \frac{z}{v}\right) + E_2\left(t + \frac{z}{v}\right) E_2^*\left(t + \frac{z}{v}\right)] dt + \dots \left. \right\}, \quad (5)
\end{aligned}$$

式中的省略号表示后面还有若干项,那些项都是对 z 迅速振荡的函数,对 z 在几个波长的范围内求平均即为零,在一般情况下可略去。再利用表达式 $I_1 = E_1 E_1^*$ 和 $I_2 = E_2 E_2^*$, 则(5)式可简化为

$$\begin{aligned}
S(z) & \propto \sigma^{(2)} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} [I_1\left(t - \frac{z}{v}\right)]^2 dt + \int_{-\infty}^{\infty} [I_2\left(t + \frac{z}{v}\right)]^2 dt \right. \\
& + 4 \int_{-\infty}^{\infty} I_1\left(t - \frac{z}{v}\right) I_2\left(t + \frac{z}{v}\right) dt \left. \right\} + \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t [I_1\left(t' - \frac{z}{v}\right) + I_2\left(t' + \frac{z}{v}\right)] \right. \\
& \times \exp\left(-\frac{t'}{\tau_2}\right) dt' \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) [I_1\left(t - \frac{z}{v}\right) + I_2\left(t + \frac{z}{v}\right)] dt \left. \right\}. \quad (6)
\end{aligned}$$

假定光脉冲为高斯型,两束光强相等

$$I_1(t) = I_2(t) = I_0 \exp(-t^2/t_p^2). \quad (7)$$

将(7)式代入(6)式,积分后再作些简化得到

$$\begin{aligned}
S(z) & = K \left\{ \sigma^{(2)} \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{2z^2}{t_p^2 v^2}\right) \right] + \sqrt{\frac{\pi}{2}} t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)} \exp\left(-\frac{t_p^2}{2\tau_2^2}\right) \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{t_p}{\sqrt{2}\tau_2} \right) \right. \right. \\
& + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2z}{\tau_2 v}\right) \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}z}{t_p v} - \frac{t_p}{\sqrt{2}\tau_2}\right) \right] \\
& \left. \left. + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{2z}{\tau_2 v}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}z}{t_p v} + \frac{t_p}{\sqrt{2}\tau_2}\right) \right) \right] \right\}, \quad (8)
\end{aligned}$$

式中 K 是一个常数, erf 是误差函数,在 $t_p \ll \tau_2$ 的条件下, (8)式近似为

$$\begin{aligned}
S(z) & \approx K \left\{ \sigma^{(2)} \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{2z^2}{t_p^2 v^2}\right) \right] \right. \\
& + \sqrt{\frac{\pi}{2}} t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)} \left[1 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2z}{\tau_2 v}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}z}{t_p v}\right) \right) \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{2z}{\tau_2 v}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}z}{t_p v}\right) \right) \right] \right\}. \quad (9)
\end{aligned}$$

$S(z)$ 的典型曲线如图 3 所示, 它由一个窄的尖峰叠加在一个宽峰上构成, 尖峰的宽度由 t_p 决定, 宽峰的宽度由 τ_2 决定。用 S_0 , S_1 和 S_∞ 分别表示 $S(z)$ 在顶峰、肩部和背底的值, 其近似表达式为

$$\left. \begin{aligned} S_0 &\approx 3\sigma^{(2)} + \sqrt{2\pi} t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)}, \\ S_1 &\approx \sigma^{(2)} + \sqrt{2\pi} t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)}, \\ S_\infty &\approx \sigma^{(2)} + \sqrt{\frac{\pi}{2}} t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

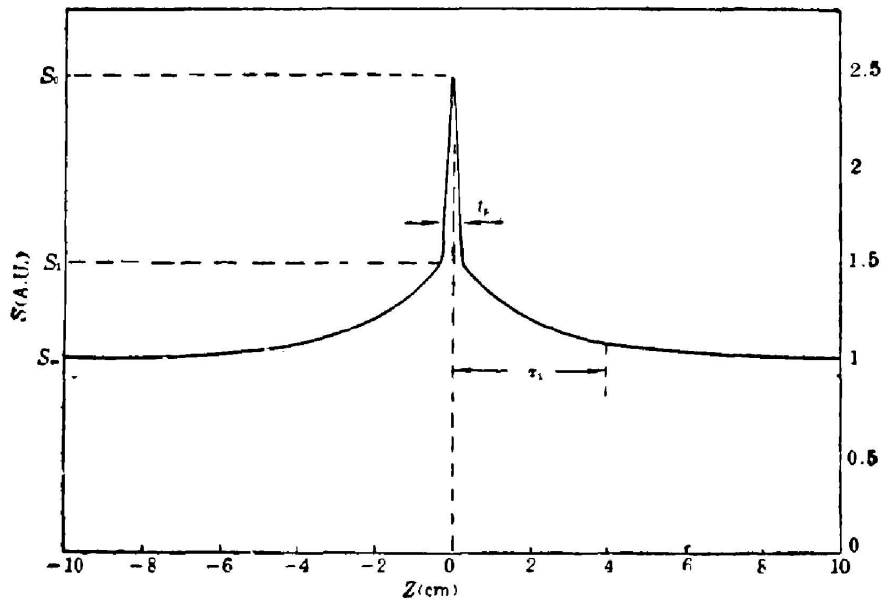


Fig. 3 Curve of $S(z)$ calculated under the condition: $\tau_2 = 20t_p$,
 $\sigma^{(2)} = t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)}$, $t_p = 10$ ps, $v = 2 \times 10^{10}$ cm/sec

在一般情况下, τ_2 相当大, 测量不到 S_∞ , 但测定了顶峰和肩部的反差比 S_0/S_1 便可定出 $\sigma^{(2)}$ 与 $\sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)}$ 之比值。由(10)式导出

$$\frac{S_0}{S_1} \approx \frac{3\eta + \sqrt{2\pi}}{\eta + \sqrt{2\pi}}, \quad \eta = \frac{\sigma^{(2)}}{t_p \sigma_{12}^{(1)} \sigma_{23}^{(1)}}. \quad (11)$$

如果考虑光的吸收, 则光强为^[8]

$$I_1 \left[t - \left(\frac{z}{v} \right) \right] = \frac{I_{10} \exp \left\{ -\frac{[t - (z/v)]^2}{t_p^2} \right\} \exp[-\alpha(d+z)]}{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} \exp \left\{ -\frac{[t - (z/v)]^2}{t_p^2} \right\} \{1 - \exp[-\alpha(d+z)]\}}, \quad (12)$$

$$I_2 \left[t + \left(\frac{z}{v} \right) \right] = \frac{I_{20} \exp \left\{ -\frac{[t + (z/v)]^2}{t_p^2} \right\} \exp[-\alpha(d-z)]}{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{20} \exp \left\{ -\frac{[t + (z/v)]^2}{t_p^2} \right\} \{1 - \exp[-\alpha(d-z)]\}}, \quad (13)$$

式中 α 是单光子吸收系数 ($\alpha = \sigma_{12}^{(1)} N$), β 是双光子吸收系数 ($\beta = \sigma^{(2)} N / h\nu$)。将(12)和(13)式代入(6)式, 在 $\beta=0$ 的情况下, 经过繁复的计算可以导出 $S(z)$ 的表达式; 如果 $\beta \neq 0$, 就只能作数值积分。

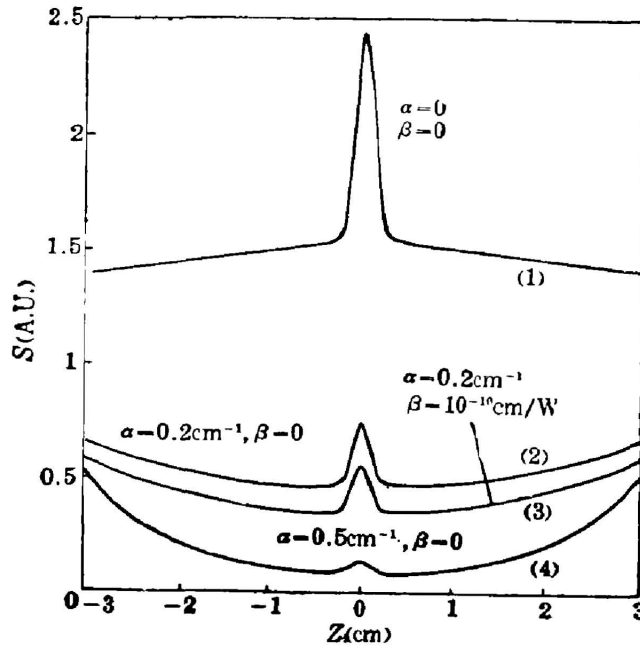


Fig. 4 Plot of signal intensity S versus z . Condition: $t_p=10$ ps, $\tau_2=1$ ns, $v=2 \times 10^{10}$ cm/sec, $d=3$ cm, $I_0=10^9$ W/cm²

图 4 给出在不同的吸收系数下算出的 $S(z)$ 曲线, 计算时取 $t_p=10$ ps, $\tau_2=1$ ns, $d=3$ cm, $v=2 \times 10^{10}$ cm/sec, $I_{10}=I_{20}=10^9$ W/cm²。在 $I_{10} \neq I_{20}$ 的时候, 算出的 $S(z)$ 曲线的形状类似于图 4 中的曲线, 但两边是不对称的, 反差比 S_0/S_1 也有些改变。

三、讨 论

由图 4 可知, 当光脉冲通过样品有较大吸收的时候, $S(z)$ 曲线的形状与吸收可以忽略时的曲线相比较有很大不同, 这时用反差比推算 $\sigma^{(2)}/\sigma^{(1)}\sigma^{(3)}$ 必须多加小心。因此在实验中应尽量避免这种情况。对于一定的物质, $\sigma^{(2)}$ 和 $\sigma^{(3)}$ 之值是确定的, 但 α 和 β 之值还与粒子密度 N 有关, 对于气体样品, N 较小, α 和 β 之值往往比较小, 可以忽略, 样品可以固定; 但对于液体或固体样品, N 较大, α 和 β 也较大, 这时就应沿着光线传播方向移动样品进行测量。

在本文的计算过程中曾作了非饱和假设, 即 $n_3 \ll n_2 \ll n_1$ 和 $n_1 \approx N$ 。当这个假设不适用时, 必须求解粒子数速率方程和光强方程的四元偏微分方程组, 这时无法得出 $S(z)$ 的解析表达式, 但可以用数值计算法求解偏微分方程组, 很显然, 这时要从反差比 S_0/S_1 推算出 $\sigma^{(2)}/\sigma^{(1)}\sigma^{(3)}$ 之值是非常困难的, 在实验中必须避免这种情况。只要光强 I_0 不是太大, 非饱和假设总是可以满足的。

由(11)式可知, 从反差比直接推知的是 η 值, 为了保证测量精度, 应使 η 值在一定范围以内, 对于不同的物质应选取不同的 t_p , 脉宽可供选择的范围是很大的, 比如说, 可在从亚微微秒到 200 ps 的范围内供选择, 所以本文提出的方法适用范围是相当大的。

从原则上来说,本文提出的方法也适用于 $\omega_1 \neq \omega_2$ 时的共振双光子吸收,只是在这种情况下涉及到不同频率的两个微微秒光脉冲互相关的问题,在实验上比把一个光脉冲分成两个作自相关测量要复杂得多。运用先进的实验技术,这样的实验也能做成。

综上所述,我们提出了共振双光子吸收光谱的一种新的实验方法,用这种方法可以测定共振双光子吸收截面与两步单光子吸收截面之比值,这在以前用其它方法是无法获知的。在完全共振条件下的共振双光子吸收截面是一个重要的物理量,在实验上测定它,对于共振过程的研究,对于共振双光子吸收光谱学、双光子激发、共振多光子电离的研究,都具有重大的意义。

参 考 文 献

- [1] D. M. Friedrich, M. W. McClain; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1980, **31**, 559.
- [2] A. J. Schawlow; *Science*, 1982, **217**, No. 4554 (2 Jul), 9.
- [3] G. P. Morgan, H. B. Xia *et al.*; *J. O. S. A.*, 1982, **72**, No. 3 (Mar), 315.
- [4] G. S. Hurst, M. G. Payne *et al.*; *Rev. Mod. Phys.*, 1979, **51**, No. 4 (Apr), 767.
- [5] G. Kachen, L. Steinmetz; *Appl. Phys. Lett.*, 1968, **13**, No. 7 (Oct), 229.
- [6] H. P. Weber, R. Dandliker; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1968, **QE-4**, No. 12 (Dec), 1009.
- [7] D. J. Bradley, G. H. C. New; *Proc. IEEE*, 1974, **62**, No. 3 (Mar), 313.
- [8] J. H. Bechtel, W. L. Smith; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, No. 11 (Nov), 5055.

A new method for on-resonant two-photon absorption spectroscopy

ZHU ZHENHE

(Department of Mathematics and Physics, Central Nationalities Institute, Beijing)

(Received 2 August 1985; revised 13 February 1986)

Abstract

A new experimental method for on-resonant two-photon absorption spectroscopy is presented in this paper. The experimental set-up is the same as that of the two-photon fluorescence experiment used in measuring durations of ultrashort laser pulses. A picosecond laser pulse is divided into two beams which then travel in opposite directions in the sample. The signal intensity measured along the laser trace will be a wide plateau overlapped by a narrow peak. The ratio of the on-resonant two-photon absorption section to the two-step single-photon absorption section can be deduced from the contrast ratio of the peak intensity to the shoulder intensity. The theoretical calculation shows that this method is valid for various cases.