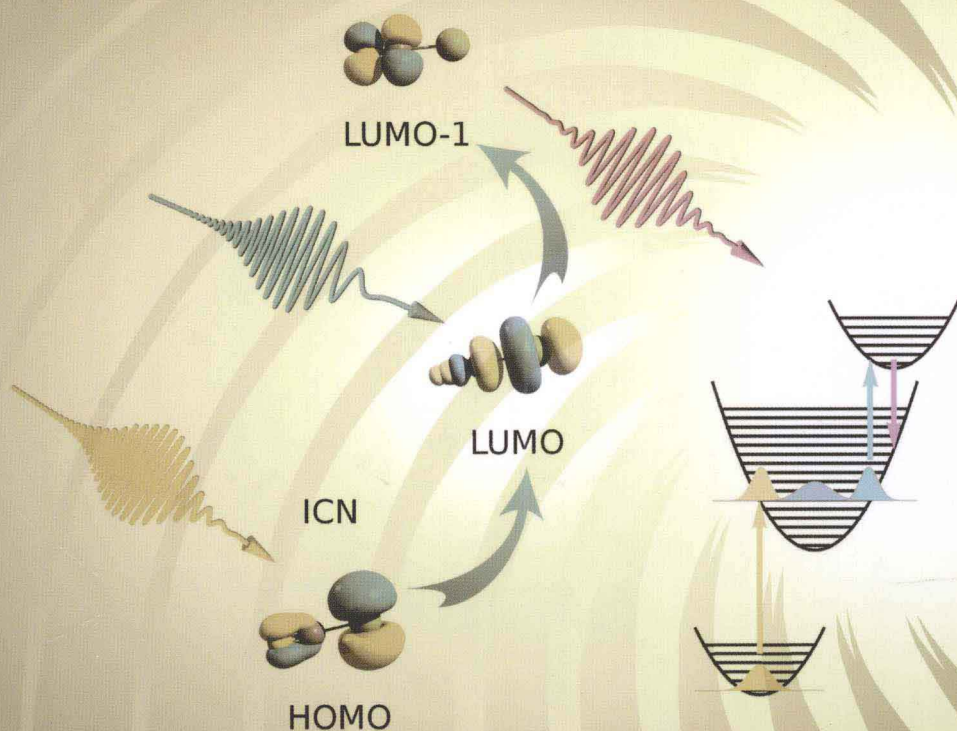




国家科学技术学术著作出版基金资助出版

超快激光光谱原理 与技术基础

翁羽翔 陈海龙 等编著



Ultrafast Spectroscopy
— Principles and Techniques



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

Ultrafast Spectroscopy
— Principles and Techniques

超快激光光谱原理 与技术基础

翁羽翔 陈海龙 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书较系统地介绍了超快光谱研究所涉及的理论基础和实验技能。全书共 16 章, 主要内容包括: 时间分辨光谱的历史和进展, 分子光谱学基础, 飞秒激光技术, 非线性光谱学基础、原理及其应用, 二维光谱实验及应用, 飞秒瞬态吸收光谱技术及数据分析方法, 荧光偏振及各向异性原理, 超快荧光测量技术, 飞秒激光脉冲性质表征方法, 脉冲升温-纳秒时间分辨中红外瞬态吸收光谱, 激光光谱实验中噪声与微弱信号测量以及计算机接口技术。

本书可作为从事时间分辨光谱研究科技人员的参考书, 尤其适合进入该领域的研究生。书中对光谱学一些基本概念的阐述及光学实验技能的介绍也适合本科高年级学生。

图书在版编目 (CIP) 数据

超快激光光谱原理与技术基础/翁羽翔、陈海龙等编
著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 2
ISBN 978-7-122-16010-2

I. ①超… II. ①翁…, ②陈… III. ①激光光谱-研究 IV. ①O433. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 296137 号

责任编辑: 李晓红

文字编辑: 丁建华

责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 29½ 彩插 4 字数 594 千字 2013 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

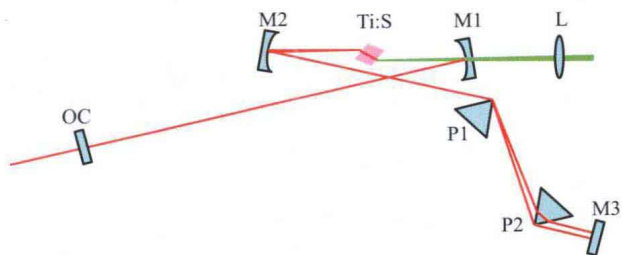
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

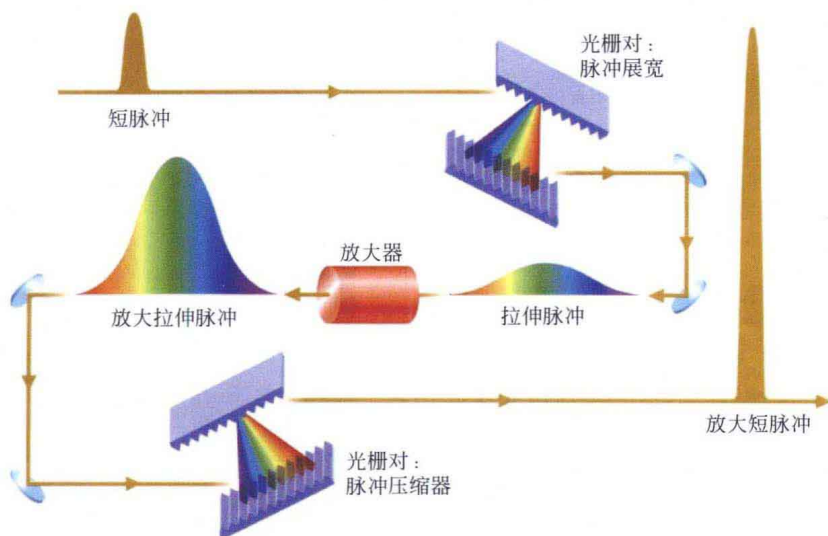
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 128.00 元

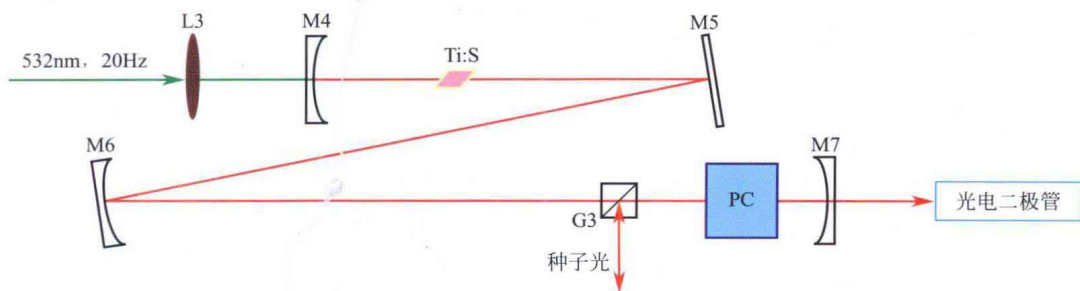
版权所有 违者必究



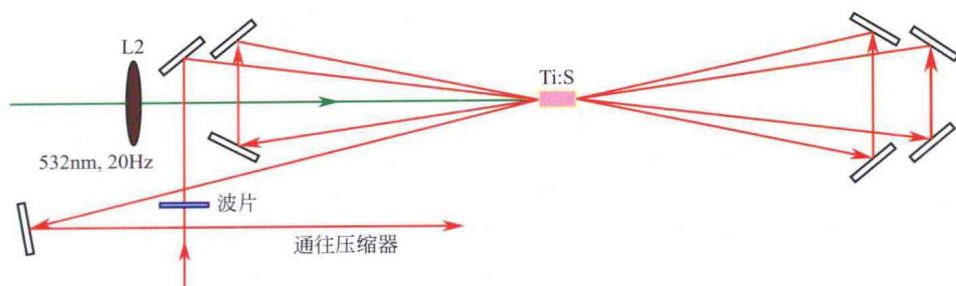
彩图1 (见图3.8, 101页)



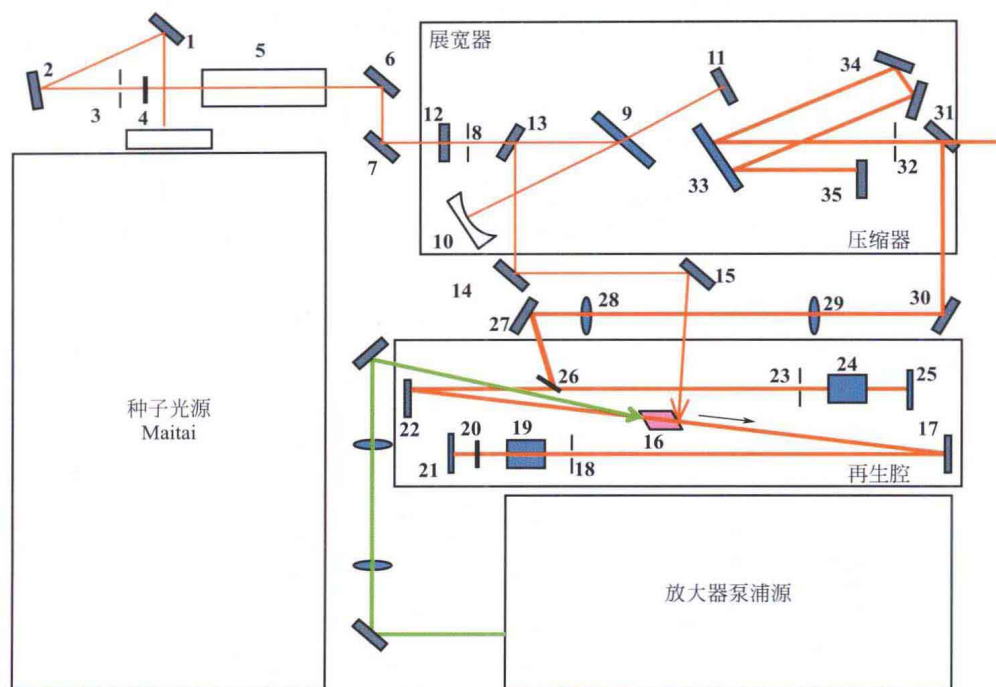
彩图2 (见图3.18, 112页)



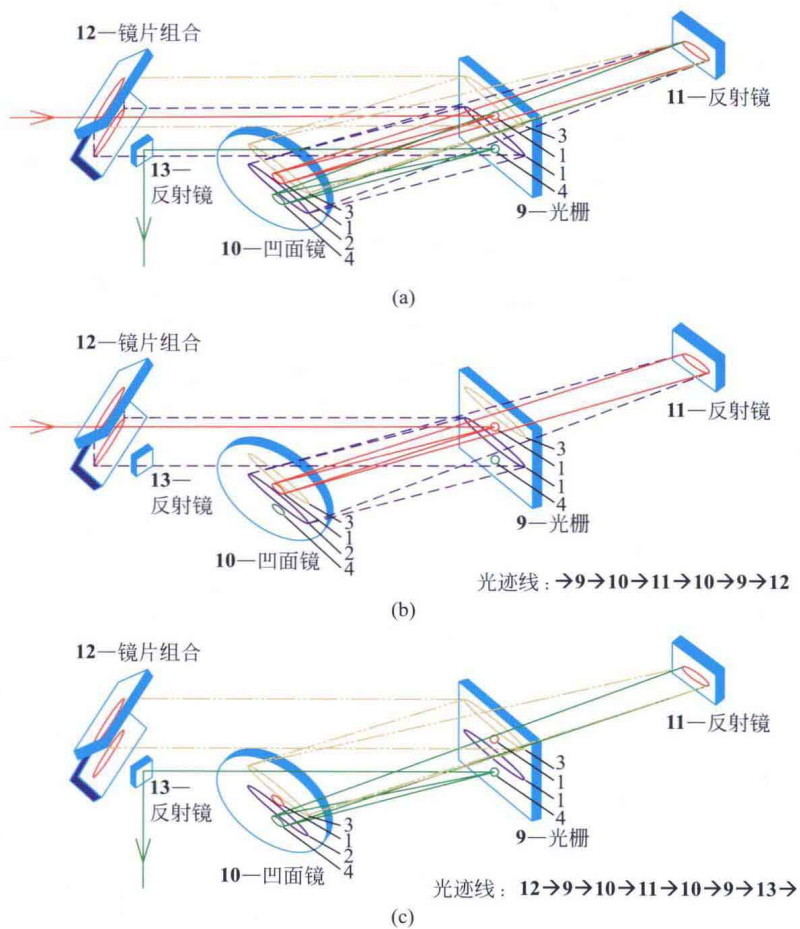
彩图3 (见图3.21, 114页)



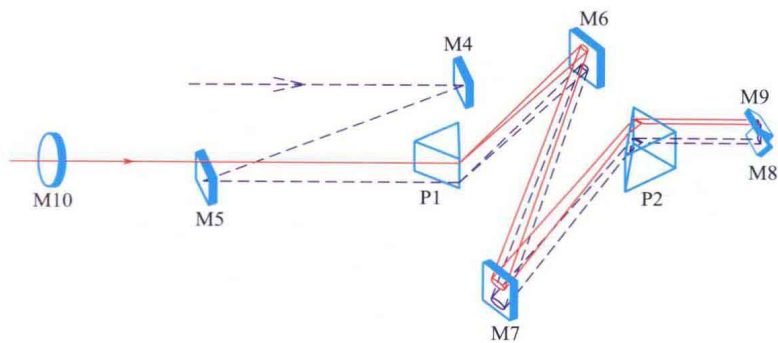
彩图4 (见图3. 22, 115页)



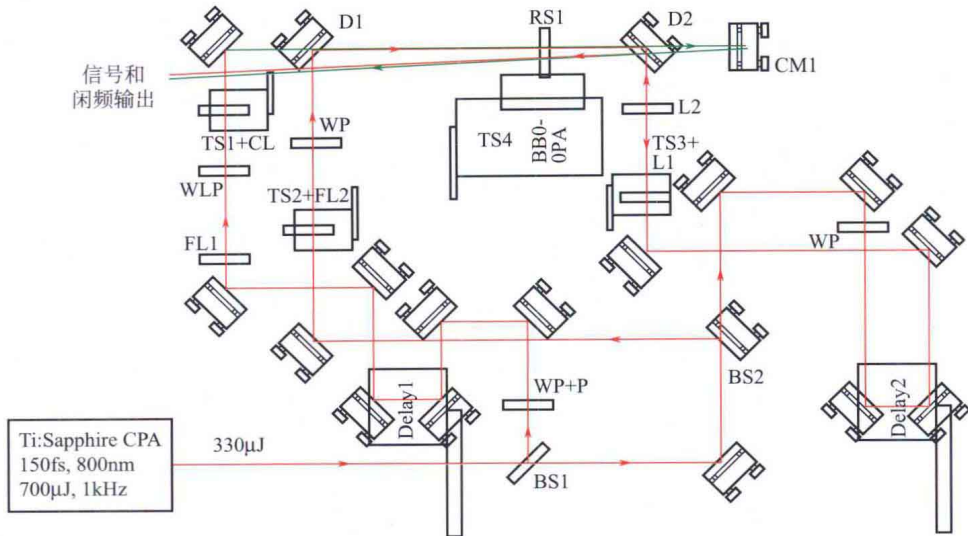
彩图5 (见图3. 23, 116页)



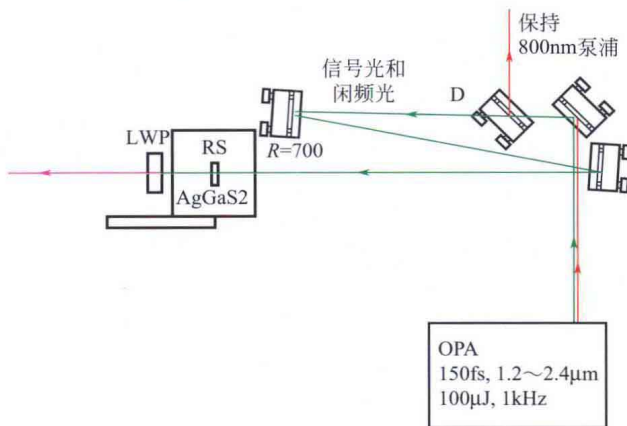
彩图6 (见图3.24, 117页)



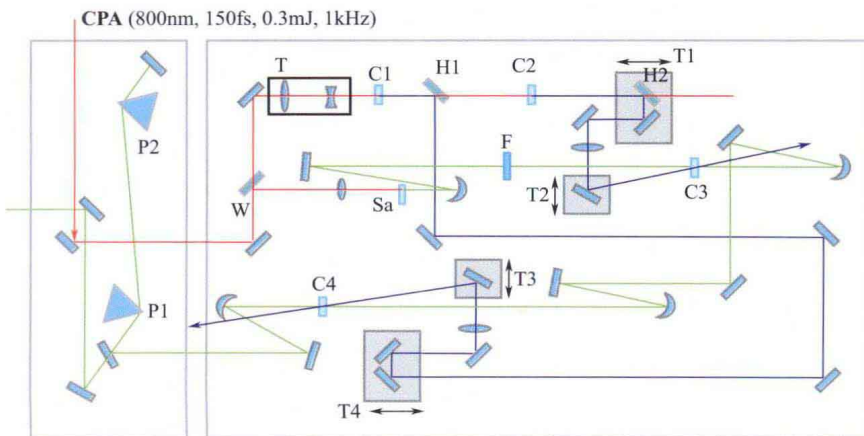
彩图7 (见图3.26(c), 119页)



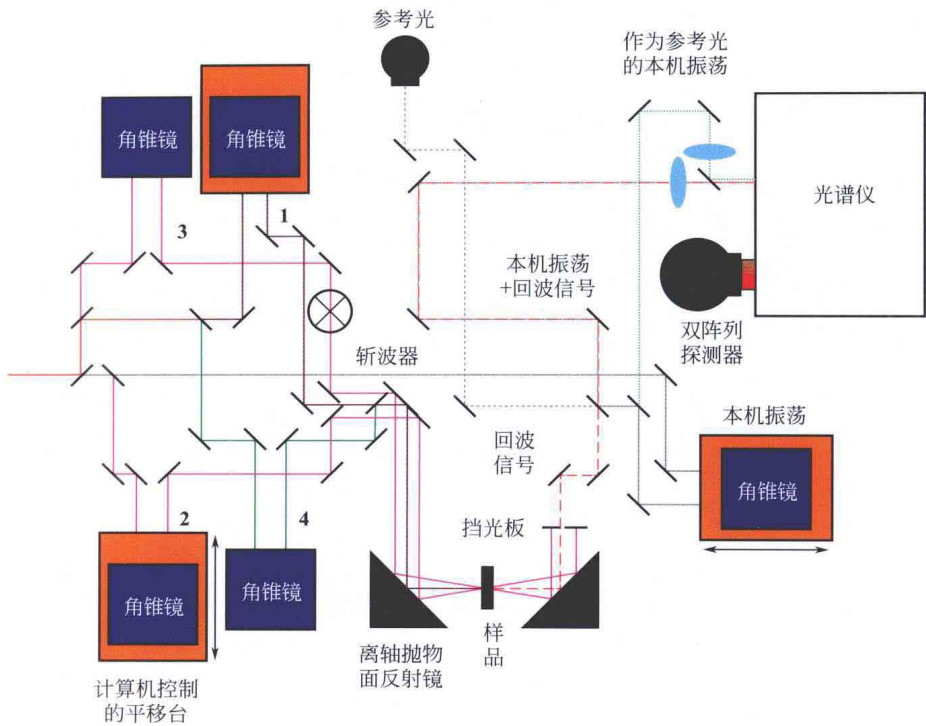
彩图8 (见图3.34, 128页)



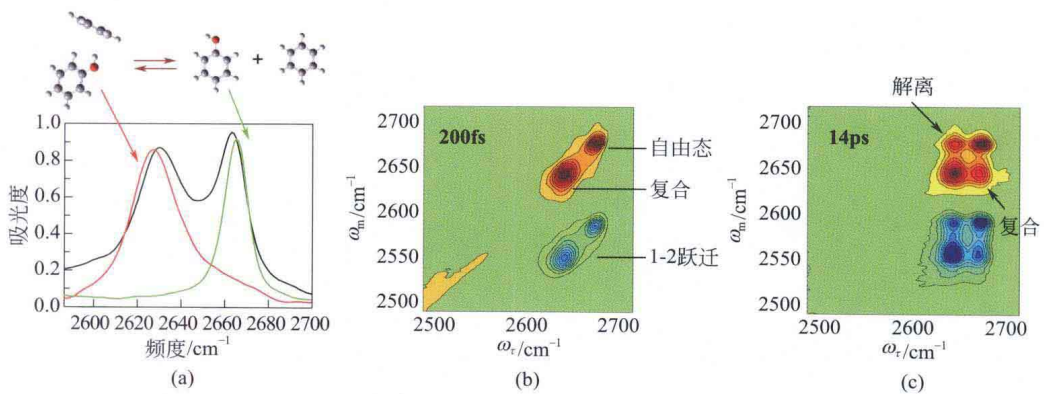
彩图9 (见图3.35, 129页)



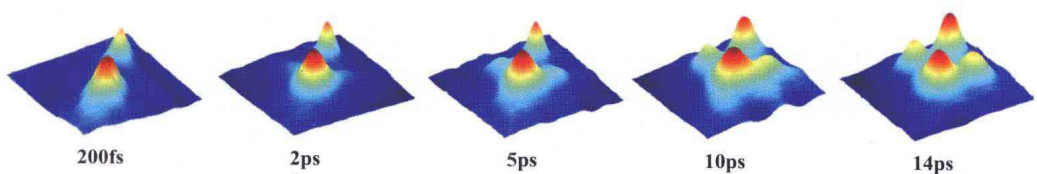
彩图10 (见图3.36, 130页)



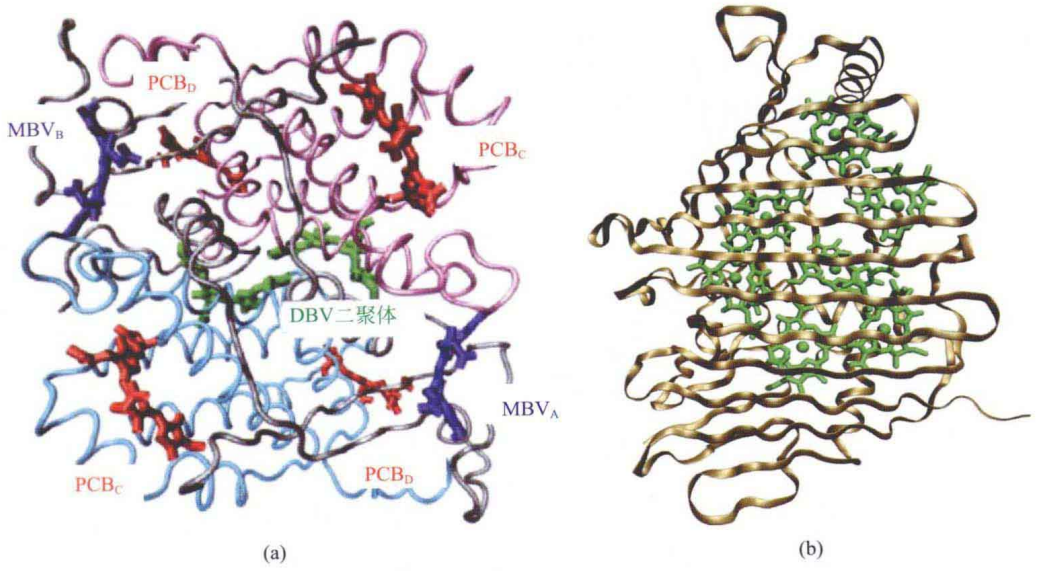
彩图11 (见图6.3, 198页)



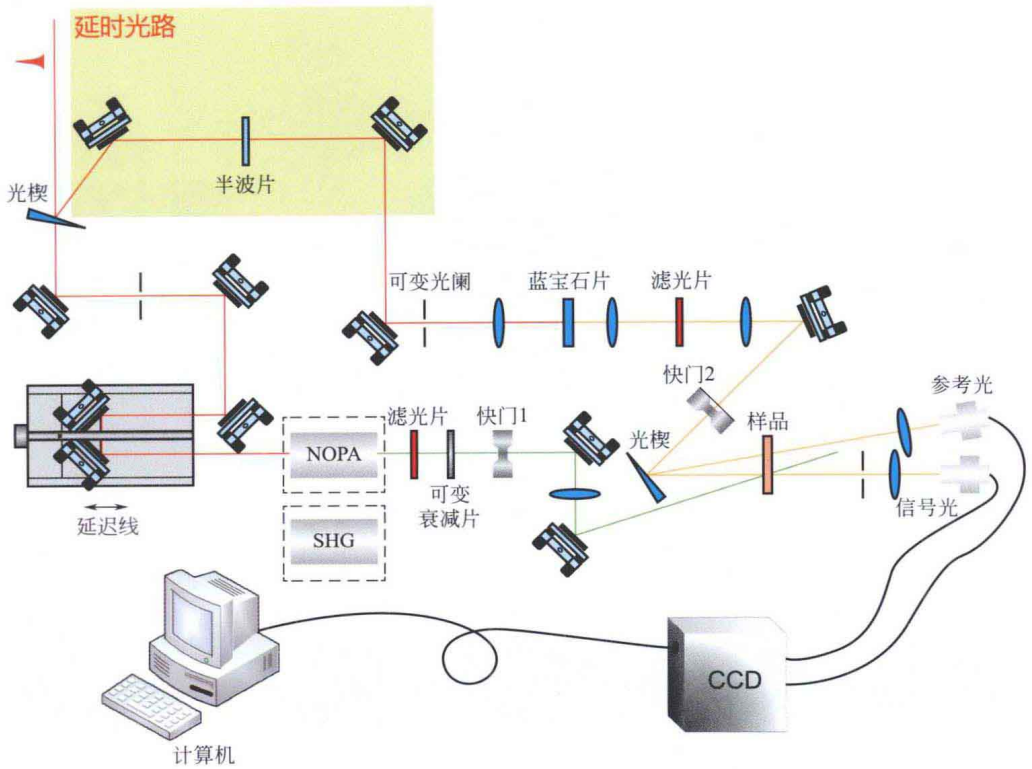
彩图12 (见图6.7, 206页)



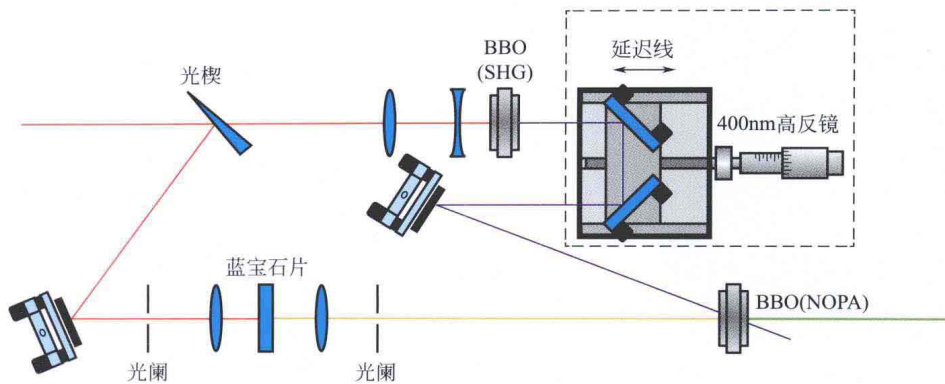
彩图13 (见图6.8, 207页)



彩图14 (见图7.11, 246页)



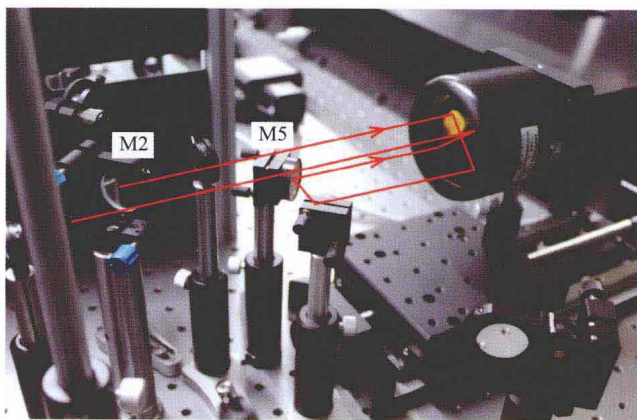
彩图15 (见图9.9, 277页)



彩图16 (见图9.11, 278页)

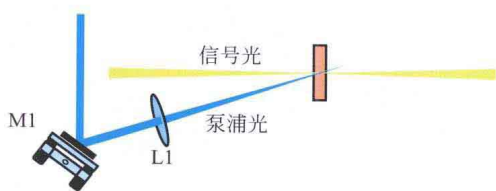


(a)

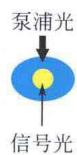


(b)

彩图17 (见图9.13, 279页)



(a)

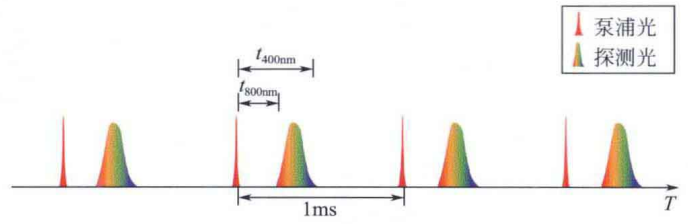


(b)

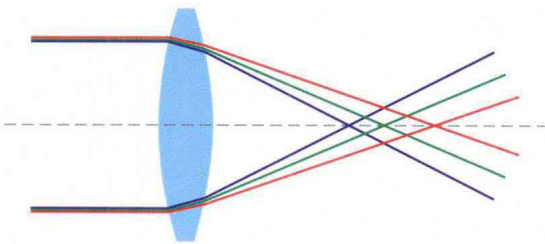
彩图18 (见图9.14, 280页)



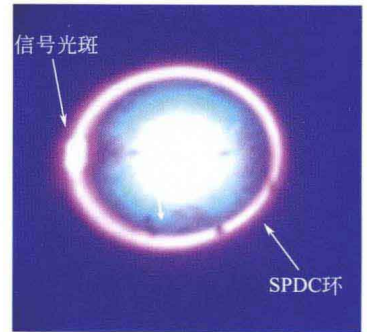
彩图19 (见图9.20(a), 284页)



彩图20 (见图9.22(a), 287页)



彩图21 (见图9.24, 289页)



彩图22 (见图12.7, 346页)



彩图23 (见图14.20, 415页)

实现物质状态变化的过程远比状态自身丰富和精彩。超快时间分辨光谱就是应用光谱学的理论和方法探究超短极限时间尺度内物质运动和变化过程的学科。恰如在极小空间内物质运动位置和动量的变化满足量子力学中不确定性原理那样，在超短时间内，物质运动的时间与其对应的能量状态同样也满足量子力学的不确定性原理，也就是说，超快光谱可以通过探测物质的极限时间内的运动揭示其蕴藏的量子现象，不仅仅包含量子态的定态特征，还包含了量子态间的耦合和相互作用。正如极限运动给人类带来莫大的惊喜，对时间极限内物质运动的探究同样给人类带来了惊喜。超快时间分辨光谱在其漫长的发展过程中，取得了方方面面的成就，然而对于化学家而言，最动人心魄的莫过于 A. Zewail 教授领导的研究组对反应过渡态进行的超快光谱研究，并最终在人类历史上首次在飞秒至皮秒的时间尺度内实时观测到了反应过渡态化学键的断裂过程，并因此而获得 1998 年度的诺贝尔化学奖。该成果的获得不仅仅得益于对当时最先进飞秒激光技术的掌握，更得益于他们对量子力学相干态波包运动理论的深刻理解。他们的成功也说明了现代科学发展的一个趋势：没有扎实的理论基础就无法设计尖端的实验，也无法正确解读所获得的实验结果；同样，没有精湛的实验技术和深厚的实验功底根本就无法开展尖端的实验。这两种不同的能力要在一个人的身上统一起来，对个人的素质要求就越高，训练的时间也越久。好在飞秒激光技术的进展，特别是掺钛蓝宝石飞秒自锁模技术的发明，飞秒激光的稳定性和可操控性极大地提高，超快时间分辨光谱已不再是少数激光专家手中的利器。作为一种强有力的研究手段，超快激光光谱技术正在向各个研究领域渗透，被越来越多的科研人员所掌握。超快光谱应用极其广泛，涉及分子激发态、光化学反应、光催化过程、能量及电荷传输过程（包括光合作用原初过程、人工光伏、发光器件等）、纳米材料表征、蛋白质折叠动力学、超导电子库伯对、自旋电子学、生物医学等重要领域。

超快光谱的重要性尽管早已为国人所知，但与发达国家相比，我国在这方面的的发展还是相对落后。一方面是因为超快光谱技术本身的复杂性以及学科交叉的特点，另一方面与分子超快过程相关的理论也有一定的深度，归根结底是优秀人才队伍的相对缺乏。我国科研及教学单位对超快光谱研究的需求日益增大，需要更多的青年才俊。国内尚无针对从事该领域研究的入门书籍，因此，撰写一本中文的超快光谱原理与技术方面的入门书籍，对于国内研究生的训练和人才的培养十分必要。

2009 年化学工业出版社李晓红博士邀我写一本超快光谱方面的书，考虑到自己一直脱离教学工作，何况科研任务繁重，一直不敢应承这件事。然而这也给了我一个思考的机会，如果我是一个初入此道的新手，最需要掌握的应该是哪些方面？然而超快时间分辨光谱本身就像一条还在开拓流域，尚未定型的大河，要描摹超快时间分辨光谱的概貌，就个人的学识而言，是一件令人知难而退的事。

好在国外不少知名学者已采用不同的方式对超快光谱学的原理和方法进行了详细

的介绍，本书不少章节采用了“拿来主义”的原则，在此要特别感谢瑞士苏黎世大学 Peter Hamm 教授允许我们翻译他尚未完全出版的手稿（第 4、5 章），美国 Rice 大学郑俊荣教授允许我们采用他为《物理》杂志撰写的综述。本书编写宗旨是系统地介绍超快光谱测量的基本原理，测量方法及各种相关器件，并融合了一线工作者自身的经验和体会，不仅让初入门者对整个领域有一个富有整体感的认识，也从中学到一些实用的技能和方法。

在编写本书的过程中我个人也受益匪浅，特别是对一些概念和名词的辨析。例如波函数的初始位相，在量子化学中很少提及，而在分子系综内制备相干态时，就要涉及这一概念。又如量子系统纯态和混合态的区别，是密度矩阵可以用量子力学描述统计系统的基础；而对薛定谔方程算符法求解，不需要知道波函数的具体形式就能给出量子数满足的关系，一下子就让人领略到量子力学的精髓；分子跃迁的选择定则完全基于光子具有动量而没有自旋这一基本事实。我自己在本科和硕士阶段都学过分子点群知识，也知道其重要性，但就是不会应用。因此在分子光谱基础这一章中，以删繁就简的方式，着重演示了点群在分子光谱跃迁选择判定中的应用。

本书的编写倾注了研究组老师和同学的心血。在实验经验的介绍中，相关作者都采取了毫无保留的态度，如在与何小川同学的讨论和对内容的修改过程中，我能够感受到他那种认真和无私的态度：恨不得把他所知道的一切都告诉给读者，以避免实验中他所走过的弯路。离开这些尽责、认真的同事、学生和朋友，这本书是无法完成的，在此，向我的合作者表示衷心的感谢。每位作者的贡献按章节的目次排列如下：第 1 章翁羽翔；第 2 章翁羽翔，徐妍妍；第 3 章王专；第 4、5 章陈海龙译，翁羽翔校；第 6 章采用 Rice 大学郑俊荣教授发表在《物理》上的综述，翁羽翔作部分增减。第 7、8 章翁羽翔编译；第 9 章何小川；第 10 章陈海龙，何小川；第 11 章党伟译，翁羽翔校；第 12 章陈海龙，党伟，朱刚贝；第 13 章于志浩，翁羽翔，王专；第 14 章李姗姗，戴家骏，翁羽翔；第 15 章黄晓淳，李德勇，翁羽翔；第 16 章于志浩，陈岐岱(吉林大学教授)，何小川。全书由翁羽翔审阅。朱刚贝同学为本书的插图做了大量的工作，王专老师在本书的编排过程中做了大量的工作。另外，也向先前毕业的同学张蕾、张庆利、陈兴海、王莉、韩晓峰、李恒、叶满萍、都鲁超等，以及合作者美国南乔治亚大学物理系张景园教授、生物物理研究所王志珍院士表示感谢，他（她）们的工作构成了本书部分章节的内容。

在本书的编写过程中，阅读和写作给我带来了很大的乐趣，希望这份乐趣也能够带给读者。

翁羽翔
2013 年 3 月

| 目录 |

| CONTENTS |

第 1 章 时间分辨光谱技术导论	1
1.1 时间分辨光谱概述	2
1.1.1 时间分辨简介	2
1.1.2 飞秒化学	5
1.2 量子波包	11
1.2.1 量子力学波包	11
1.2.2 里德堡(Rydberg)态波包	14
1.2.3 波包再现结构	15
1.2.4 波包的制备与激发光脉宽	17
1.2.5 波包的产生	19
1.2.6 波包运动的实验测量方法	21
1.2.7 波包测量实例分析	23
1.3 密度矩阵表示	32
1.3.1 相干态的密度矩阵表示	32
1.3.2 密度算符与密度矩阵	33
1.3.3 纯态和混合态	33
1.3.4 混合态的密度矩阵	34
1.4 飞秒光相干振动激发的唯象处理	37
1.5 低频振动相干态冲击受激拉曼散射实验测量及理论分析	40
1.5.1 相干态冲击受激拉曼散射泵浦-探测实验测量	40
1.5.2 相干态冲击受激拉曼散射实验结果的理论分析	43
参考文献	53
第 2 章 分子光谱学基础	55
2.1 光谱的量子本性	56
2.1.1 一维谐振子的波函数	56
2.1.2 角动量的量子化特征	63
2.2 轨道与电子态	66
2.2.1 原子轨道与电子态	66
2.2.2 分子轨道与电子组态	70
2.3 分子对称性与分子点群	72
2.4 电子跃迁与光谱	75
2.4.1 分子的光吸收	75
2.4.2 跃迁矩	76
2.5 光谱跃迁选择定则	79

2.5.1	原子的电子跃迁选择定则	79
2.5.2	分子的电子态跃迁选择定则	80
2.5.3	电子态跃迁中的振动跃迁选择定则	82
2.5.4	纯振动、转动跃迁选择定则	85
2.6	激发态性质	87
2.6.1	激发态表示方法	87
2.6.2	激发态寿命	87
2.6.3	激发态能量	88
2.6.4	溶剂效应	88
2.6.5	无辐射跃迁过程	89
2.6.6	激发态反应的 Kasha 规则	91
	参考文献	92
第 3 章 飞秒激光技术		93
3.1	飞秒脉冲激光器的发展	94
3.2	克尔透镜锁模掺钛蓝宝石飞秒激光振荡器	95
3.2.1	掺钛蓝宝石晶体的性质	95
3.2.2	克尔透镜锁模原理	96
3.2.3	钛宝石激光器谐振腔	100
3.2.4	激光器锁模运转特性	104
3.2.5	色散与色散补偿	108
3.3	啁啾脉冲放大器	111
3.3.1	展宽器与压缩器	112
3.3.2	啁啾脉冲放大器工作原理与结构	113
3.3.3	啁啾脉冲放大器实例介绍	115
3.4	非线性光学频率变换	120
3.4.1	近红外波段共线光参量放大	120
3.4.2	可见光波段非共线光参量放大	123
3.4.3	如何获得紫外、中红外波段的飞秒脉冲	125
3.4.4	频率变换装置实例介绍	128
	参考文献	131
第 4 章 非线性光谱学基础		133
4.1	密度算符	134
4.1.1	纯态的密度算符	134
4.1.2	密度算符的时间演化	134
4.1.3	统计平均的密度算符	135
4.1.4	二能级系统密度矩阵的时间演化: 无微扰情形	136
4.1.5	Liouville 表示下的密度算符	137
4.1.6	退位相	138

4.1.7	各种表示的层级结构	138
4.1.8	二能级系统密度矩阵的时间演化: 光学 Bloch 方程	139
4.2	微扰展开	141
4.2.1	动机: 非微扰展开的局限	141
4.2.2	时间演化算符	142
4.2.3	相互作用表象	143
4.2.4	备注: Heisenberg 表象	144
4.2.5	波函数的微扰展开	145
4.2.6	密度矩阵的微扰展开	145
4.2.7	非线性光学简介	147
4.2.8	非线性极化强度	147
4.3	双边 Feynman 图	148
4.3.1	Liouville 路径	148
4.3.2	时序和准冲击极限	151
4.3.3	旋转波近似	152
4.3.4	相位匹配	153
	参考文献	154
第 5 章 非线性光谱学原理及其应用		155
5.1	非线性光谱学	156
5.1.1	线性光谱学	156
5.1.2	三能级系统的泵浦-探测光谱学	158
5.1.3	量子拍光谱学	161
5.1.4	双脉冲光子回波光谱学	162
5.2	退相位的微观理论: 光谱线型的 Kubo 随机理论	165
5.2.1	线性响应	165
5.2.2	非线性响应	169
5.2.3	三脉冲光子回波光谱学	172
5.3	退位相的微观理论: Brown 振子模型	175
5.3.1	含时哈密顿量的时间演化算符	175
5.3.2	Brown 振子模型	177
5.4	二维光谱仪: 三阶响应函数的直接测量	183
5.4.1	单跃迁的二维光谱	183
5.4.2	一组耦合振子的二维红外光谱	185
5.4.3	弱耦合振动态的激子模型	187
	参考文献	190
第 6 章 二维红外光谱		191
6.1	简介	193

6.1.1	二维红外光谱定义	193
6.1.2	二维红外光谱的用途	194
6.2	二维红外光谱原理	195
6.3	二维红外光谱实验	196
6.3.1	飞秒红外激光光源	196
6.3.2	二维红外光谱仪	196
6.3.3	二维红外光谱图	202
6.4	二维红外光谱的应用	204
6.4.1	快速动态变化	204
6.4.2	分子结构	214
6.4.3	分子间相互作用	219
6.5	展望	220
	参考文献	220
第7章	二维电子态相干光谱原理、实验及理论模拟	223
7.1	二维光谱原理	224
7.2	二维可见光谱实验装置	228
7.3	数据采集及计算	233
7.4	理论	236
7.5	实验结果与讨论	239
7.5.1	实验	239
7.5.2	理论模拟	241
7.6	二维电子光谱应用举例	245
	附：三能级系统的三阶响应函数	249
	参考文献	251
第8章	二维飞秒时间分辨光谱概论	253
8.1	背景介绍	254
8.2	一维傅里叶变换谱	255
8.3	自由感应衰减	257
8.4	非线性响应	259
8.5	信号辐射和传播	261
8.6	密度矩阵方法及双边费曼图	261
8.7	二维傅里叶变换谱	265
	参考文献	266
第9章	飞秒瞬态吸收光谱及常规光路调节技术	267
9.1	简介	268
9.2	实验光路	268
9.3	数据采集与计算	269