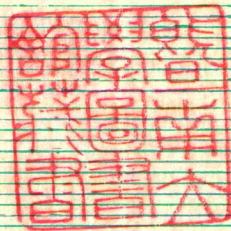


418568

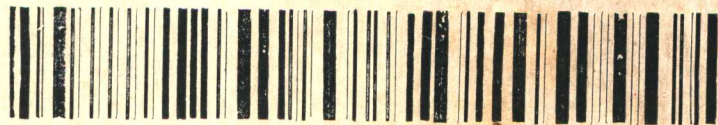
# 光学与光谱技术

光谱技术进展(译文集)



增刊

1983



418568

## 目 录

非线性光学与光谱学	( 1 )
计算机化红外仪器所得光谱显示的准则	( 13 )
将快速傅里叶变换和卷积技术用于沙沙连续光谱	( 23 )
采用离轴抛物面镜的新型平面光栅单色仪	( 33 )
基于Nd—YAG激光器的超短时间分光计的建立和检验	( 45 )
应用自扫描二极管阵列的分光光度法和荧光分光法	( 52 )
一种经济的毛细管气相色谱—傅里叶变换红外 ( GC/FTIR ) 系统	( 83 )
适于紫外—可见光谱仪的一种温度可变的低温恒温器	( 92 )
ICP发射光谱分析	( 94 )
双光束激光光声光谱仪	( 105 )
石墨炉蒸发—电感耦合等离子体原子发射光谱法用于生物样品 的微量分析	( 107 )
石墨炉原子吸收光谱法的革命性进展	( 118 )
激光激励原子荧光分析	( 122 )



## 光学与光谱技术 ( 增刊 )

国内公开发行

光谱技术进展 ( 译文集 )

一九八四年二月二十日出版

编辑: 光学与光谱技术编辑部

出版: 天津光学仪器工业公司

印刷: 北京钢铁设计研究总院印刷厂

地址: 天津市河北区进步道60号

天津市报刊登记证第089号



90022698

# 非线性光学与光谱学

Nicolaas Bloembergen

汤斯(1)、巴索夫(2)和普罗霍罗夫(3)在1964年诺贝尔讲演中曾经评述了脉泽和激光器的发展。他们概述了激光器从它的前驱——微波射束和固态脉泽的演变。激光器是相干光源,其特征是高度单色性、高度方向性和高强度或高亮度。为了阐明后面这一特性,考虑一个激活体积为1立方厘米的小型红宝石激光器。在Q开关模中,约 $10^{-8}$ 秒内,它可以发射波长为694毫微米的光子约 $10^{18}$ 个。由于光束是受衍射限制的,所以可以很容易把它聚焦到 $10^{-6}$ 平方厘米的面积上,直径约为十个波长。产生的峰流密度为每平方厘米 $10^{13}$ 瓦。0.1焦尔诚然是很小的能量,它等于每千分之一秒一只100瓦灯泡所消耗的能量,或人体所产生的热量;而每平方厘米10核瓦(terawatt)\*的功率流则是大得可怕的,这只要注意到地球上所有发电站的总功率约为1核瓦就知道了。字头tera是从希腊字母的τερασ(庞然怪物)来的,而不是从拉丁字terra来的。实际上,从坡印廷矢量可得到,聚焦光斑上光振幅可达到每平方厘米 $10^8$ 伏特,可与原子、分子约束价电子的内电场比拟。在多光子坠道过程中,这实际上可以把价电子拉离其轨道。在这样的流密度下,任何材料都会变为高度电离的稠密等离子体。

显然,折射率为常数的线性光学响应的熟悉概念,即感应极化与光场振幅成正比,是仅限于强度非常小的情况。而物构关系乃是是非线性的,即可用电场分量的幂级数展开

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (1)$$

一个多世纪以来,人们对低频范围的这种非线性一直是很熟悉的。例如,电力和声频工程师都知道,在有铁心的变压器和螺线管中,磁场和磁感应之间就有非线性关系, $B = \mu(H)H$ ;波形会产生畸变(4)。在光频范围,这样的非线性现象是很明显的,而且很容易通过联立非线性物构关系(1)和麦克斯韦方程来推算。本世纪头十年,洛伦兹(5)把电子作为谐振子模型,计算了 $\chi^{(1)}$ 。如果他接受某种非谐性质的话,在七十年前他就可以发展非线性光学场的理论。但是,当时在实验上是很难做到的,并且洛伦兹也没有辐射的受激发射的鼓励。

对于激光器的运转来说,非线性效应是基本的效应。由于有了染料激光器,就可以使光的波长范围从350毫微米连续复盖到950毫微米,包含了整个可见光谱。利用各种非线性过程,包括谐波的产生、参量下转换和受激喇曼效应,还可以把相干光源的波长范围扩展到整个红外直到真空紫外。就这样,在过去二十年,借助于以前关于射频现象的研究,非线性激光光谱领域得到了迅速的发展。因此,把这个评述从回顾磁共振领域内首先发现的某些非线性现象开始,是适宜的。

\*: 1核 =  $10^{12}$  ——译者

## 磁共振中非线性的前驱

我在哈佛大学当普谢尔的研究生时，研究了固体、液体和气体中核磁共振(NMR)的驰豫现象。处于共振的射频场使两个自旋能级的布居趋于相等，而驰豫机制却力图使布居维持一个差值，这对应于样品在其他自由度温度下的玻尔兹曼分布。布居差值的减少称为饱和。当磁化率的振幅趋于随电场振幅的增加而减少时，这是一个非线性现象。1946年我们发现，在非均匀增宽谱线轮廓(6)中，“空穴可以被吃掉”，或可以产生饱和凹陷。图1a示出水的质子自旋共振，其增宽是由通常铁磁场的非均匀性引起的。图1b和c示出分布中某一特殊包的饱和情况，它可以在经过几个时间间隔之后，用较弱的信号对共振进行扫描来探测。空穴消失的速率由自旋晶格驰豫时间决定。这就第一次表明了，由于运动变窄引起的液体核磁共振线有非常细锐的特性。根据这一点发现了核磁共振有广泛的应用。

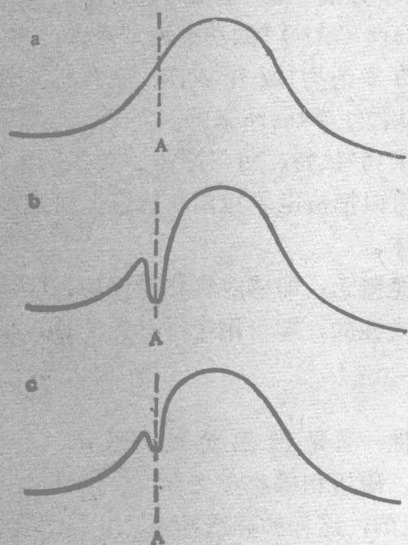


图1. (a)、水核磁共振的非均匀增宽线型；

(b)、1946年观测的非均匀增宽线型的饱和凹陷；

(c)、除泵浦信号和探测扫描之间有较长的延迟之外，其他如(b)。

如果两对能级有一个能级是共同的，则一个能级的共振饱和可以影响另一个共振的磁化率。这一点，早在具有四极矩分裂和四极矩驰豫的自旋体系的核磁共振中已被观察到了(7)。用卡斯特勒(8)描述的激光方法检测赫兹共振是这种现象的另一种表现。射频场的感应使有不同空间量子数 $m_j$ 差值的子能级布居发生变化，这变化引起发射光偏振的变化。Overhauser效应描述的是，由于电子自旋共振微波场的作用，金属中核自旋能级分布的变化(10)。光学和微波泵浦的方法均已用来获得核自旋极化的靶(11)。

维持一个稳态反转布居，即高能级布居大于低能级，这是可能的(12)。可以说，这样一对能级有一个负的温度。图2示出这种方法的原理。这原理的根据是，有频率选择地泵浦一对非相邻的能级，并且对这两个能级作用一个适当的驰豫机制。泵浦趋向于在被高频分裂开的一对能级之间建立一个较高的温度；同时，驰豫又使一对具有较小频率间隔的能级之间维持一个较低的温度。受激发射比起三能级系统的第三对能级的吸收要占优势。巴

索夫和普罗霍罗夫(13)对于分子束脉泽提出了选择激发的机制,但是没有明确地讨论驰豫的问题。

晶体中顺磁离子自旋能级对于获得微波频率的脉泽作用是很有用的。可以认为,受激发射是热力学热机(14)的输出,它工作在较高的热泵温度和较低的驰豫池温度之间。这两个温度是在同一空间体积元产生的,而传统热机的冷热部件在空间上是分离的。顺磁自旋跃迁之间绝热的问题是以频率的差值及驰豫速率的差别为依据的。这个问题在研究横向驰豫现象中(15)已经谈到。横向驰豫决定了自旋哈密顿量不同部分之间的热转移。由于在磁能级体系中不能维持大的热差别,因而浓缩的顺磁盐类不能用于脉泽。作为历史上一件奇事,我还要提一下,对我来说,制订泵浦方案的最大障碍是如何得到不相邻自旋能级之间的非零矩阵元。当然,这是利用几个磁量子数 $m_s$ 的迭加态来求解的。这可以通过作用一个与晶体场势的轴成任意角度的外磁场来达到。多级顺磁固态脉泽作为一种噪声非常低的放大器是很有用的。以红宝石 $Cr^{3+}$ 离子能级为基础的这样一种脉泽已得到应用,例如, Penzias和Wilson曾把它应用于检测宇宙的背景辐射中(16)。

后来,应用同样的原理,在大多数激光器中得到有增益的介质。肖洛(Schawlow)和汤斯(Townes)(17)把这个原理结合到光学脉泽的基本假设中去。值得注意的是,梅曼(18)的第一台运转的激光器也是用红宝石的 $Cr^{3+}$ 离子作激活介质的。当然,在两种情况下所涉及的是不同组的能级,并且应该注意到图2中顶部和底部频率标尺的变化。正如对任何反馈振荡系统一样,激光输出的振幅是受非线性特性限制的。激光辐射引起的饱和一开始,就使上下激光能级的布居趋于相等。

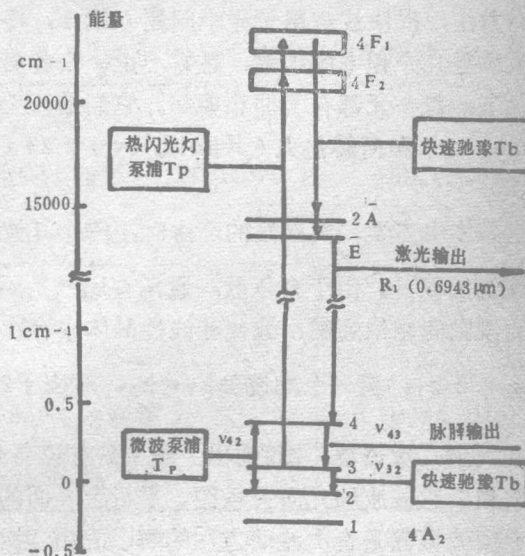


图2、红宝石 $Cr^{3+}$ 离子的能级图。注意微波脉泽和光学激光作用之间垂直标尺的变化

## 非线性光学

随着各种型式激光器的发展, 迅速展开非线性光学现象研究的时期已经开始。Franken和他的同事(19)用红宝石激光脉冲在石英晶体中产生二次谐波的演试, 标志着非线性光学作为科学发展的一个独立新领域的开端。这次演试的直接实验装置如图3所示。

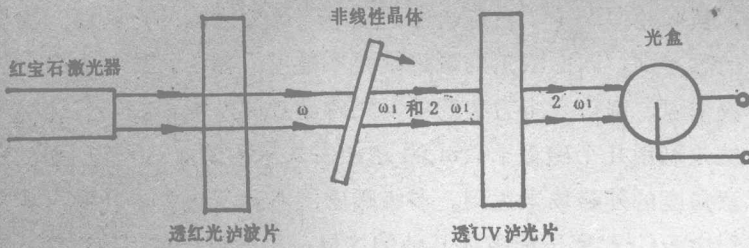


图3、光二次谐波的产生。

方程(1)中的最低阶非线性极化系数 $\chi^{(2)}$ 仅仅对于非反演对称的介质才有非零的张量元。场振幅二次项的极化导致二次谐波的产生、和频与差频混合及光学整流等光学现象。

具有二次响应的装置的这些性质, 在无线电工程中当然是人们所熟知的。光电发射的电流是光场振幅的二次函数, 而且当频差很小时两束光照射在介质上时, 光发射的电流就以这差频被调制(20)。

一般说来,  $\chi^{(2)}$ 项提供三个电磁波之间的耦合。每个波有自己的频率 $\omega_i$ 、波矢 $\vec{k}_i$ 、偏振态 $\hat{e}_i$ 及高振幅 $E_i = A_i \exp(i\phi_i)$ 。同样,  $\chi^{(3)}$ 项使四个电磁波之间产生耦合。三波或四波光混频的一般公式是我们哈佛大学的小组导出来的(21)。根据密度矩阵展开的量子力学计算复数非线性系数的方法, 很快被应用于光学问题(22), 得到了克拉墨—海森堡色散公式的推广。非线性系数是几个频率的函数, 且有不只一个共振因子。它们都是高阶张量, 并且在有衰减的情况下, 每个元都有实部和虚部。它们描述大量的非线性效应。同时, 阿克曼诺夫(Akhmanov)和柯赫洛夫(Khokhlov)(23)也把参量的非线性公式从射频区推广到光频区。

当我们回到透明压电晶体中光学二次谐波的产生时, 两个基波量子转换为一个二次谐波量子的动量匹配的问题就出现了。由于有色散, 通常有 $\vec{k}_2 - 2\vec{k}_1 = \Delta\vec{k} \neq 0$ 。频率为 $2\omega$ 的二次谐波和自由传播的波之间相位失配, 致使非线性晶体中存在两个频率为 $2\omega$ 的波: 一个为受迫波, 波矢为 $\vec{k}_s = 2\vec{k}_1$ ; 另一个的波矢 $\vec{k}_T = \vec{k}_2$ , 对应于 $2\omega$ 的自由传播的波。此

外, 还有一个波矢为 $\vec{k}_R$ 的反射二次谐波。图4画出了浸在具有较高非线性折射率的液体中的非线性晶体边界上基波和二次谐波的几何关系图。平行于表面的动量分量守恒决定了它们的几何关系(24)。自由波振幅是奇次波动方程的解, 它由二次谐波的电场和磁场的切向分量在边界处连续这一条件决定。这样, 根据动量平行于边界的分量守恒, 用一个非常简单的步骤, 可以把熟悉的光反射与折射定律推广到非线性的情况(24)。表1说明了非

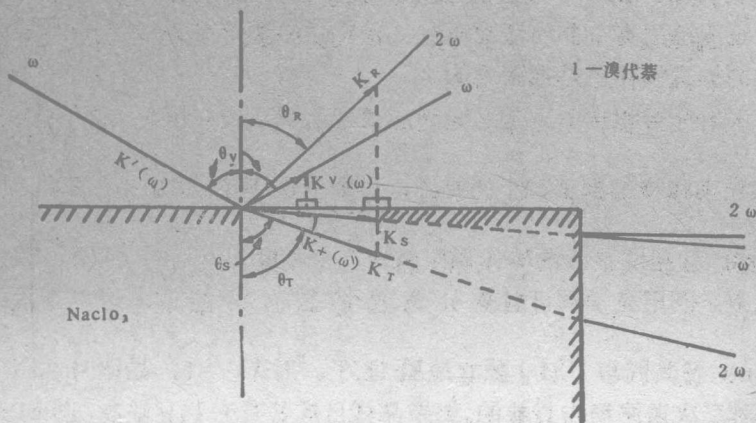


图4、浸在光密液体中的立方压电晶体边界的基频和二次谐频光波的波矢 (26)。

图4的几何关系还提示我们，在入射角 $\theta_i$ 增加时，应当产生类似非线性的全反射和表面瞬态波。实际上，所有这些预言都已被证实 (26)，特别是表面激发态之间的非线性耦合是一个既活跃而又时兴、有趣的问题 (27)。哈密顿在他建立哈密顿力学公式的前三年，即1833年，根据光在双轴晶体中传播的非涅耳方程，预言了圆锥折射的现象。同年，洛埃在实验上作了验证，这被认为是关于光传播的弹性性质的非涅耳方程的成就。非线性圆锥折射的实验验证较之预言的时间要晚得多 (28)，如表1所示。在20世纪，对于电磁传播的描述是毫无疑问的，并且多数研究人员正忙于更重要的激光应用，而顾不上非线性锥折射这个学究式的问题。

表1、线性和非线性光学定律的历史资料

	线 性	非 线 性
反 射 定 律	1世纪 (亚历山大的Hero)	1962 (Bloembergen和Pershan)
折 射 定 律	1621 (斯涅耳)	1962 (Bloembergen和Pershan)
反射与折射光的强度	1823 (斯涅耳)	1962 (Bloembergen和Pershan)
Conical折射		
理 论	1833 (哈密顿)	1969 (Bloembergen和Shih)
实 验	1833 (洛埃)	1977 (Schell和Bloembergen)

可以认为，光波在非吸收介质中的参量耦合，是电场的本征模之间或波之间由于媒质的非线性性质引起的光子散射。海森堡、欧勒 (29) 和其他人已讨论了真空内的非线性。在那个过程中，虚中间态是电子-空穴对产生的态，它所处的状态的能量大约比束缚在物

线性几何光学比线性几何光学的发展时间大大缩短了。当然，这是由于麦克斯韦在19世纪后半叶建立了电磁现象的一般方程才可能做到的。洛伦兹在他的物理博士论文中 (25) 证明了怎样从麦克斯韦方程导出由亚历山大的Hero (公元1世纪) 记录的线性反射定律、斯涅耳定律 (1621) 和非涅耳强度和偏振定律 (1823)。

质介质中的电子激发态高一百万倍。由于中间态能量失配变为 $\chi^{(3)}$ 表达式的立方，因此真空的非线性尚未被检测到。试图检测真空非线性性质时，在极强的激光束所聚焦的体积中，要排除一个原子或分子的非线性作用是很困难的。

在非耗散参量过程中，入射光子和出射光子之间的能量和动量必须守恒， $\sum_i \hbar \omega_i = 0$ 和 $\sum_i \hbar \mathbf{k}_i = 0$ ，其中入射光子的频率和波矢取负。上面指出，一般情况下色散将产生动量失配， $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - 2\mathbf{k}_1$ 。这样，就把发散的激活体积限制到一个厚度为 $|\Delta \mathbf{k}|^{-1}$ 的薄层之内。但是，在各向异性晶体中，利用光学双折射来补偿色散是有可能的。这一点被Giordmaine (30)和Terhune及其同事(31)独立地验证了。对 $\Delta \mathbf{k} = 0$ ，晶体中所有单胞的极化都是以相同位相对二次谐波场作贡献的。如果晶体足够长且光强足够高，也可以有相当大的基波功率转换为二次谐波功率(21)。位相的相干性是很基本的。对于随机位相，末态将处于基波模和二次谐波模的功率相等的这样一个均配状态。最近，在巨脉冲Nd—玻璃激光系统中，可使80%以上10.6微米波长的基波功率转换为0.35微米的三次谐波功率(32)。其第一步有三分之二的基波功率转换为二次谐波功率。然后，在另一晶体中，数目相等的基波光子和二次谐波光子结合成三次谐波的光子。当改善较高频率的激发等离子体的耦合时，这种转换对聚变靶的惯性约束可能有重要意义。在这里，描述参与参量过程各光束的光子流平衡的Manley—Rowe关系被付诸实际应用。几个简单的守恒定律就这样决定了许多非线性光学的基本性质。

## 非线性光谱学

由非线性系数的虚部 $\chi^{(3)''}$ 描述的过程包含了饱和、交叉饱和、双光子吸收和受激喇曼效应。相应的实部 $\chi^{(3)'}$ 描述了依赖于强度的折射率。这在光的自聚焦和自散焦，以及在产生光学动力学斯塔克移动中起作用。

在高分辨光谱学和激光稳频中，饱和凹陷光谱学被广泛地应用于消除多普勒增宽效应。考虑下述情况：二个频率 $\omega$ 相同，而波矢相反 $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ 的行波入射到气体样品。波矢为 $\mathbf{k}$ 的波在满足 $\omega = \omega_{ba} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$ 关系的分子速度包的多普勒线型上产生一个饱和凹陷，其中 $\omega_{ba}$ 是原子的共振频率， $\mathbf{v}$ 是速度。相反方向上的光束探测该分子包，这个包满足 $\omega = \omega_{ba} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{v} = \omega_{ba} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}'$ 。仅当 $\omega = \omega_{ba}$ 时，两个包才一致。如果频率 $\omega$ 在多普勒线型上扫描，那么探测光束将恰好在线型中心记录下一个饱和凹陷。和前面描述的核磁共振的对应性是很清楚的。在光频区，这个效应首先是作为在氦氖激光输出中有一个凹陷而表现出来的(33, 34)，即所谓兰姆凹陷(35)。在外吸收池中，一个方向用强光泵浦，相



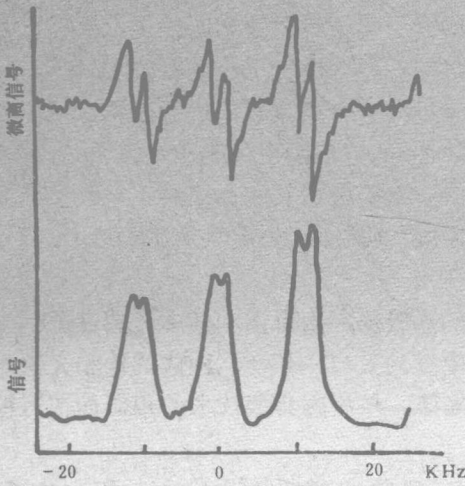
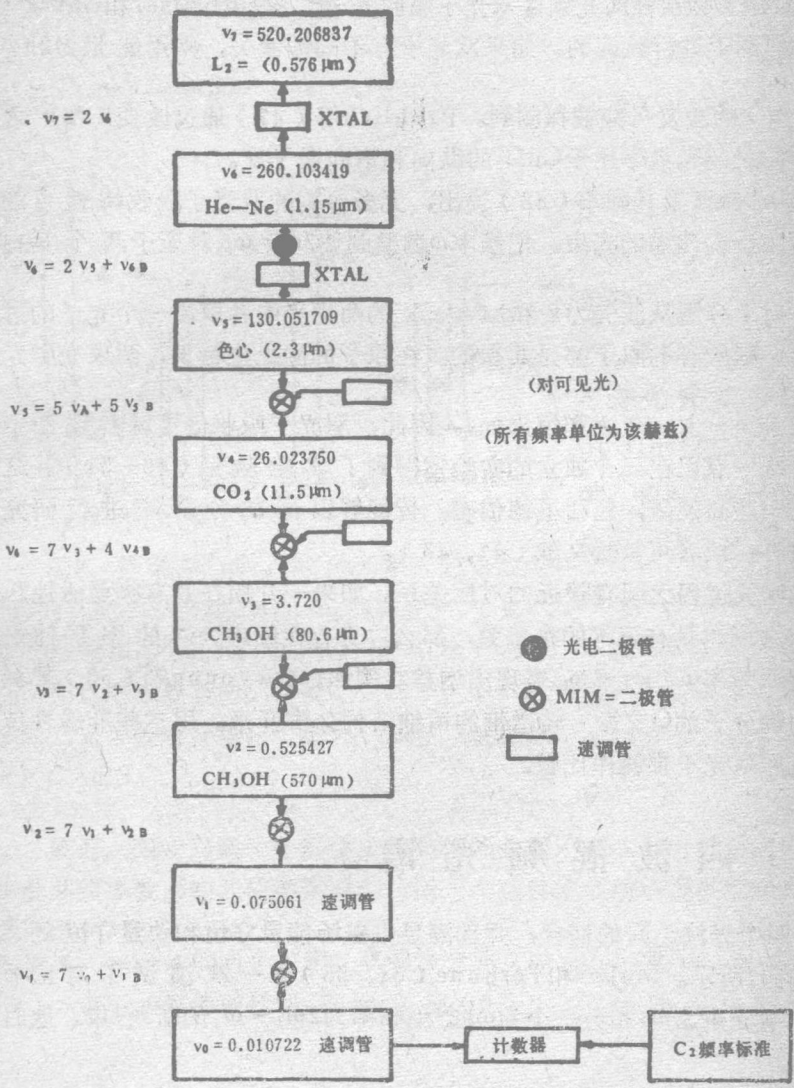


图5、波长接近3.39微米的 $^{12}\text{CH}_4$ 光谱线的高分辨 ( $<1\text{KHz}$ ) 饱和光谱。由于光学反冲效应，三个超精细成分中每个都分裂为两条。上面的曲线是实验微商曲线 (36)。



反方向用弱光探测。实验上用这种方法观察所产生的效应是有它的优点的。甲烷在接近3.39微米的振转跃迁的多普勒宽度大约为300兆赫，而分辨率约为一千赫的光谱特性已经由Hall等(36)得到了。图5示出了当探测光束频率被调制时饱和凹陷的特性。饱和光谱不仅显示了分子由于自旋转动相互作用引起的跃迁的精细结构，而且显示了使每个独立成分加倍的红外光子的反冲效应。在接近 $10^{-11}$ 的分辨率时，许多其他效应也必须考虑，诸如光位相波前的曲率和分子在光束中的停留时间等等。

图6、激光频率综合方框图系列 (38)

整个红外区的每个激光频率都可以稳定在适当的分子共振线的饱和凹陷上，并且已利用钨丝—氧化镍—镍点接触整流器的非线性特性，对这些频率进行了比较（37，38）。一激光和另一激光谐波之间的差频，与按国际频标校准过的一个微波频率进行比较。这样，就可把绝对频率标准扩展到光谱的可见区（38），如图6的方框图系列所示。由于激光波长是单独与氦光源的长度标准进行比较的，所以，就有可能根据长度标准的定义很精确地定出光速， $C = 299,792,458.8 \pm 0.2$ 米/秒。根据国际协议提出，先定义光速，然后将长度的测量直接与频标联系起来。

用饱和光谱去测定里德伯常数及许多其他光谱的进展已经由肖洛（40）讨论过了。更详细的内容可在有关这一课题的几本内容广泛的书中找到（41—43）。固体的饱和光谱，例如 $\text{LaF}_3$ 晶体中 $\text{Na}^{3+}$ 离子的饱和光谱，已经做出来了。与核磁共振技术的相似性在这里显得更为突出（44）。

Goepfert—Mayer（45）所预言的光频区双光子吸收光谱，是由Kaiser和Garrett（46）首先对 $\text{CaF}_2$ 的 $\text{Eu}^{2+}$ 离子进行验证的。如果双光子有不同的波矢，则用能量为 $2h\omega$ 和波矢为 $\vec{k}(\omega) + \vec{k}'(\omega)$ 的激发可能被探测到。Fröhlich等（47）通过改变 $\vec{k}$ 和 $\vec{k}'$ 之间的角度，把这种依赖于波矢的光谱学用于 $\text{CuCl}$ 的纵向和横向激子支。

契保塔耶夫（Chebotayev）及其同事（48）提出，无多普勒的双光子吸收特性可能在气体中得到。仍考虑两束反向传播的光束。把频率 $\omega$ 调谐到使 $2\omega = \omega_{ba}$ 对应于两个具有

相同宇称的能级的间隔。对于分别从波矢为 $\vec{k}$ 和 $\vec{k}' = -\vec{k}$ 的两束光中各取出一个光子的过程，若不计及原子的速度，则所有的原子都是共振的。在原子的静止坐标上，两束光中光子

的表观频率 $\omega + \vec{k} \cdot \vec{v}$ 与 $\omega - \vec{k}' \cdot \vec{v}$ 之和恒为 $\omega_{ba}$ 。因此，双光子吸收信号就表现出十分细锐的无多普勒特性，这一点已在三个独立的实验室得到了实验验证（49—51）。这样，与基态的宇称相同的一些高能级，包括里德伯态，皆能够以高的分辨率进行研究（52）。关于进一步的内容，读者可参阅文献（41、43）。

当然，双光子吸收和喇曼过程之间有接近的对应关系。如果一介质在具有喇曼活性跃迁的两个能级 $|1a\rangle$ 和 $|1b\rangle$ 之间，具有正常的布居差，那么，当存在频率为 $\omega_L$ 的强泵浦光束时，该介质将对斯托克斯频率 $\omega = \omega_L - \omega_{ba}$ 表现出增益。例如，Owyong等（53）曾利用受激喇曼散射技术将甲烷分子的Q支振—转谱带的精细结构分辨开来。用这些非线性技术还可能直接将喇曼增益和双光子损耗作比较。

## 四波混频光谱

非线性系数 $\chi^{(3)}$ 描述四个光波之间的耦合，并且满足电磁场能量守恒和动量守恒的某些典型波矢的几何关系如图7所示。Maker和Terhune（54、55）第一次演试了对应于图7b的情况，即由一个入射光束为 $\omega_1$ 和另一个为 $\omega_2$ 产生频率为 $2\omega_1 - \omega_2$ 的新光束。他们

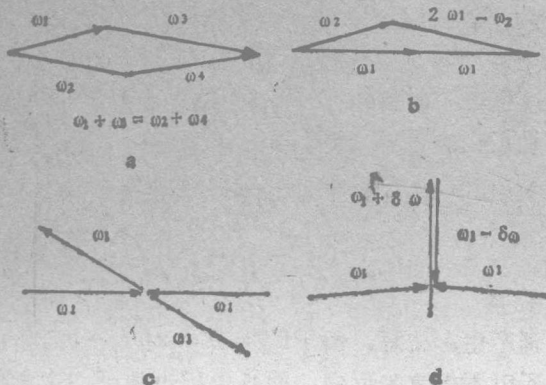


图7、四波混频的一些典型波矢几何关系图。

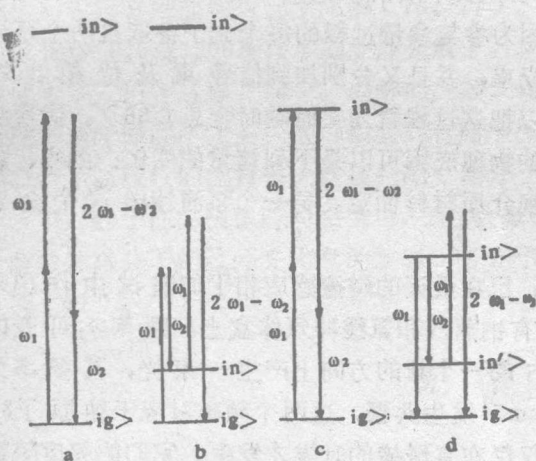


图8、频率各为 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 的两束入射光按图7b)的几何关系产生 $2\omega_1 - \omega_2$ 的新光束。(a)、非共振混频；(b)、中间喇曼共振(相干反斯托克斯喇曼散射, 或CARS)；(c)、中间双光子吸收共振；(d)、单光子共振放大的CARS。

最近, 四波混频一个重要应用是位相共轭(64)。时间反演的位相波前可用图7c)画示的简并频率散射的几何关系得到。用一个强驻波泵浦场提供频率为 $\omega$ 、波矢大小相等且方向相反 $k_1 = -k_2$ 的两个光束。非线性介质可以是 $CS_2$ 液体、Na蒸汽、InSb、一种吸收液体、一种分子气体或任何其他介质(65)。相同频率 $\omega$ 的信号光束, 其波矢为

在一些有机液体中检测到了相干反斯托克斯喇曼散射, 这些液体中非线性耦合常数 $\chi^{(3)}$ 在一个中间频率 $\omega_1 - \omega_2$ 处表现出喇曼型共振, 如图8b)所示。放大也可以通过中间频率 $2\omega_1$ 的共振产生。这样, 就可能利用可见波长的光束在透明晶体中得到红外(56、57)和紫外(58)区域内物质激发的共振特性的信息。这种形式的非线性光谱的一个例子如图9所示。当 $2\omega$ 在 $Z_3$ 激发共振附近变化、 $\omega_1 - \omega_2$ 在红外极化激元共振附近同时变化时, 在CuCl中测量 $\chi^{(3)}(-2\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ 的二维色散。按照两个复共振彼此干涉, 以及其实部与非共振背景对 $\chi^{(3)}$ 的贡献之间的干涉, 便可将这些非线性进行直接比较。

通过改变入射光束之间的夹角得到了与波矢有关的四波混频光谱, 这是Coffinet和DeMartini(59)首先做出来的。利用单光子吸收共振进行CARS过程放大的情况是由几个小组研究的(60—62)。图8d)所示为这种情况的一个例子。CARS技术被用来监视火焰的成分及温度的轮廓。在有很亮背景或荧光背景的各种各样的情况下, 相干技术提供了一种鉴别方法。

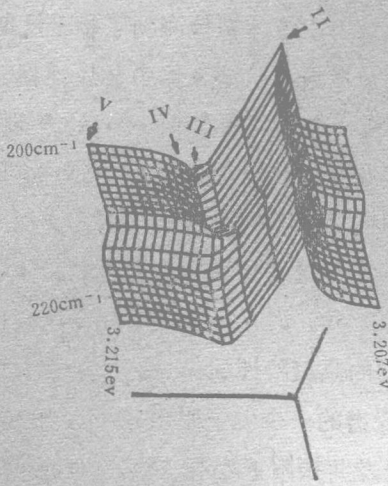


图9、氯化铜非线性系数 $\chi^{(2)}$ 的二维频率色散(58)。

束，所以，反向波的振幅可以有增益。也可以把这过程看为实时瞬时全息(66)。信号波与每个泵浦束形成一个强度干涉图样。栅条的物理成因可以是下列诸量的变化：温度、载流子密度、空间束缚电荷、或分子的取向，视介质材料而定。另一个泵浦读出这个全息图，并作为位相共轭波而被散射。

接近简并频率四波光混频的另一种类型，已在最近的碰撞感应相干的演示中作出来了。两条频率为 $\omega_1$ 的光在垂直面内入射到装有钠蒸汽和氩缓冲气体盒上。频率 $\omega_2$ 可变的第三束光在水平面内入射。可观察到水面内的一个新的方向上产生一束光，其频率为 $2\omega_1 - \omega_2$ 。新光束对 $\omega_1 = \omega_2$ 及 $\omega_1 - \omega_2 = 17\text{cm}^{-1}$ 发生共振，这两个频率对应于钠原子3p双重态的精细结构分裂。但是，这两个共振仅仅在有碰撞的时候才发生。它们的强度随氩的分压而线性地变化，或按二次关系变化(68)。位相相消的碰撞过程能够产生相干光，这个物理佯谬可解决如下。在四波混频中，许多不同的散射图对最后结果都有贡献(60、61)。在所考虑的波混频的情况下，这些不同的相干途径发生相消的干涉。钠原子的碰撞破坏了这些相消的干涉。

## 高阶非线性

方程(1)微扰展开的高阶项是产生高次谐波及多光子过程的项。阿克曼诺夫(69)研究了用甲酸锂晶体产生的四次谐波及用铈酸锂产生五次谐波。Reintjes等(70)已得到了真空紫外53.2毫微米波长的相干辐射，它们是266.1毫微米激光脉冲聚焦到氩气中得到的五次谐波和七次谐波。266.1毫微米的光强是用1.06微米的Nd<sup>3+</sup>玻璃激光器的相继两个倍频得到的。在这个红外波长上的辐射可以使钨感生光电发射。四光子的能量必须克服功函数。这个光电流与激光强度的四次方成正比(71)。

$\vec{k}_2$ ，它与 $\vec{k}_1$ 成一任意小的角度。在四波散射过程中，波矢 $\vec{k}_4 = -\vec{k}_2$ 的新光束可借助非线性极化：

$$P_4(\omega) = \chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega - \omega)$$

$$E_1 E_2^* E_3 e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}$$

来产生。注意，由于 $E_2^* = |E_2| \exp(-i\varphi_2)$ ，所以不仅波矢反向，而且位相也相反。这意味着反向波是信号波的时间反演。如果后者的位相波前在介质中传播时发生畸变，则反向波在同一介质返回时，这些畸变就会全部得到补偿。因为参与参量过程的每个光子各取自两个泵浦光束，并且又分别加到信号束及位相共轭

研究多光子电离原子和分子是由普罗霍罗夫及其同事开创的(72)。对于用11个1.06微米的光子电离氙已有明显的证据。离子电流按光强的11次方增加(73)，所要求的激光强度非常之高，所以必须异常小心，以避免由于较容易电离的杂质产生电子而引起雪崩电离。

当然，原子与分子也可以逐级电离。一个实际的受激束缚态可以达到，那时，超出电离极限的进一步激励即可继续进行。利用多光子激光激励，自动电离态光谱学也已有进一步的发展(74)。

在逐级电离过程中的中间共振是有样品选择性的。单原子电离可用盖革-莫勒计数器检测。共振电离光谱(75)也是用这种仪器与一台或几台可调谐染料激光器一起测量的。混杂在 $10^{20}$ 个其他样品原子中的单个原子也可以检测出来。罕见稳定或不稳定的派生原子可用与母原子衰变符合的方法辨别。超低水平的计数对于测量由太阳中微子流(75)感应的反 $\beta$ -衰变产物也有帮助。

不少多原子分子具有吸收 $\text{CO}_2$ 脉冲激光器近红外发射线的特性，它们可以在真正单分子反应中没有碰撞的情况下分解(76、77)。很多情况下，要达到分解极限需要多于30个在波长 $\lambda = 9.6$ 或1.06毫微米的红外光量子。然而，决定速率步骤的似乎是一连串的单光子吸收(或发射)过程(78)。分解的产额依赖于脉冲的总能流，而且在很大程度上与脉冲宽度(或峰强度)无关。这可根据具有高度振动激发的多原子分子有很大的态密度来理解。一个模吸收的能量很快就被分配(均分)到其他自由度上去。在高度受激发的多原子分子中，分子内的驰豫时间相当短，在1微微秒( $10^{-12}$ 秒)量级。高功率激光器的制成促进了高激发态分子的红外光化学的发展。多光子分解和电离过程，都可以应用于激光同位素分离(77)。

## 光学瞬态

拉比(Rabi)频率 $\hbar^{-1}|\langle e|x|b\rangle|E$ 正比于电偶极矩阵元的大小及场振幅。仅当拉比频率比偏离共振频率的失谐 $\omega - \omega_b$ 小时，或者比均匀宽度或共振的衰减常数 $\Gamma_{ba}$ 小时，方程(1)的微扰展开才收敛。如果这条件不满足，便会产生非常有趣的非线性光学现象。在磁共振中，这些非线性现象也有其先例，其中包括自由感应衰减(79)、光学章动(79)、光学回波(80、81)和分裂场共振(82)。任何一个二能级体系的演变与自旋 $\frac{1}{2}$ 体系的运动的一一对应关系，提供了描述新现象的一个方便基础，并且也有启发性的意义(83、84)。

自感透明(85)描述单独光波或“孤子波”(Soliton)的传播，这种波是强光脉冲进入有锐吸收共振的物质介质中产生的。脉冲的前面部分激发共振跃迁，然后，受激共振态把能量反馈到脉冲的尾部。总的结果是，在转动参考系上系统的每一个二能级成员在有效场附近都发生一个完全的演变(83)。在这个 $2\pi$ 脉冲中，电磁能量在介质中没有损耗，而能量的传播速度却慢下来了，储存在介质中的那部分能量对光的传播没有贡献。

存在强相干驱动场的自发发射过程(86、87)，与超辐射态有关的合作辐射现象

(88), 以及具有位相相关的电磁场的统计性质(89、90), 使我们加深了对光子概念的理解。

短光脉冲已被广泛地应用于瞬态现象的时间分辨研究以及径驰豫时间的测量。持续时间约为10微微秒的很强的脉冲, 利用锁模技术很容易得到。一般说来, 介质用第一个短脉冲激发, 而用具有可变时间延迟的第二个束脉冲探测。例如, 第一个脉冲可通过受激喇曼散射来激发分子的振动。这个相干振动将与第二个脉冲作用, 产生一个反斯托克斯成分。微微秒脉冲穿过水池时, 由于位相调制而产生一个接近连续的白色光谱。这种白色微微秒脉冲可用于探测对第一个脉冲吸收的变化。这些技术已经被Kaiser及其同事(91)和其他人(92)深入地发展了。最近, 短到 $4 \times 10^{-14}$ 秒的光脉冲的产生也已经做到了。

现在, 还可以用一个微微秒脉冲去熔化金属、合金或半导体的表面薄层。光脉冲过去之后, 这薄层(10至20毫微米厚)的热传到冷的内部而迅速凝固。冷却速率可达到每秒 $10^{13} \text{ }^\circ\text{C}$ 。这样, 就有可能使物质凝固在非晶相或其他一般非稳定结构中(93)。因此, 已经开辟了研究固态动力学的新领域。

## 结 论

非线性光学已经发展成为物理学的一个很可观的分支领域。由于高功率激光器的出现, 这个领域被开辟出来了。实用的可调谐染料激光器使我们有可能在0.35至0.9毫微米的整个可见光谱区细致地研究非线性光谱学。反之, 非线性技术也使可调谐相干辐射的范围扩展了。谐波的产生、参量下转换和受激喇曼散射, 按不同的顺序, 已经把调谐范围从真空紫外(94)扩展到远红外(95)。而在软X射线区却还存在一个疑议。

在许多应用中, 非线性光学过程都是基本的。调制器和解调器被应用于光通讯系统中, 饱和吸收以及饱和增益在获得超短脉冲中起着基本的作用; 时间分辨测量的范围可扩展到尘秒(毫微微秒)。这些都给材料科学和化学动力学展现了新的可能性。随着在地质学和宇宙问题中的应用, 深入理解非线性过程对于推进时间和长度计量前沿领域的发展也是基本的。

非线性光谱学领域已经迅速地建立起来了。但是, 要进一步探索和开拓, 仍然有很大的潜力。它在化学、生物学、医药、材料工艺学, 特别是在通讯和信息处理领域的应用都是不胜枚举的。A·诺贝尔对于物理学和技术科学有着如此广泛的相互影响会是很高兴的。

我对过去和现在的同事和研究生, 以及世界各科研机构的许多同行表示感谢。不管他们所从事的非线性光学和光谱学的工作在这里有没有被引证, 他们都应因这次获奖而得到一分荣誉。我还要感谢美国国防部联合服务电子学计划对我三十多年研究工作所给予的不间断的支助。

杨胜利译自《Science》Vol. 216, No.4550, 1064 (1982)

程路校

# 计算机化红外仪器所得光谱

## 显示的准则

J.G.Grasselli P.R.Griffiths R.W.Hannah

**提要:** 有了色散的分光光度计和傅里叶变换红外分光光度计精緻的数据系统的发展, 这些仪器的使用者有能力去处理他们所掌握的数据, 而这些数据在几年前是红外光谱工作者得不到的。纵然计算机允许用一台红外分光计去完成更多的进一步实验, 他们也还需要详细地交流有关光谱是怎样确切地测得和随后是如何处理的。利用计算机化红外分光光度计, 一位有才能的光谱学者通过诸如光谱减法的运算, 可以在样品上得到大量的信息量, 但是这些新功能有时也会在计算机操作光谱里导致不期望产物的发生。为了避免这种类型的问题和允许有较好的实验室内部复制重复性, 柯布伦次学会 (Coblentz Society) 成立了小组来推荐发行的光谱图所带有的报告形式。

## 引 言

有了色散的分光光度计和傅里叶变换红外分光光度计精緻的数据系统的发展, 这些仪器的使用者有能力去处理他们所掌握的数据, 而这些数据在几年前是红外光谱工作者得不到的。纵然计算机允许用一台红外分光计去完成更多的进一步实验, 他们也还需要详细地交流有关光谱是怎样确切地测得和随后是如何处理的。利用计算机化红外分光光度计, 一位有才能的光谱学者通过诸如光谱减法和讯号平均的运算, 可以在样品上得到大量的信息量, 但是这些新功能有时也会在计算机操作光谱里导致不期望产物的发生。为了避免这种类型的问题和允许有较好的实验室内部复制重复性, 柯布伦次学会 (Coblentz Society) 成立了包括上列作者的小组来推荐从计算机仪器上印出光谱图所带有的报告。他们的推荐被总结于表1中。虽然需要报告的数量看来很庞大, 但它是光谱图完整的特定的含义所必需的。本文中, 我们打算去讨论计算机化色散分光光度计和傅里叶红外分光光度计的参数。有关参数的讨论已经有极好的参考文献<sup>[1-5]</sup>。本文将提出准则, 并且说明计算机操作的不同仪器参数对光谱结果的影响。

\* 在1981年3月匹兹堡分析化学和应用光谱学讨论会上的报告。

表1 从计算机化红外仪器印出光谱图所带有报告的推荐

## A. 实验部分

### 1. 仪器功能

分光光度计出厂厂名和型号数

任何有意义的分光光度计修饰

检测器功能:

  出厂厂名和形式

  截止波数(特别是汞: 镉: 碲)

  检测元尺寸

分辨率和切趾

  光栅: 在1000和3000 $\text{cm}^{-1}$ 处的缝宽

  傅里叶变换红外: 沿用分辨率(光学延迟) $^{-1}$

    切趾函数

    每一干涉图的数据点数目

    中央突起前的数据点数目

    单或双一边干涉图

    劈束器形式

光源类型

仪器是否净化? 抽空? 或都不是?

电滤波器(高通和低通)

### 2. 扫描测量

获得数据总测时间

若完成了信号平均:

  每次主动扫描时间

  相邻扫描起动时间间隔

  样品扫描次数(需要时, 也给出参考样品)

光栅: 起始、终结波数和扫描速率

傅里叶变换红外: 面镜速度(每秒延迟毫米数)

### 3. 对数字光谱的取样数据

光栅: 取样点间的波数间隔

傅里叶变换红外: 取样点的延迟和取样频率(千赫)

对所有仪器: 模数转换器的动态范围和计算机的字长

### 4. 光谱操作

平滑:

  傅里叶变换红外: 没有, 除去干涉图的切趾平滑以外



光栅：说明算法及平滑程度

内插：

说明所用算法及每个独立数据的内插点数

背景校正：

说明所用校正的形式（即，单线性、复线性，抛物线的，等等）

导数计算：

说明所用算法

傅里叶自消卷积：

说明所用参数

水汽扣除：

若做了，要说明

条纹移动：

若做了，说明情况

#### • 样品附件

所有附件：给出出厂厂名

溶液池：封死的还是可拆卸的

程长（标名的或测得的）

窗材

溶剂（复）

聚束器：说明线性会聚

ATR：构成IRE所用的材料

入射角

反射次数（大约）

镜面反射率（或 $R-A$ ）：入射角

参考物质

漫反射率：光学几何形状

参考物质

纯净样品或是和参考物质一起蒸馏过

菱形池：菱形形式

压强（大约）

程长（大约）

开口孔径的直径

GC-IR：光管的长度和直径

窗材

光管温度

传送线的温度

