

〔美〕

Mark D. 利文森 著

滕家炽 林礼煌 李秀春 译

非线性激光光谱学导论

宇航出版社



非线性激光光谱学导论

[美] *Marc D.* 利文森 著

滕家炽 林礼煌 李秀春 译

宇航出版社

内 容 简 介

本书对非线性激光光谱学的原理作了有权威性的论述。全书用统一的观点处理许多不同问题，对所介绍的实验方法作了详尽透彻的讨论并进行比较。

书中前二章介绍了激光光谱学基础知识和研究激光光谱的半经典理论，以后各章分别对饱和光谱学、相干喇曼光谱学、多光子吸收和光学相干瞬态过程的原理和实验作了系统的叙述和讨论。最后还介绍了线性和非线性光谱学的非线性光源。

本书可供从事激光光谱学和激光物理学的研究人员、使用非线性激光光谱技术的其它学科的科技人员以及高等院校有关专业的师生阅读参考。

INTRODUCTION TO NONLINEAR LASER SPECTROSCOPY

Marc D. Levenson

《ACADEMIC PRESS》，1982

非线性激光光谱学导论

[美] *Marc D.* 利文森 著

滕家炽 林礼煌 李秀春 译

责任编辑 张芝



宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

北京通县建新印刷厂印刷



开本：850×1168 1/32 印张：9.25

字数： 257 千字

1988年8月第1版第1次印刷

印数： 1→1500 册

ISBN 7-80034-080-5/TB·026

定价：3.20元

译者的话

本书是美国科学出版社出版的《量子电子学原理和应用》专论丛书之一。原书作者多年从事非线性光学和光谱学工作，成绩斐然。本书是他对近十年来非线性激光光谱学的发展所作的综合性入门介绍。本书取材广泛而新颖，很可贵的特色是，不仅有丰富的实验材料，而且对各种光谱学技术有详尽透彻的讨论和比较，并提出一些有启发性的问题，供进一步研讨。全书文笔流畅，概念清晰，前后连贯，结构严谨。从两位诺贝尔物理奖获得者，N. 布洛姆伯根和 A.L. 肖洛的郑重推荐，可见其一斑。

非线性激光光谱学的发展归功于高功率可调谐激光器的出现。本书在绪论中，首先介绍了可调谐激光器、非线性光源与非线性光谱学。第2章简要介绍激光物理的半经典理论，及其在非线性光谱学中的运用。第3章至第6章分别对饱和光谱学、相干喇曼光谱学、多光子吸收和光学相干瞬态过程的原理、实验方法和实验结果予以重点介绍。最后介绍了用于线性和非线性光谱学中的非线性光源以及产生的多种现象。

本书对于从事激光光谱学和激光物理学的研究人员，对于使用非线性激光光谱技术的其他学科的科技人员和激光光谱学专业的教师和研究生，是一本很好的参考书。

书中第1、2、3章由滕家炽译，第4、7章由林礼煌译，第5、6章由李秀春译。对原文中一些明显的错误，我们在译文中已作了改正。由于我们水平有限，译文的错误和不当之处，欢迎读者批评指正。

原 书 序

多种高功率和方便的可调谐激光器的发展，已引起光谱学的革命。过去20年里发展了内容广泛的各种各样技术，把这些高光谱亮度光源扩展到控制粒子数分布或诱导多量子跃迁上。这些非线性光谱过程在性质上异于一般光谱学过程，它与核磁共振和电子自旋共振更紧密相关。非线性技术表面上的多样性掩盖不了根本的统一。

我写本书的目的是把非常有用 的非线性光谱技术，对刚毕业的大学生和不熟悉非线性光学的光谱工作者，给予一个易接受的统一介绍。并假设他们对激光物理和量子力学已基本了解。书中舍去被测光谱的物理性质而强调非线性光学过程的动力学。对一般量子系统，引入光学非线性极化率时，多数计算是采用有效的二能级模型。为了清晰起见，略去大于二个共振能级的部分现象。

许多人对本书的出版作出了贡献。对我曾引用他们的著作的许多作者和对我提供重要历史图片的人，对支持我的IBM公司和公司里的许多同事如 J. D. Swalen, E. M. Engler 和 Dietrich Haarer，对帮助准备打字稿和图表的 Tracy Takagi 和 Karen Bryan，以及帮助设计封面的 Jean Chen 和 Frank Schellenberg 都致以衷心的感谢。我也要感谢我的老师和以前的同事们，特别是 A. L. Schawlow, T. W. Hansch, N. Bloembergen, R. W. Hellwarth 和 R. G. Brewer 给予的鼓励和支持。

作 者

诺贝尔物理奖获得者N.布洛姆 伯根 (Bloembergen) 为本书写的前言

当非线性激光光谱学因获得1981年诺贝尔物理奖而为世人所公认时，本书恰好应运而生。我十分荣幸地接到作者手稿的复印件，它及时地帮助了我准备1981年诺贝尔奖授奖演说。

本书对非线性激光光谱学作出了迄今为止最有权威性的阐述，并以统一的观点处理了许多不同方面的问题。本书特别有价值的特色是自始至终对多种实验途径进行比较和讨论，这在同类书中是不常见的。书中提供了丰富的参考文献，为读者深入研究原始文献提供了方便。

在过去10年中，非线性激光光谱学已经相当成熟，本书并无迅速过时之虞。本书所述题材提供了进一步探索和开拓的余地，它会吸引许多其他科学技术部门的工作者到这一领域来，而这些新工作者正好需要有这样的一本书作为入门的指引材料。依我看来，本书对于物理学的一个日益重要的分支领域的进一步发展，将作出根本性的贡献。

N.布洛姆伯根

诺贝尔物理奖获得者 A. L. 肖洛 (Schawlow) 为本书写的前言

自从激光出现至今的20年间，人们已经看到非线性光学这门学科的产生和巨大发展。光束在介质中的传播不再是简单地吸收、反射和折射了。范围宽广的新现象，包括由谐波和混频产生新波长的现象，在强光情况下也出现了。

由于激光器已经发展到具有更宽的可调谐能力，激光领域已经绽开了非线性光谱学之花。应用非线性技术，例如相干反斯托克斯-喇曼(Stokes-Raman)光谱学(CARS)技术，可以查出在某物质中所含某材料的极微含量。如今利用强激光的非线性效应还可以以多种手段获得去除热运动引起的多普勒展宽的锐线谱。

利文森(L evenson)博士是这个领域的重要的先驱者之一。他曾在斯坦福大学、麻省理工学院、南加利福尼亚大学工作，现在在美国商业机器公司(IBM)研究实验室中工作，在采用很多非线性光学和光谱学的最重要新实验技术方面起着主要的作用。唯有他最有资格在本书中把这些新技术介绍给科学界。

A. L. 肖洛

目 录

第 1 章 绪论

1.1 引言：线性光谱学.....	(1)
1.2 可调谐激光器.....	(5)
1.2.1 染料激光器.....	(5)
1.2.2 其它可调谐光源.....	(12)
1.3 各种非线性现象.....	(14)
1.3.1 饱和吸收.....	(14)
1.3.2 相干喇曼效应.....	(18)
1.3.3 多量子吸收.....	(22)
1.3.4 光学相干瞬态过程.....	(24)
1.4 非线性光源的线性光谱学.....	(28)
1.5 激光光谱学文献.....	(27)
参考文献.....	(28)

第 2 章 理论

2.1 二能级系统的密度矩阵.....	(30)
2.2 相互作用的哈密顿量.....	(33)
2.3 驰豫.....	(34)
2.4 主方程式和矢量模型.....	(35)
2.5 非线性极化密度和非线性极化率.....	(49)
2.6 非均匀展宽.....	(51)
2.7 多量子跃迁的有效算符.....	(55)
2.8 多共振效应.....	(60)
2.9 波动方程和被检测信号.....	(68)
2.10 解题方法.....	(72)
参考文献.....	(73)

第 3 章 饱和光谱学

3.1 多普勒展宽二能级系统的烧孔和探测孔.....	(74)
3.2 交叉共振和偏振光谱学.....	(81)

3.3	耦合多普勒展宽跃迁	(90)
3.4	气体饱和光谱学的实验方法	(94)
3.5	饱和光谱学中的冉赛 Ramsey 条纹	(102)
3.6	饱和光谱学中的线型问题	(106)
3.7	气体饱和光谱学的实验结果	(107)
3.8	多光子和双共振饱和技术	(111)
3.9	凝聚相的饱和技术	(113)
3.10	饱和技术的应用	(120)
	参考文献	(122)

第 4 章 相干喇曼光谱学

	引言	(125)
4.1	驱动和探测喇曼模的方法	(126)
4.2	对称性考虑	(132)
4.3	χ^R 和自发散射截面间的关系	(142)
4.4	波矢匹配	(143)
4.5	相干反斯托克斯喇曼光谱学 (CARS)	(144)
4.5.1	液体和固体中的CARS实验	(145)
4.5.2	气体中的CARS; 脉冲式激光技术	(149)
4.5.3	多重CARS	(149)
4.5.4	连续波CARS	(150)
4.6	喇曼感生克尔效应光谱学 (RIKES)	(152)
4.6.1	探测RIKES的光学外差法	(155)
4.7	受激喇曼增益和损耗光谱学	(158)
4.8	四波混频	(158)
4.9	应用	(162)
4.9.1	燃烧诊断学: 浓度和温度测量	(162)
4.9.2	喇曼截面和非线性极化率的测量	(163)
4.9.3	高分辨率分子光谱学	(165)
4.9.4	荧光样品和共振样品的喇曼光谱	(166)
4.9.5	极化声子色散; 动量矩空间光谱学	(167)
4.9.6	振动弛豫和转动弛豫的测量	(169)
4.10	优缺点评价, 信噪比	(170)

参考文献	(174)
第 5 章 多光子吸收	
5.1 引言	(176)
5.2 无多普勒的双光子和三光子吸收	(178)
5.3 多量子电离	(187)
5.3.1 非共振电离	(187)
5.3.2 单共振多量子电离	(190)
5.3.3 多重共振和分子分解	(195)
5.4 非线性混频	(202)
5.5 应用	(207)
参考文献	(210)
第 6 章 光学相干瞬态过程	
6.1 光学自由感生衰变	(213)
6.2 光章动	(217)
6.3 光子回波	(219)
6.4 受激回波	(226)
6.5 冉赛条纹	(231)
6.6 实验技术和结果	(238)
参考文献	(246)
第 7 章 线性和非线性光谱学中的非线性光源	
7.1 二次谐波与和频的产生	(248)
7.2 三阶与高阶和频及谐波的产生	(251)
7.3 喇曼频移	(255)
7.4 自发极远紫外 (XUV) 反斯托克斯散射	(258)
7.5 红外光谱照相	(260)
参考文献	(262)
附录 符号汇编检索	(264)
名词索引	(272)

第1章 緒論

1.1 引言：线性光谱学

1814年，约瑟夫·夫琅和费（Josef Fraunhofer）使用更精密的新仪器，重复了牛顿在100多年前所做的一个实验：他把太阳光分解为它的组成色。夫琅和费的光谱仪比以前使用的有更高的分辨本领，在平淡无奇的光谱中，他发现一个新现象：在太阳光谱中，出现了一些结构确定、形式不变的窄暗线。其他光源的光谱（特别是火焰光谱）也有类似的结构，其中常有亮线伴随出现。把食盐洒进深色火焰内所发出的明亮的桔黄色光，其波长就和太阳光谱中两个著名的暗线波长完全一样。

从此，就开始了我们现在所知的光谱学。在此后的50年中，某些暗线和亮线被认为是化学元素的特征。当时人们假设光的能量能以某种方式激发原子内部振动，导致对光的吸收。同理，热或电会激发起辐射光能量的振动。这就是劳伦兹解释光与物质耦合所定义的经典模型[1]。

麦克斯韦在陈述光的电磁理论时，做了一种近似解释，即介质的极化率和磁导率与外加磁场强度无关。而介质的极化强度和磁化强度却线性地正比于场的振幅

$$\mathbf{P} = \chi \cdot \mathbf{E}; \quad \mathbf{M} = (\vec{\mathcal{H}} - \vec{\mathbf{l}}) \cdot \mathbf{H}. \quad (1.1.1)$$

光谱的共振结构包含在极化率中。近代的科学工作者把极化率看作复数，光频场可写作复数形式

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \operatorname{Re} \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \},$$

$$(1.1.2)$$

其中算符“Re”一般皆省略。这样，著名的波动方程式变为

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = -\frac{4\pi}{c^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P} \quad (1.1.3)$$

以此推算出非磁化介质中的相速度为

$$v = cn^{-1} = c \operatorname{Re}(1 + 4\pi\chi)^{-1/2}, \quad (1.1.4)$$

式中 n 是通常的折射率。吸收介质中的衰减服从比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 定律

$$(\hat{k} \cdot \nabla) I = -\kappa I, \quad (1.1.5)$$

式中单位矢量 \hat{k} 规定传播的某个方向。衰减常数

$$\kappa = 2\omega c^{-1} \operatorname{Im}(1 + 4\pi\chi)^{1/2}, \quad (1.1.6)$$

和可观测的波强度 (以 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 为单位) \ominus 与时间平均的 坡印亭 (Pointing) 矢量的关系为

$$I = \hat{k} \cdot \langle S \rangle = (nc/4\pi) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.1.7)$$

早期的量子力学工作者认为，折射率和衰减系数的变化包含了关于介质能级变化的重要信息。玻尔把衰减系数同间隔为光量子能量 $E = \hbar\omega$ 的能级间的跃迁几率相联系。费密则用联系两个能级的偶极矩算符 $\mu = e\mathbf{r}$ 的矩阵元来表示跃迁速率

$$\Gamma_{ij} = (2\pi/\hbar) \{ i | \mu \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) | j \}^* \rho(E_i - E_j - \hbar\omega) = (n/c) B_{ij} I(\omega) \quad (1.1.8)$$

式中因子 $\rho(E)$ 是反映被观测线型的态函数密度， e 是电子电荷。实际上，当介质的折射率不等于 1 时，偶极矩算符必须针对所在的场进行修正，因而 $\mu \rightarrow ((n^2 + 2)/3)e\mathbf{r}$ 。爱因斯坦把发射几率同吸收或“受激发射”的几率相联系

$$A_{ij} = (2\hbar\omega^3/\pi c^3) B_{ij} \quad (1.1.9)$$

$\ominus \text{erg} = 10^{-7} \text{J}$

而克雷默斯(Kramers)和克龙尼格(Kronig)则指出折射率的变化与吸收有关

$$\operatorname{Re}\chi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega',$$

$$\operatorname{Im}\chi(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re}\chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

因此对光谱学经典方法(发射、吸收和色散)的量子力学，早在20世纪就有很好的了解[2-4, 21]。

线性光谱学的第四个方法(光的散射)需要一些改进。但是，显然在分子内把原子吸在一起的电子力被当作弹簧来处理，这个分子模型允许原子核以频率 Ω_0 振动，而且这种振动将能调制介电常数。若 Q 是描述核振动的广义坐标，那么单个振动分子的极化系数可以表示为

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q(t) \quad (1.1.11)$$

以振幅为 \mathbf{E} ，频率为 ω 的光波所照射的分子，电介质极化强度为

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \alpha(t) \mathbf{E}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \\ &+ \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \mathbf{E}(\mathbf{r}) Q_0 \{ e^{-i(\omega + \Omega_0)t} \\ &+ e^{-i(\omega - \Omega_0)t} \} \quad (1.1.12) \end{aligned}$$

方程(1.1.12)中，振荡频率为 $\omega \pm \Omega_0$ 的各项按照(1.1.3)式辐射这些频率的波。由不同分子散射的波是非相干叠加的，而且每单位体积散射总功率正比于入射光强度和单位体积中的分子数[5]，

$$\mathcal{P}_{\text{散射}} = \mathcal{N} \sigma_q I \quad (1.1.13)$$

喇曼散射总截面 σ_q 的正确表达式为[6]

$$\sigma_q = \frac{4\pi\hbar}{9c^4\Omega_0} \frac{(\omega - \Omega_0)^4 \hbar g_0}{[1 - \exp(-\hbar\Omega_0/kT)]}$$

$$\times \sum_{\nu\delta} \left| \left(\frac{\partial \alpha_{\nu\delta}}{\partial Q} \right) \right|^2 \quad (1.1.14)$$

式(1.1.14)中, g_θ 为喇曼模的简并度, 并对全部单元或极化系数张量的导数求平方和[5]。

第4章中喇曼跃迁极化系数和这里所用的极化系数导数之间的关系为

$$\partial \alpha_{\nu\delta} / \partial Q = (2\Omega_\theta/\hbar)^{1/2} \alpha_{\nu\delta}^R$$

这些线性光谱学的经典现象对量子力学成长和对原子、分子及晶体的了解具有不可估量的贡献。由于不利的选择定则, 多普勒展宽和其它复杂现象引起的实验局限性被认为是线性光谱学所固有的。而且为大部分人默认了。激光发展以前, 光频场和物质的相互作用很弱, 用基本的线性理论即可满足, 因此没有发展更普遍的处理方法的强烈要求。在射频和微波领域就不是这种情况, 因为在本世纪30年代已经有了强相干波源, 电介质和磁介质中的非线性效应很早即得到承认, 不久在技术上也得到了开发[7, 8]。

详尽了解非线性共振现象起始于20世纪40年代后期对核磁共振的发现和解释。大多数有趣的非线性光学共振现象的动力学与自旋1/2系统系统动力学相似。艾伦(Allen)和埃伯利(Eberly)的新著中重新计算了二能级系统中所观察到的效应[9]。

更一般地, 在稳定状态中观察到的现象, 可以把介质的极化强度密度展开为电场的幂级数

$$P_i = \chi_{ii} E_i + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.1.15)$$

来描述, 式中, 下角标以笛卡儿坐标表示。高次项复张量系数称做非线性极化率[10]。在光谱学中有用的非线性光学效应——饱和吸收、受激喇曼增益、四波混频、多量子吸收、和频产生等等——都来自这些项。基于这些效应的技术, 扩展了光谱学的研究范围和增加了它的精度。例如多普勒展宽可被消除, 弱的和“禁

戒”的过程会极大地增强。对能级、寿命、碰撞过程、耦合强度等等的新信息，在非线性极化系数的共振特性中进行编码。这些非线性共振现象和观察它们的方法是本书其余章节的内容。正如在夫琅和费时代一样，新技术将继续不断地揭露以前认为颇为了解的领域内那些还未曾料到的现象。

1.2 可调谐激光器

激光光谱学的基本工具是频率可变的相干光源。当前有各式各样的这种可调谐光源：连续波和脉冲染料激光器、色心激光器、参量振荡器、自旋反转喇曼激光器、可调谐二极管激光器等等，但许多基本的激光光谱实验并没有用这些方便的工具。实际上，任何激光器都可做成可调谐的，只要构成一种谐振腔，其振荡的带宽比介质的增益带宽窄即可。问题是由于这种方法获得的窄带的可调谐范围不能与那些有关的材料的共振区重叠。但是可以研究激光介质本身，因此，最早的非线性光谱学的许多方案是在激光介质内进行的。

另一种早期的可调谐方案，是运用不同介质的喇曼激光振荡器（具有强输出功率）的固定频率来实现频移。谨慎地选择喇曼频率，以每几个 cm^{-1} 为一级，逐步调节其输出。用激光器和非相干照明的组合，或者用改变角度而不改变波长的方法，已完成了某些实验[10]。

1.2.1 染料激光器

尽管早期的工作给人以深刻的印象，但在可靠的染料激光器研制出以前，激光光谱学并未变成实用的。在染料激光器中，以一个强光源抽运某些有机染料分子，使之跃迁到第一激发单态的高振动子能级上。在此处，一个快速弛豫过程使它们下降到最低的几个子能级上，这些子能级的粒子反转数就变得大于电子基态受激振动能级的粒子数，如果没有其它效应消除这些反转的粒子，并能提供一个合适的谐振腔，激光振荡就可出现在如图1.1所示的连续宽频范围内。染料激光器的理论和工艺，有一本卓越

的专著和几篇长文作了总结[11]。这里毋须重述那些资料，但我们将直接引用与非线性光谱学有关的内容。

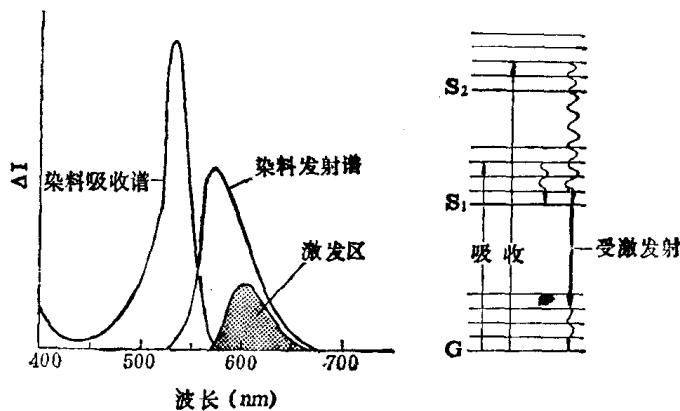


图1.1 典型激光染料若丹明6G的吸收和发射光谱，及其受激发射动力学。吸收抽运光后，粒子分布到头两个受激单态的振动受激能级上，然后快速弛豫到最低激发能级上。因为这些能级粒子占有数超过电子基态的振动受激能级的粒子数，所以受激发射后就产生增益，并且这一较低激光能级再迅速弛豫到热平衡。由于吸收光谱与荧光光谱重叠，增益超过损耗的区域稍微移向发射峰的红端，但增益仍然处于相当宽的频率范围。

将具有宽增益带的激光器，变为可调谐相干辐射源的一般方法，如图1.2所示。通常需要几个选频元件来满足窄的输出。激光振荡只出现在这个低损耗区，可把调谐元件转动、倾斜或平移来进行调谐。

使用法布里-珀罗干涉仪，或用自由光谱区大于粗调谐元件低损耗带的标准具，输出光谱可进一步变窄。于是振荡可发生在1GHz左右的典型带宽。改变标准具的角度、板的间隔或板间介质的折射率，就可以改变输出频率。典型染料激光器谐振腔的纵模有几百MHz的间隔，这样的法布里-珀罗干涉仪增益带内立即有几个模可以振荡。模式竞争偶尔会导致单个腔模振荡，否则，可引入第二个“细调”标准具，把增益带宽变窄，使之小于腔模间隔。平移带有压电元件的反射镜或倾斜内腔“布儒斯特板”改

变光程长度（见图1.4b）也可改变腔模频率。

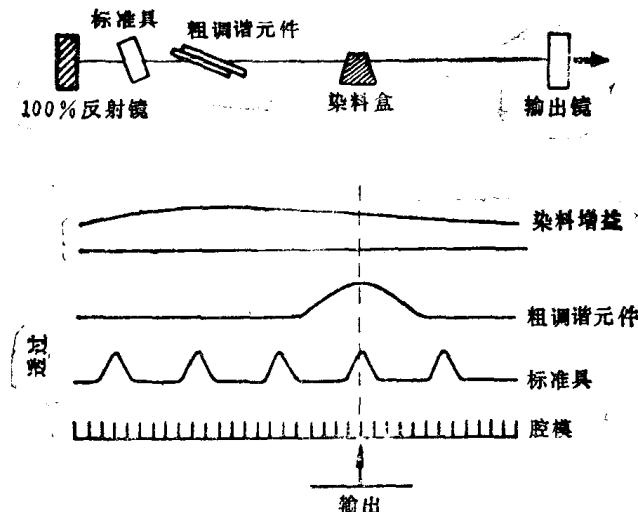


图1.2 典型的单模可调谐激光谐振腔及其运转原理。用一组选频元件可在整个染料可利用的宽激射增益区内，开辟一个窄频率间隔。粗调谐元件容许振荡范围约在 $\frac{1}{4} \text{ \AA}$ 。调整标准具，使它在此范围内有一个通带，进一步使输出带宽变窄。在标准具通带内，整个腔只有一个模损失最小，这样它对可最有效地利用的粒子数反转。通常这样的一台激光器振荡于几MHz线宽的单纵模（或几个邻近模）上。变换标准具、粗调元件并同时改变腔模频率即可完成调谐。

一台单模振荡激光器的输出光谱的确可以很窄，对于一台大大超过阈值的连续波激光器，肖洛-汤斯(Schawlow-Townes)线宽关系意味着1mHz或者小于1mHz的量子极限线宽[12]。更普遍地说，机械上的不稳定性引起几MHz的频率起伏。对连续波激光器，快速随动技术可以补偿这些不稳定性，产生低达500Hz的线宽。在脉冲激光器中，可得到的最窄带宽由脉冲时间轮廓的傅里叶变换所规定。具有 τ 的 $1/e$ 线宽的高斯脉冲其傅里叶变换是具有 $\Delta\nu = \frac{4}{\pi\tau}$ 的 $1/e$ 宽度的高斯线型函数。不同的脉冲形状意味着不同的变换极限线宽。获得变换极限通常是十分困难的。如果