

第十二章 飞秒激光光谱技术

12.1 激光脉冲的测量

12.1.1 能量和功率的测量

脉冲能量的测量通常用热释电的能量计或硅材料的能量计，前者有很宽的频谱响应和比较慢的响应速度；而后者响应速度要快很多。图 12.1 给出频谱响应。

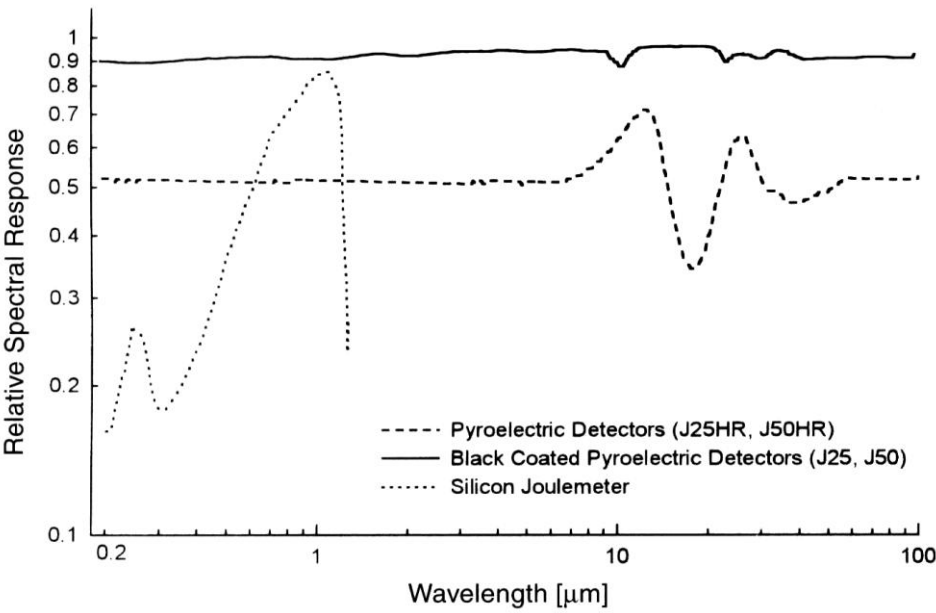


图 12.1 热电探测器和硅探测器的频谱响应

表 12.1 功率计的参数 (Model 407A, Spectra-Physics)

Wavelength range	250 nm–11 μm
Power range	
Continuous	< 5 mW to 20 W
Intermittent	up to 30 W
Maximum power density	20 kW/cm <sup>2</sup>
Peak pulsed energy density (in 50 ns pulses)	300 mJ/cm <sup>2</sup>
Sensitivity variation	±1 %, 400–1000 nm ±3 %, 250 nm–11 μm
Detector spatial sensitivity variation (2 mm beam)	±2.5 %
Meter time constant	< 0.5 s, 1 W scale or higher < 1 s, 30 mW scale

12.1.2 脉冲形状的测量

一. 纯电学方法

a. 光电二极管

表 12.2 一些光电二极管的数据

Model (Si PIN)	Rise time [ps]	FWHM pulse response [ps]	-3dB Bandwidth [GHz]	Responsivity [V/W]	Responsivity (in terms of density) [V/(W/mm <sup>2</sup> )]
AR-S1	< 100	< 180	> 3.5	16	4
AR-S2	< 35	< 65	> 10	5	0.018
AR-S3	< 25	< 45	> 14	3.75	0.014

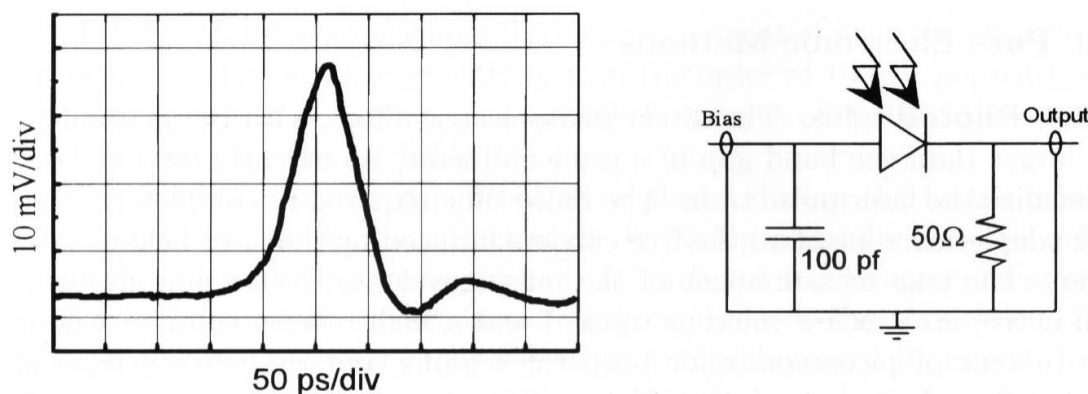


图 12.2 利用光电二极管测量飞秒脉冲得到的信号和电路

#### b. 条纹相机

条纹相机是目前唯一能够分辨到 1ps 左右的电子学仪器，通常用于时间分辨的光谱测量。其工作原理如图 12.3 和图 12.4 所示，一个或一系列光脉冲入射到光阴极上产生光电子，电子流被准直、极大地加速并被超高速扫描电压偏转，电子撞击到磷屏上并按时间顺序在空间上分开，轨迹的光强反映电子密度，也就是光脉冲的真实图像。

利用 2 ~ 5 kV 的加速电压将电子拉入扫描区，并利用独立的快速二极管系统产生触发脉冲使扫描电压和电子流精确同步。通常要限制光阴极的发射率以使空间电荷尽量少，可以在磷屏前加微通道板将电子流放大，最后的图像用 CCD 读取。

数据分析基于下面两个方面：

- 电子在光阴极上的产生时间同偏转角，也就是在时间轴上的位置相联系。
- 光电子的数目，也就是光脉冲包络的像同“条纹像”的密度相联系。

这样，简单地读取条纹像的强度就可以知道入射脉冲。

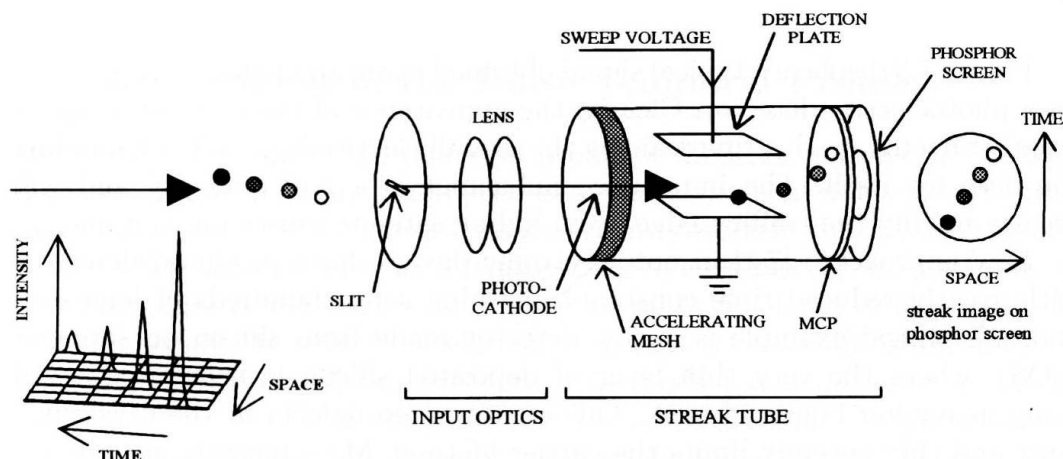


图 12.3 条纹管的工作原理

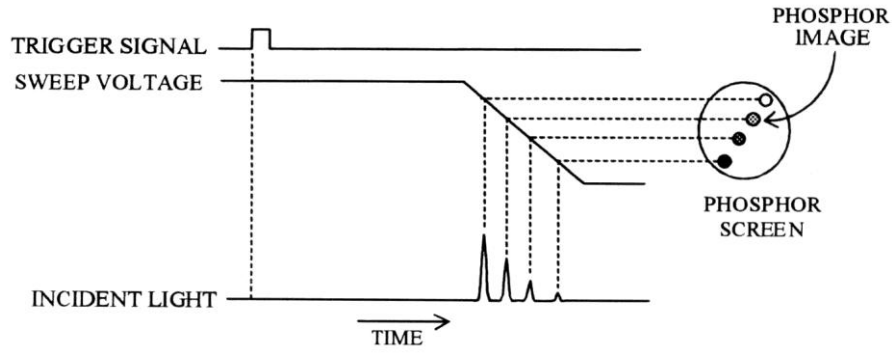


图 12.4 条纹管的操作时序

## 二. 全光学方法

主要原理包括两个关键方面：一是时间—空间转换，光在一个皮秒内在空气中传播  $300\mu\text{m}$ ，这样的长度是很容易测量的；二是相关函数，两个时间依赖的函数  $F(t)$  和  $F'(t)$ ，如果其中之一已知，如  $F'(t)$  已知，就可以通过测量函数  $G(\tau)$

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} F'(t)F(t-\tau)dt \quad (12.1)$$

直接给出另外一个。这里  $G(\tau)$  是一阶相关函数，高阶相关函数同样可以被定义，当测试函数  $F'(t)$  已知，即可给出另外一个函数。

对于超短脉冲的测量，无法获得已知的如此快的测试函数，而是用未知脉冲本身作为测试函数，称为“自相关函数” (autocorrelation functions)。通常利用干涉仪获得两个函数  $F(t)$  和  $F(t-\tau)$ ，延时  $\tau$  用光程差控制（如图 12.5）。

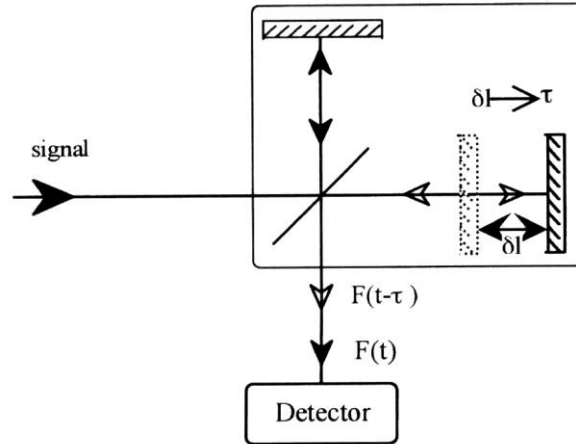


图 12.5 干涉仪自相关器的基本原理

在干涉仪技术中，瞬时光电场  $\mathbf{E}(t)$  作为函数  $F(t)$ ，通常我们要测量的是光强随时间的变化  $I(t) = \langle \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \rangle$ ，图 12.5 中输出光强作为延时  $\tau$  的函数为

$$I_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathbf{E}(t) + \mathbf{E}(t-\tau)|^2 dt \quad (12.2)$$

可用一阶自相关函数  $G(\tau)$  表示为

$$I_1(\tau) \propto 2 \int I(t) dt + 2G(\tau) \quad (12.3)$$

如果只用自相关函数，为了获得  $\mathbf{E}(t)$  的所有信息，需要测量所有的阶数的  $G_n(\tau)$ （或等价的  $I_n(\tau)$ ）。例如，二阶相关函数可以写成

$$I_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} [|\mathbf{E}(t) + \mathbf{E}(t-\tau)|^2]^2 dt \quad (12.4)$$

实验上，所有这些高阶相关函数可以通过多光子过程获得，例如，二阶函数可以利用

双光子吸收或二次谐波产生，三阶函数可以利用克尔实验或三次谐波产生。实际应用当中，通常需要测量到二阶函数就能给出脉冲轮廓。

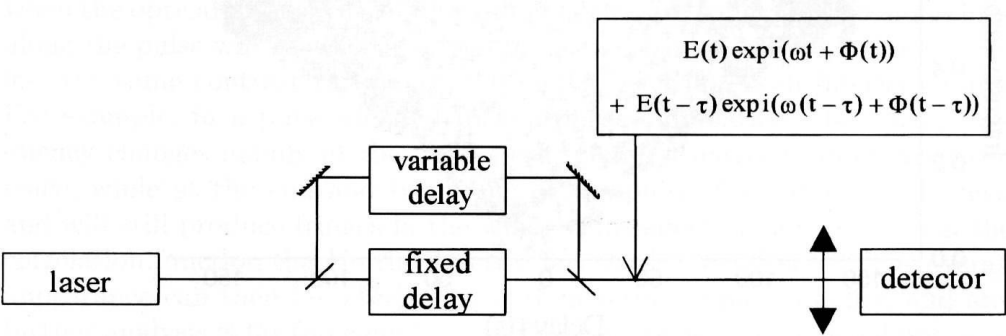


图 12.6 二阶自相关器示意图

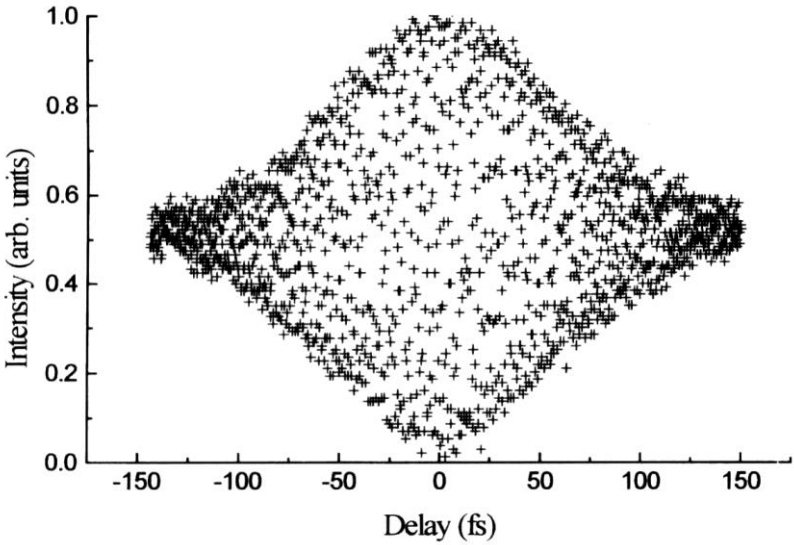


图 12.7 800 nm 100 fs 脉冲的一阶相关

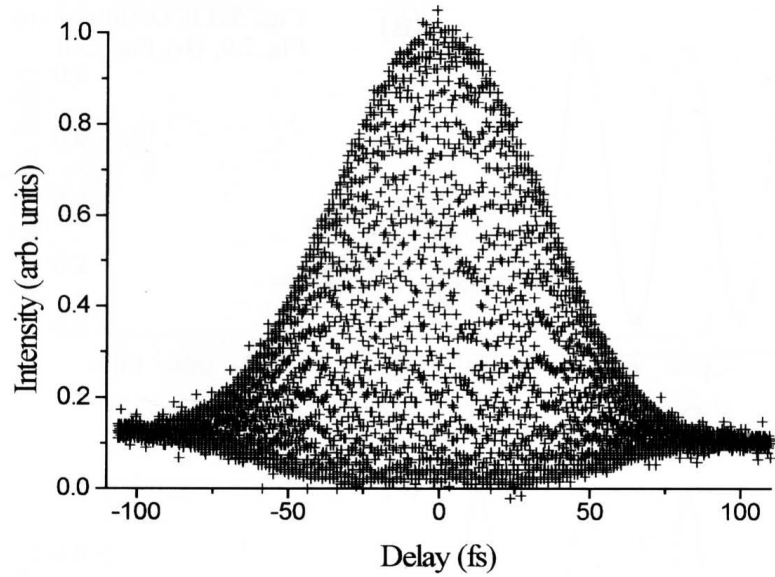


图 12.8 800 nm 100 fs 脉冲的二阶相关

获得二阶自相关函数的装置如图 12.6 所示，记录倍频信号随延时的变化就可以获得

$$I_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \{E(t) \exp i[\omega t + \Phi(t)] + E(t - \tau) \exp i[\omega(t - \tau) + \Phi(t - \tau)]\}^2 \right|^2 dt \quad (12.5)$$

于是

$$I_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} | 2E^4 + 4E^2(t)E^2(t - \tau) + 4E(t)E(t - \tau)[E^2(t) + E^2(t - \tau)] \cdot \cos[\omega\tau + \Phi(t) - \Phi(t - \tau)] + 2E^2(t)E^2(t - \tau) \cos\{2[\omega\tau + \Phi(t) - \Phi(t - \tau)]\} | dt \quad (12.6)$$

干涉相关。图 12.7 和图 12.8 记录的是相同的 800 nm、100 fs 脉冲的一阶相关和二阶相关，其中细节由图 12.9 给出。对于二阶函数，相干叠加时信号达到

$$I_2(\tau = 0) = 2^4 \int E^4(t) dt \quad (12.7)$$

完全不相关时为

$$I_2(\tau \rightarrow \infty) = 2 \int E^4(t) dt \quad (12.8)$$

对比度为 8:1。

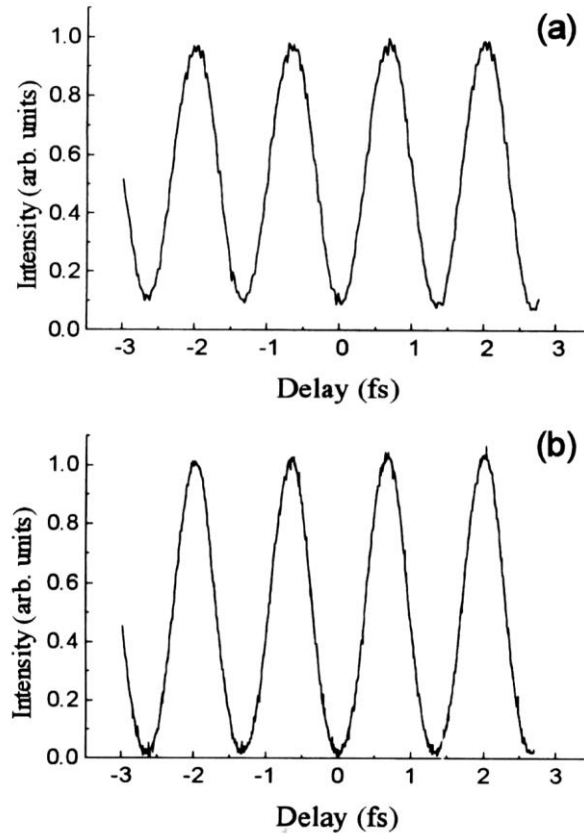


图 12.9 图 12.7(a)和图 12.8(b)的细节

强度相关。由于总的信号难于分析，通常在数学上利用数字滤波器平均去掉条纹，或者在实验上利用快速的扫描进行平均。此时信号成为

$$S_1 = 2 \int I^2 dt + 4 \int I(t)I(t - \tau) dt \quad (12.9)$$

二阶自相关函数  $G_2(\tau)$

$$G_2(\tau) = \frac{\int I(t)I(t - \tau) dt}{\left| \int I^2 dt \right|}$$

这里  $I$  是光强，相应的曲线由于存在式(12.9)中的第一项通常不是很恰当地称为“带有背景的强度相关”，如图 12.10 所示，对比度为 3:1。

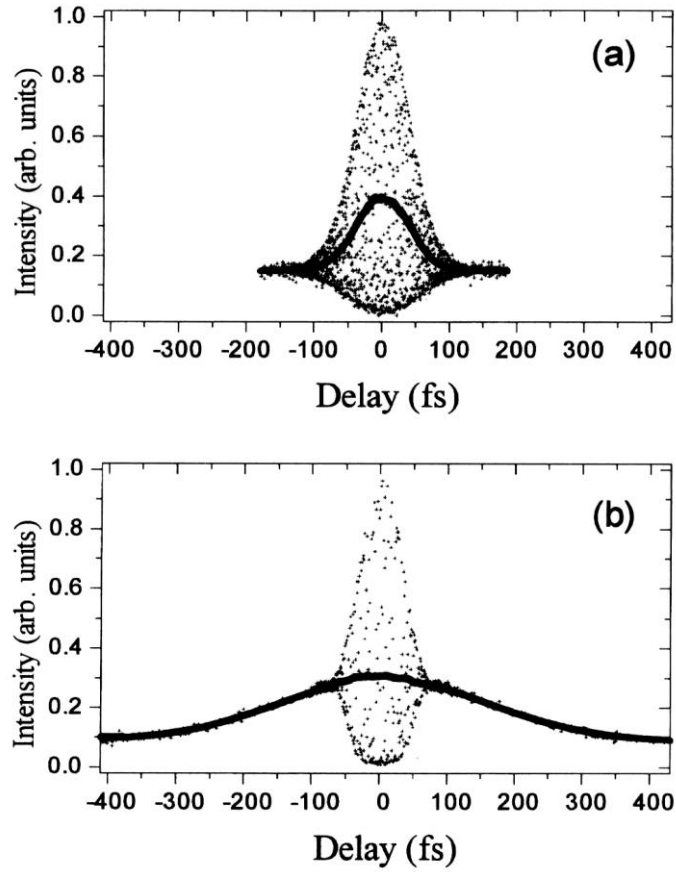


图 12.10 (a)强度（实线）和干涉（点）相关轨迹；(b)通过 5 cm 厚的玻璃板的超短脉冲的强度（实线）和干涉（点）相关轨迹

基本实验装置。

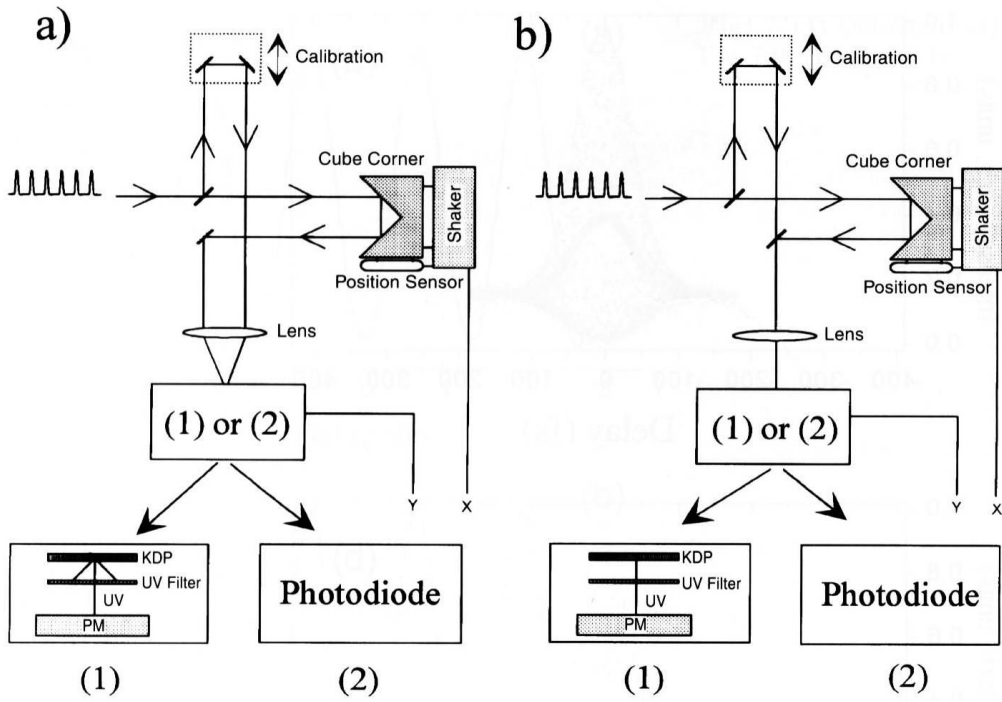


图 12.11 二阶自相关的基本配置：(a)非共线；(b)共线。

图 12.11 是两种典型的测量二阶自相关的装置。相应的结果示于图 12.12。对于非共线配置，倍频光沿两个光束夹角的平分线出射，只需要空间滤波就可以挡掉基频光，所以看起来没有背底。相应的信号为

$$S_{II} = 4 \int I(t)I(t - \tau)dt$$

晶体可选 BBO 和 KDP 等，为了避免色散，可选用很薄的晶体（100 微米左右），或用显微镜头获得短的共焦参数。对于短于 50 fs 的脉冲，应注意分光镜和透镜等造成的展宽，例如用薄的透镜。

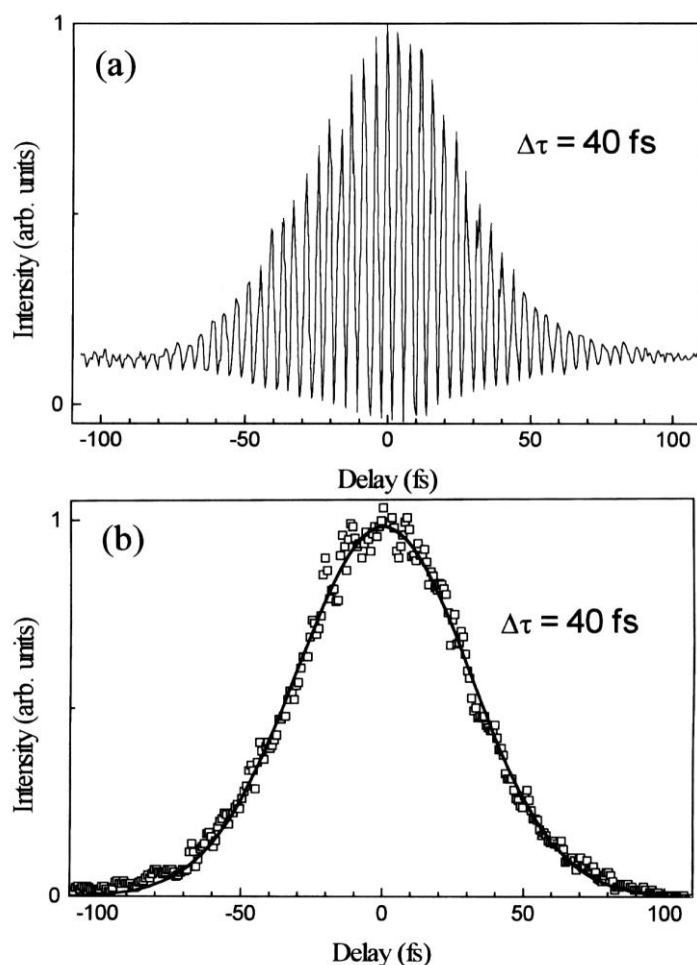


图 12.12 分别利用图 12.11 (b1)和图 12.11(a1)所示装置获得的自相关信号

**信号分析：脉宽。**强度相关轨迹有它的半宽度(FWHM) $\Delta\tau$ （光速  $0.3 \mu\text{m}/\text{fs}$ ），如果脉冲强度的半宽度是 $\Delta t$ ，自相关函数的 $\Delta\tau$ 是多少？表 12.3 给出了不同脉冲形状的数学结果。通常用的经验公式为  $\Delta\tau = 1.54\Delta t$ 。

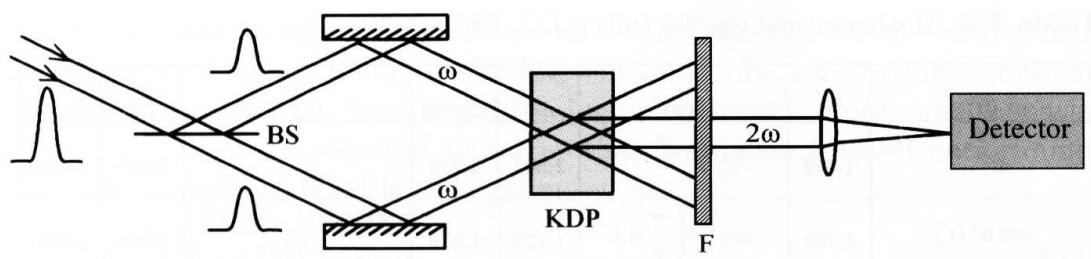


图 12.13 单脉冲非共线干涉自相关仪的原理。

表 12.3 数学结果

$I(t)$	$\Delta t$	$I(\omega)$	$\Delta \omega$	$\Delta \omega \cdot \Delta t$	$G_2(\tau)$	$\Delta \tau$	$\Delta \tau / \Delta t$
$e^{-t^2}$	1.665	$e^{-\omega^2}$	1.665	2.772	$e^{-\frac{\tau^2}{2}}$	2.355	1.414
$\text{sech}^2(t)$	1.763	$\text{sech}^2\left(\frac{\pi}{2}\omega\right)$	1.122	1.978	$\frac{3[\tau \cosh(\tau) - \sinh(\tau)]}{\sinh^3(\tau)}$	2.720	1.543
$\frac{1}{e^{t/(1-A)} + e^{-t/(1-A)}}$ $A=1/4$	1.715	$\frac{1+1/\sqrt{2}}{\cosh\left(\frac{15\pi}{16}\omega\right) + 1/\sqrt{2}}$	1.123	1.925	$\frac{1}{\cosh^3\left(\frac{8}{15}\tau\right)}$	2.648	1.544
$A=1/2$	1.565	$\text{sech}\left(\frac{3\pi}{4}\omega\right)$	1.118	1.749	$\frac{3\sinh\left(\frac{8}{3}\tau\right) - 8\tau}{4\sinh^3\left(\frac{4}{3}\tau\right)}$	2.424	1.549
$A=3/4$	1.278	$\frac{1-1/\sqrt{2}}{\cosh\left(\frac{7\pi}{16}\omega\right) - 1/\sqrt{2}}$	1.088	1.391	$\frac{2\cosh\left(\frac{16}{7}\tau\right) + 3}{5\cosh^3\left(\frac{8}{7}\tau\right)}$	2.007	1.570

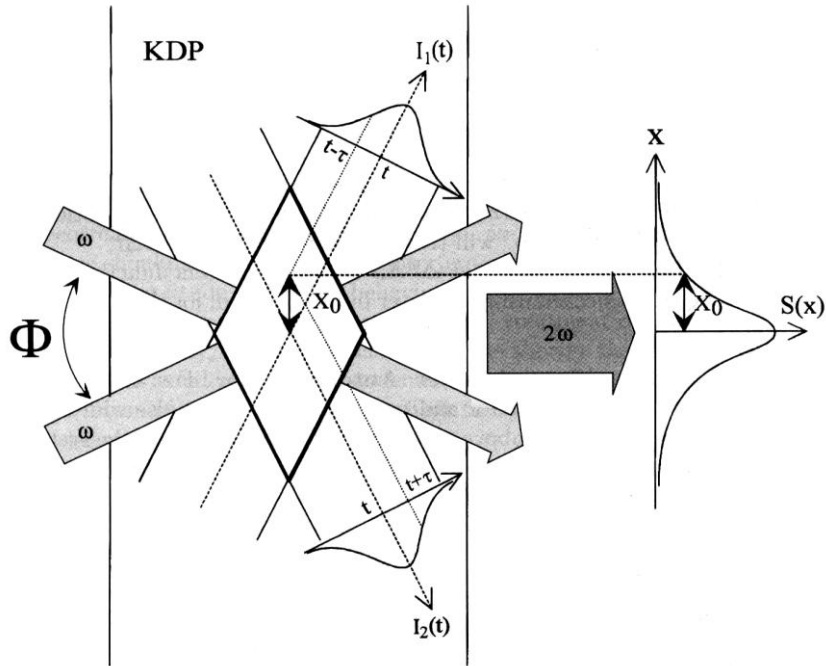


图 12.14 图 12.13 的细节。

单脉冲二阶自相关。对于低重复率的飞秒激光脉冲的测量，通常用到单脉冲测量。有两种方法来实现，由于不能增加延时，必须用到几何上的安排，利用非共线干涉和稍微倾斜的波面实现时间上的扫描，如图 12.13 和图 12.15 所示。在这两种方法中，二阶过程的空间分布等价于自相关函数，利用线探测器测量空间分布。对于图 12.13 的装置，由于两束光非共线，只有在时间和空间上都重合时才产生倍频光（如图 12.14），如果两束光是均匀的，偏离中心  $x_0$  处的光脉冲时间波形为  $I_1(t-\tau)$  和  $I_2(t+\tau)$ ，倍频光正比于  $I_1(t-\tau)I_2(t+\tau)$ ，这里延时在几何上给出



$$\tau = \frac{nx_0 \sin(\Phi/2)}{c}$$

则在探测器上观察到的信号是位置的函数，正比于

$$S(x) = \int I_1(t + \tau) I_2(t - \tau) dt$$

直接正比于函数  $G_2(2\tau)$ 。可以在某一束光的光路中插入一个已知厚度的玻璃板等进行校准。在图 12.15 中，通过插入楔形玻璃板同样达到将延时转移为横向坐标的目的。

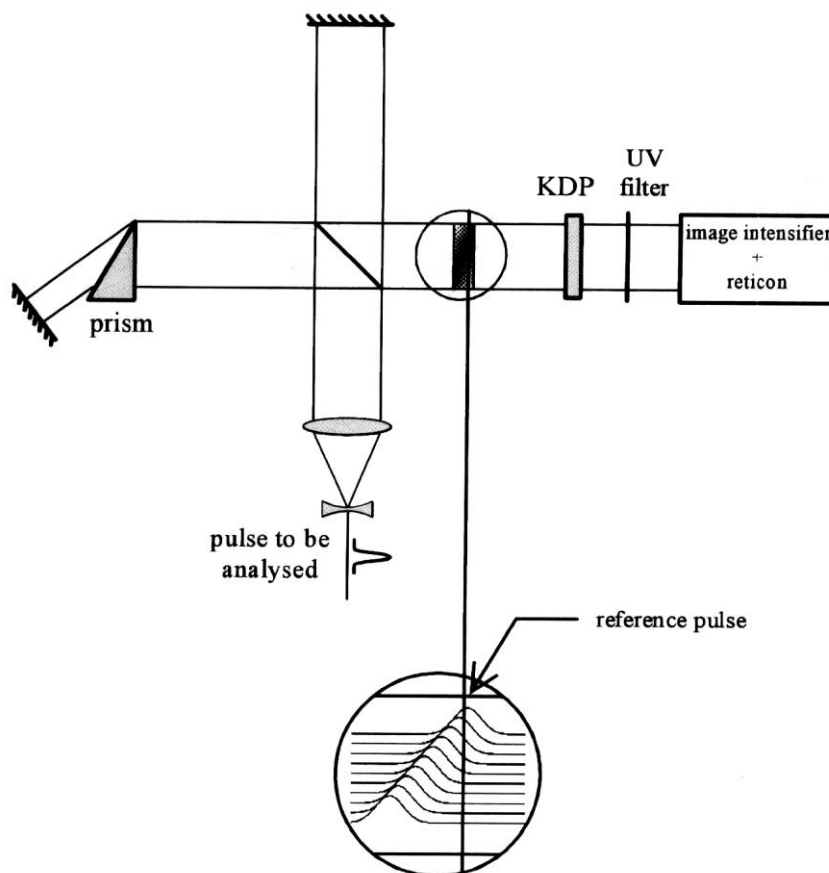


图 12.15 单脉冲共线干涉相关仪原理。

## 12.2 飞秒分辨光谱技术

### 12.2.1 泵浦—探测方法

泵浦—探测方法如图 12.16 所示。通常有两种不同的方法来分析泵浦光对样品的作用引起的改变：(1)比较泵浦光作用前后探测光的改变（密度、相位和波矢），叫做时间分辨吸收技术；(2)观察泵浦光作用前后探测光本身引起的新的效应，如喇曼散射光谱、光荧光光谱和相干反斯托克斯喇曼谱等。下面主要讨论时间分辨吸收的测量技术。

通过测量泵浦光照射前和照射后探测光的变化，测量吸收系数，因为时间分辨的吸收和布局数  $N(\Delta t)$  有关，以此来构造布居动力学。

窄带宽的探测束可以来自可调谐染料激光器、可调谐固体激光器、OPO、OPA 和 OPG 等。如对所研究的光谱区不熟悉，则最好使用连续谱或宽带激光。连续谱可以用强的飞秒激光和介质相互作用产生，常用的介质包括  $D_2O$ 、 $H_2O$ 、乙二醇、磷酸和石英玻璃等。产生宽带激光的方法是在激光介质中产生放大大自发辐射。

在探测系统中通常把探测光分成两束，一束通过泵浦区，一束通过非泵浦区的样品，两个透射信号比较可以避免激光能量的不稳造成的误差。系统如图 12.17 所示。

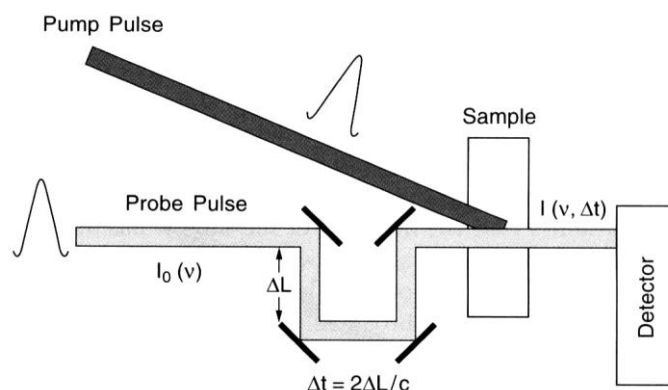


图 12.16 泵浦-探测实验示意图

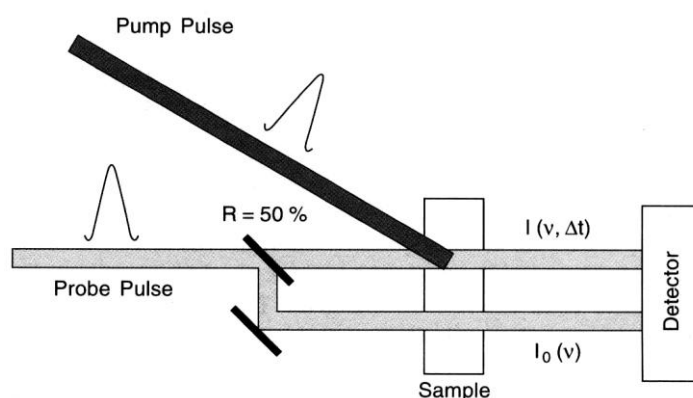


图 12.17 双束泵浦-探测实验

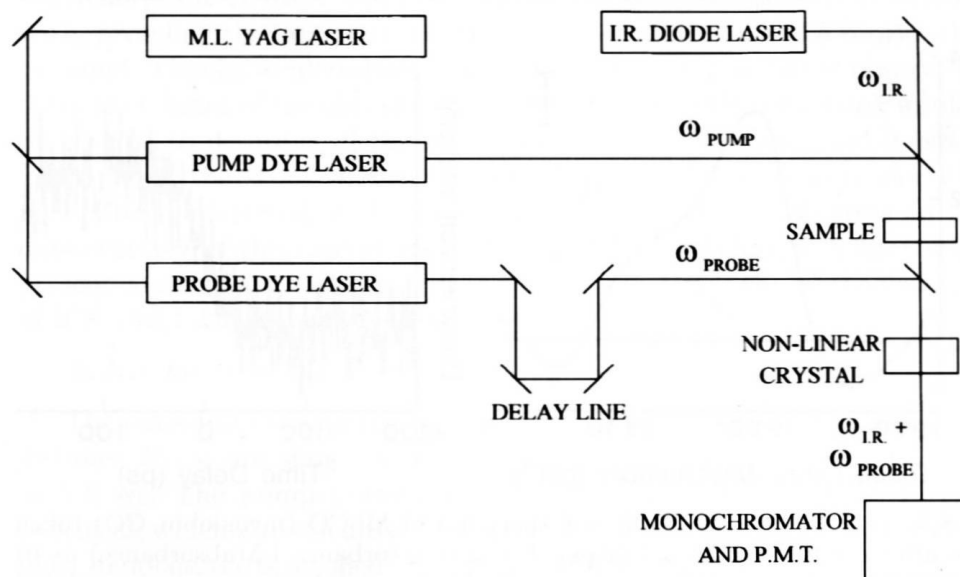


图 12.18 时间分辨红外谱的实验装置

对于红外区时间分辨吸收的测量，可以用下面的方法进行（如图 12.18）。飞秒染料激光分为泵浦光和探测光，连续的二极管激光和泵浦光在样品中重合，并在非线性晶体中和探测光重合做和频，产生频率为  $\omega_{\text{signal}} = \omega_{\text{probe}} + \omega_{\text{IR}}$  的信号光，信号光处于可见区并用传统的方法接收，其强度  $I_{\text{signal}} \propto I_{\text{probe}} \times I_{\text{diode}}$ 。晶体相当于二极管激光强度的放大器，信号光强度同时也依赖于泵浦光和探测光的延时。这样泵浦光引起的变化就反映到信号光的变化，于是就可以研究动力学过程。

12.2.2 时间分辨发射谱：光学方法

一. 克尔开关

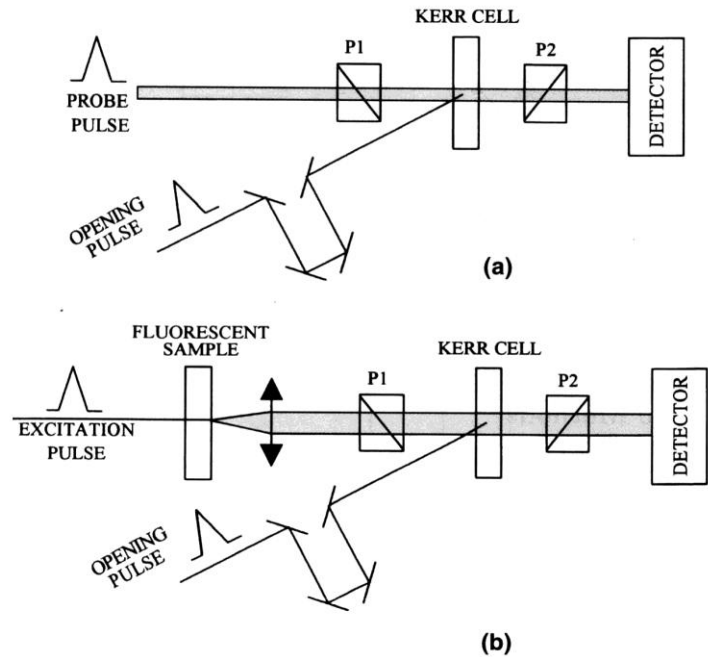


图 12.19 (a)克尔开关示意图；(b)利用光克尔门的时间分辨发射技术。

克尔开关的原理如图 12.19(a)所示，开关脉冲的偏振与探测光的偏振成  $45^\circ$ ，只有在开关脉冲经过的时间内，探测光才能通过偏振器进入探测器。用激发脉冲激发的荧光作为探测光（如图 12.19(b)），调节开关脉冲和激发脉冲间的延时，就可以测量荧光随时间变化的强度。

二. 时间分辨荧光上转换技术

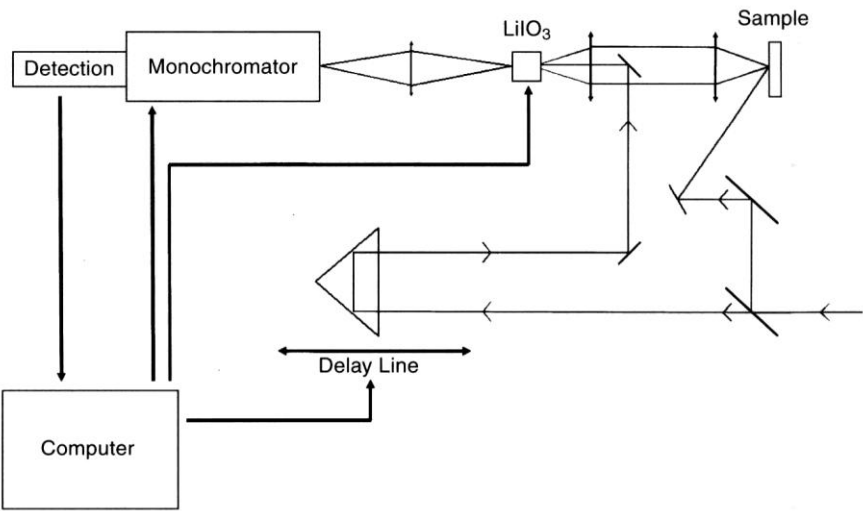


图 12.20 利用上转换技术的时间分辨荧光实验装置

荧光上转换技术适合于低能量高重复率的激光脉冲，其实验装置如图 12.20 所示，所用晶体如  $\text{LiIO}_3$ , LBO 和 BBO 等。脉冲激光被分为两束，第一束激发样品产生荧光，荧光被收集聚焦到晶体上，第二束激光通过延时线后被聚焦到晶体上和荧光重合，当荧光和第二束激光在时间上重合时产生上转换（和频）信号。对于固定的探测轴，上转换信号频率

依赖于入射光的方向和频率，于是晶体相当于一个光学门，只有在有激光脉冲的时间内打开。通过调节延时，荧光信号被在不同时刻取样，接收系统由单色仪、光电倍增管和光子计数器组成。

### 三. 时间分辨荧光参量放大技术

在荧光上转换技术中，由于要产生荧光和探测光的和频，信号非常弱，而在荧光参量放大技术中，利用探测光对产生的荧光进行放大，这样可以使荧光的强度增大到原来的6~7个量级，从而获得强的信号。实验装置如图 12.21 所示。

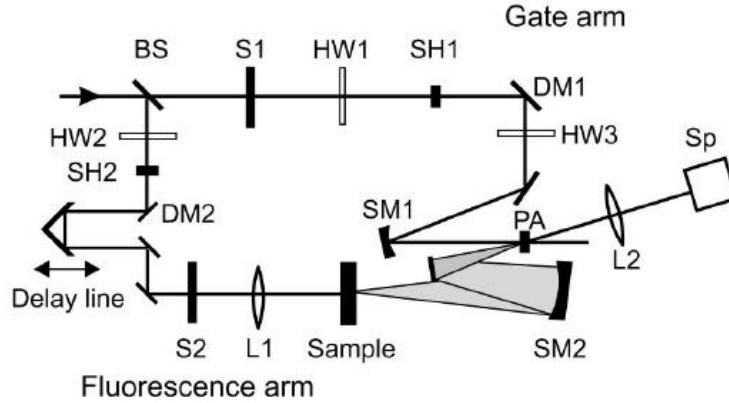


图 12.21 时间分辨荧光参量放大技术示意图

由泵浦光产生的荧光经球面镜 SM2 聚焦到非线性晶体 BBO 内（图中 PA），探测光被球面镜 SM1 聚焦到晶体内和荧光信号重合，调整荧光和探测光之间的夹角，可以利用参量放大技术使得荧光被探测光放大，信号光强度正比于探测光强度乘以荧光强度。这样，改变探测光和泵浦光之间的延时，就可以获得荧光随时间变化的强度分布。

### 12.2.3 瞬态光栅技术

瞬态光栅技术是一种强大的研究动力学过程的工具，可以给出光学响应中随时间变化的吸收、折射率、布居数、热弛豫、电子响应和非线性等信息。实验配置如图 12.21 所示。

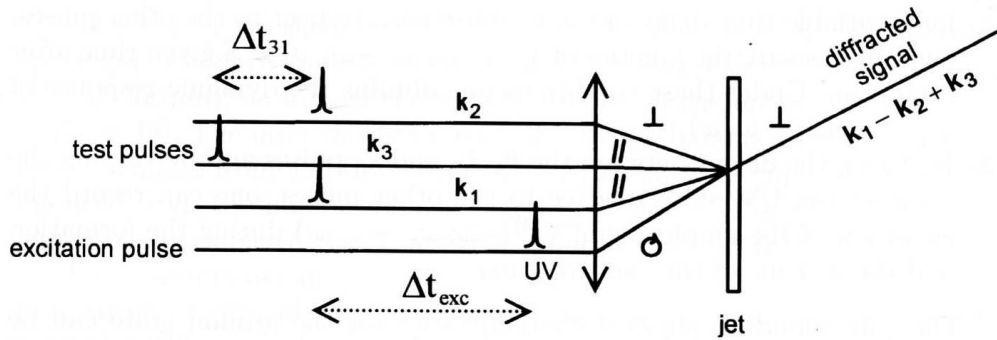


图 12.22 简并四波混频实验示意图

两个同步的脉冲  $k_1$  和  $k_2$  在样品中写一个栅，栅的动力学过程依赖于布居寿命或折射率变化的时间演化。经过延时线的第三个脉冲  $k_3$  读取这个光栅并产生衍射光  $k_D$ ，衍射光的波矢满足相位匹配条件， $k_D = k_1 - k_2 + k_3$ （如图 12.22 所示）。衍射光强

$$I_D \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1 I_2 I_3,$$

三阶极化率  $\chi^{(3)}$  的动力学可以通过观测衍射光强的变化来研究。通过选择入射光的偏振方向，可以研究三阶极化率的不同组分  $\chi_{ijkl}$ 。如果加入第四束脉冲激发样品，可以通过改变和

其它脉冲的延时 $\Delta t_{\text{exc}}$ 研究激发动力学（如图 12.22）。

参考文献：

1. Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments, Claude Rulliere 编辑。