

文章编号: 1001-4322(2000)03-0314-05

飞秒相干态相位差分光谱学*

方 允, 罗 琦, 余向阳, 戴德昌, 罗 莉, 丘志仁, 周建英

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

摘 要: 理论上证明了测量脉冲对激发的相干态布居等价于测量单脉冲激发的感应极化, 能同时获得瞬态相干光学过程的振幅与相位信息, 发展了双通道飞秒脉冲对实验技术, 提出了相位差分光谱实验方法。研究了半导体 GaAs 和稀土材料的飞秒相干态动力学过程, 根据自相关曲线和样品信号的关系得到相位光谱。理论拟合得液氮温度下 GaAs 的激子退相时间为 190fs; 单晶 Nd:YVO₄ 和粉末 Nd:YAG 4f 电子在室温下的退相时间为 300fs, 并研究了液氮温度下稀土材料原子核波包的动力学过程。

关键词: 飞秒相干态; 退相时间; 相位光谱学; 双通道量子干涉仪

中图分类号: O432

文献标识码: A

1926年Born提出波函数的统计诠释,为发展量子力学理论作出了巨大的贡献。但是,人们对波函数的相位因子仍缺乏足够的重视,直到近几年才普遍认识到利用量子态的干涉可以实现化学、物理过程宏观效果的控制,飞秒激光技术的出现和迅速发展也从客观上提供了良好的实验条件。1999年诺贝尔化学奖授予了“在飞秒光谱学研究中”有杰出贡献的加州理工大学教授A. H. Zewail。这说明飞秒相干态研究既是普遍关注的焦点,也是硕果累累的领域。1986年,Brumer等提出了控制无偏置半导体光电流的大小与方向的理论方案^[1];1990年Baranova在实验上实现了半导体光电流的相位控制^[2];1995年Herberle在超低温单量子阱上实现载流子布居的相干控制^[3]。1992年以来,Bigot等人开展了飞秒相干态相位动力学研究工作^[4],他们采用干涉自相关和时间分辨强度测量技术,用超短脉冲共振激发确定了在半导体量子阱中相干发射的相位和振幅,通过测量四波混频的各种瞬时光谱信号,分析、研究极化场的相位动力学过程。但Bigot的方法忽略了体系相干态的相位演化,实验比较复杂,理论解释也困难。

我们从光学Bloch方程出发,证明通过测量超短脉冲对诱导的量子体系激发态布居随脉冲对相对延迟时间的关系,同样可以得到瞬态相干光学过程的相位信息;建立了飞秒相干态相位动力学研究的相位光谱处理方法,发展了双通道飞秒脉冲对实验技术;实验研究GaAs和稀土样品的自由感应衰减过程,通过相位光谱和理论拟合获得了样品的退相时间;并继续研究稀土样品的电子能级跃迁与原子核耦合的相干动力学过程。

1 飞秒相干态的测量原理

考虑均匀增宽二能级体系,基态 $|a\rangle$,激发态 $|b\rangle$,密度矩阵为 2×2 阶。设 $|b\rangle$ 的寿命 T_1 ,粒子数密度 n ,极化强度 p ,体系相干叠加态的退相时间 T_2 , $|b\rangle$ 、 $|a\rangle$ 之间的共振频率 $\Omega = (E_b - E_a)/\hbar$ 。由 n, p 表示的光学Bloch方程为^[5]

$$\dot{n} + (i\Omega + \frac{1}{T_2})p + (\frac{i}{\hbar})H_{ba}(1 - 2n) = 0, \quad \dot{n} + \frac{n}{T_1} + (\frac{i}{\hbar})(H_{ba}p^* - pH_{ba}^*) = 0 \quad (1)$$

其中 H_{ba} 为相互作用Hamiltonian。把 n, p 按Taylor级数展开,根据 $t=0$ 时 $n=0, p=0$,设 $|b\rangle$ 在热平衡时 $n^{(0)}=0, p^{(0)}=0$,可解得偶数阶的 p 及奇数阶的 n 都为0。取其最低阶的项,得

* 国家自然科学基金、广东省自然科学基金及攀登计划预研项目“飞秒超快过程与强场物理”等资助课题
2000年1月15日收到原稿,2000年5月7日收到修改稿。
方 允,男,1955年9月出生,副教授

$$p^{(1)} + (i\Omega + 1/T_2)p^{(1)} + (i/h)H_{ba} = 0 \tag{2}$$

$$n^{(2)} + (n^{(2)}/T_1) + (i/h)(H_{ba}p^{(1)*} - p^{(1)}H_{ba}^*) = 0 \tag{3}$$

式中 $H_{ba} = -D_{ba}E(t) = f(t)\exp(-i\omega t)$, D_{ba} 为偶极矩, ω 为驱动场 $E(t)$ 的频率. 把 $p^{(1)}$ 分为慢变部分 $p^{(1)}(t)$ 和随驱动场振荡的快变部分 $\exp(-i\omega t)$, 定义 $p^{(1)} = p^{(1)}(t)\exp(-i\omega t)$, 则 $p^{(1)}(t) + Gp^{(1)}(t) = f(t)$, 其中 $G = i(\Omega - \omega) + 1/T_2$, $f(t)$ 的形式由驱动场决定. 若延时为 τ 的 δ 脉冲对入射到光学薄膜样品上, $E(t, \tau) = E_{01}\delta(t)\exp(-i\omega t) + E_{02}\delta(t - \tau)\exp[-i\omega(t - \tau)]$, 可得

$$p^{(1)} = \frac{i}{h}D_{ba}\{E_{01}\exp(-Gt)\Theta(t) + E_{02}\exp(i\omega\tau)\exp[-G(t - \tau)]\Theta(t - \tau)\}\exp(-i\omega t) \tag{4}$$

其中 Θ 是 Heaviside 阶梯函数. $\tau = 0$ 时为单脉冲情况:

$$p^{(1)} = \frac{i}{h}D_{ba}E_0\Theta(t)\exp[-(G + i\omega)t] \exp[-(1/T_2 + i\Omega)t] \tag{5}$$

由此看出, 单脉冲作用下的一阶极化按 $\exp[-(1/T_2 + i\Omega)t]$ 的规律衰减, 信号的振荡频率是由体系本身决定的共振频率 Ω . 测量极化场信号能得到退相时间 T_2 . 但直接测量飞秒量级超快脉冲作用下的感应极化信号, 目前在实验上仍因探测器的响应时间相比太慢而无法进行.

把(4)式代入(3)式, 在同样条件下求解 δ 脉冲对作用下 $|b\rangle$ 的粒子数密度, 可以得到

$$n^{(2)}(t, \tau) = \frac{|D_{ba}|^2}{h^2}E_{01}E_{02}\Theta(\tau)\Theta(t - \tau)\exp[-(\frac{1}{T_1} + G\tau + i\omega\tau)] + c.c. \tag{6}$$

因一般都有 $T_1 \gg \tau \gg T_2$, 故 $n^{(2)}(\tau) \exp[-(G + i\omega)\tau] = \exp[-(1/T_2 + i\Omega)\tau]$. 与(5)式比较知, 激发态的粒子数随脉冲对延时 τ 的变化规律与单脉冲作用的极化随时间 t 的变化相同. 测量与能级布居有关的信号, 如荧光强度、光电流, 等同于对单脉冲激发的极化场的测量. 控制脉冲对之间的延时 τ , 便可改变上能级布居, 量子态波函数之间的干涉通过影响上能级布居表现出来. 该结论可用于: 直接求体系相干叠加态的退相时间 T_2 ; 通过样品信号的干涉图样求得二能级体系的跃迁频率 Ω ; 测量自由感应衰减过程中的相位变化. 所以, 通过研究脉冲对作用下的能级布居, 可得到相干叠加态的许多信息.

2 双通道飞秒脉冲对相位光谱技术

脉冲对技术是目前普遍使用的超快光谱技术, 光路可取非共线或共线(图 1)方式^[6,7]. 实验时采用 Spectra-Physics 公司的 Ti:Sapphire 飞秒激光系统为光源, 输出波长调谐范围为 720~870nm, 800nm 处脉宽 50fs, 重复频率 82MHz, 平均功率 800mW. 分束器将激光脉冲一分为二, 构成脉冲对. 脉冲对的可调延时通过步进电机控制.

理论上, 一阶自相关的振荡频率等于激光脉冲的中心频率, 故以一阶自相关为参考信号, 可以得到被测样品的瞬时频率变化, 从而得到时间分辨的相位光谱. 相位光谱计算公式为 $\delta\phi(\tau) = 2\pi\{[T_s^n(\tau) + \xi^n(\tau)] - [T_{s0}^n + \xi_0^n(\tau)]\}/T_0$, 式中 T_s^n 、 T_{s0}^n 分别是样品和参考干涉条纹中相对于 0 延迟的第 n 级周期的最大(或最小)值, n 为整数, T_s^n 一般与 τ 有关, $T_{s0}^{n+1} - T_{s0}^n = T_0$ (T_0 为激光脉冲的周期); ξ 、 ξ_0 分别是样品和参考干涉条纹每个周期的系统误差, 它是延时 τ 的随机函数. 采用双通道同步记录方法, 使 $\xi = \xi_0$, 从而消除了系统误差. 所以, $\delta\phi$ 表示相对于激光脉冲中心频率 ω 的相位差, 它是脉冲对延时 τ 的函数, 以 2π 为单位. 在脉冲分开后(或脉冲近似)且样品的跃迁频率与 τ 无关时, $\delta\phi(\tau) = (n/\Omega' - n/\omega)T_0^{-1} = n(\omega - \Omega')/\Omega'\omega T_0$. 样品

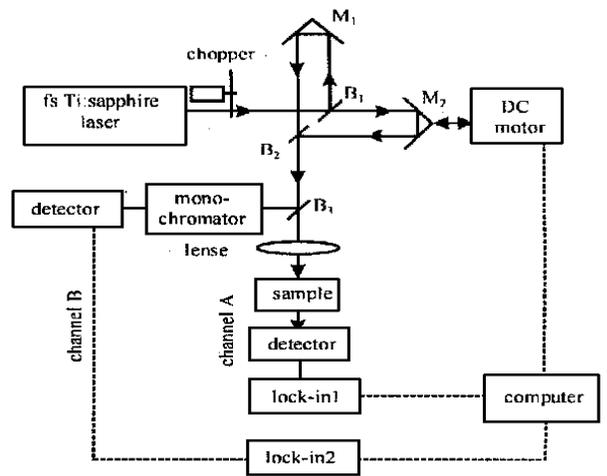


Fig 1 The experimental setup of dual-channel scheme for the measurement with fem to second pulse pairs

图 1 双通道飞秒脉冲对共线测量实验装置

信号和激光脉冲的频率为常数, $\delta\phi(\tau) = -n\Delta/\Omega$, Δ 为激光失谐, 对均匀的时间间隔 τ , $\delta\phi(\tau)$ 的导数可以定义为 $K = \delta[\delta\phi(\tau)]/\delta\tau = [\delta\phi_{n+1} - \delta\phi_n]/\delta\tau = -\{[(n+1)\Delta/\Omega] - n\Delta/\Omega\} (T_{s0}^{n+1} - T_{s0}^n)^{-1} = -\Delta\omega/\Omega$. 光频段的近共振激发, 一般都有 $\omega - \Omega \gg \Delta$, 所以 $k = -\Delta$. 说明当二能级体系的粒子跃迁频率与时间无关, 在 δ 脉冲近似或脉冲对分离后, 相位光谱为一条直线, 直线斜率的负值就等于失谐量^[8].

对于更复杂的情形, 如三能级体系或有多个跃迁贡献时等等, 其相位光谱线型都不再是简单的直线. 若跃迁频率受到非线性机理的调制, 则相位光谱线型也将表现出非线性作用机制的复杂性.

凝聚态物质激发态的退相时间在亚皮秒量级, 而一阶自相关在约脉宽 2 倍的时间内衰减完, 若以此为参考信号, 只能得到这段时间内的信息. 要得到长延迟时间的相位光谱, 只有将脉冲展宽. 为此在参考光的光路中加一单色仪, 单色仪的透过波长置于激光脉冲的中心波长位置, 入、出射狭缝约 $50\mu\text{m}$, 这样脉冲频谱成分中只有中心波长及附近很窄的部分可以通过. 根据测不准原理, 展宽后的脉宽为皮秒量级, 而激发样品的激光仍是飞秒脉冲. 如此用于研究凝聚态物质, 能得到衰减很慢的参考自相关干涉图.

3 GaAs 的瞬态相干过程与相位光谱

GaAs 样品是用 MBE 方法生长在 AlGaAs 缓冲层上的外延膜, 厚度 $1\mu\text{m}$. 样品加 45V 直流偏置电压, 用单束连续激光入射, 测量液氮温度下 GaAs 稳态光电导信号, 研究样品的能级结构. 结果如图 2, 得激子跃迁能量为 1.501eV. 1.473eV 对应的是杂质峰. 由于均匀增宽体系的退相时间与跃迁谱线的线宽成正比, 从激子峰较锐估计其退相时间较长^[9].

按图 1 装置, 固定光强和偏压, 激光能量 1.495eV (图 2 中的曲线 A), 以等光强脉冲对共线入射样品, 记录激光自相关信号和液氮温度的 GaAs 自由感应衰减信号, 结果如图 3. 图中 (a) 是参考自相关, 直到 400fs 还远没有衰减完, 说明加单色仪对展宽脉冲是成功的. (b) 是自由感应衰减信号, 振荡信号的轮廓就是自由感应衰减振幅的变化. 理论拟合如 (c), 得退相时间为 190fs, (d) 是相位光谱, 点线为实验结果, 实线为拟合结果. 由相位光谱的斜率计算失谐, 得激子的共振跃迁能量为 1.501eV, 与图 2 的稳态谱一致.

调激光能量为 1.482eV (图 2 中的曲线 B), 结果如图 4. 由于泵浦接近杂质峰, 信号出现明显拍频, 相位在 100fs 处改变约 1 个 π . 拟合得激子退相时间与图 3 一样为 190fs, 杂质峰退相时间为 90fs.

以上结果说明, 相位光谱确实灵敏地反映了泵浦失谐的大小. 进一步, 双通道技术较近年来普遍采用的 FROG 技术^[10]简单, 不需要繁琐的迭代 Fourier 变换, 并且可以观测相干态的振幅和相位随脉冲对延迟时间的瞬时变化.

4 稀土材料的瞬态相干过程

稀土元素中未充满的 4f 电子使其具有丰富的线状光谱, 意味着相干态的退相时间较长, 这是相干控制研究中需要的材料^[11]. 早在 1976 年 Genack 等人就用单频染料激光研究了稀土的自由感应衰减^[12], 但大多是在光学样品中进行的. 对非光学样品, 如粉末, 目前还没有很好的研究手段. 我们研究稀土材料的实验装置类似于图 1, 改动之处, 是来自 Michelson 干涉仪的脉冲对激发稀土样品后, 让收集的荧光先进入单色仪, 再送入探测器进行测量.

4.1 单一跃迁的相位光谱与退相时间

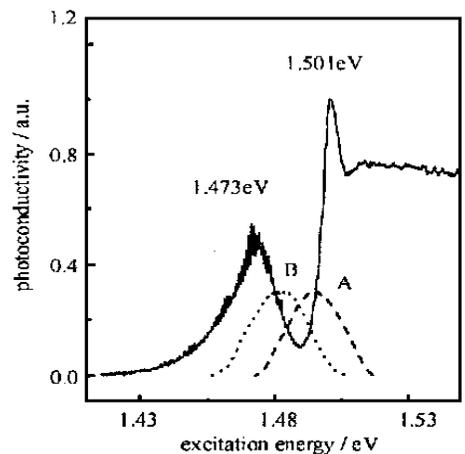


Fig. 2 The bulk GaAs photoconductive spectra at 77K.

The excitation energy are shown with dot curve

图 2 液氮温度下的 GaAs 光电导谱. A、B 为激发能谱

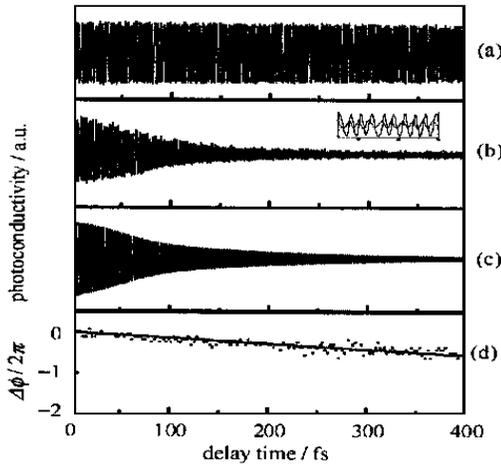


Fig. 3 (a) A curve of auto-correlation; (b) a signal from the GaAs; (c) theoretical simulation; (d) a compare of phase shift for the experiment(dot) and the theory (solid) when the laser energy is 1.495eV

图 3 激光能量 1.495eV 的 (a) 自相关; (b) 样品信号; (c) 拟合结果; (d) 实验(点)、拟合(实线)相位光谱。

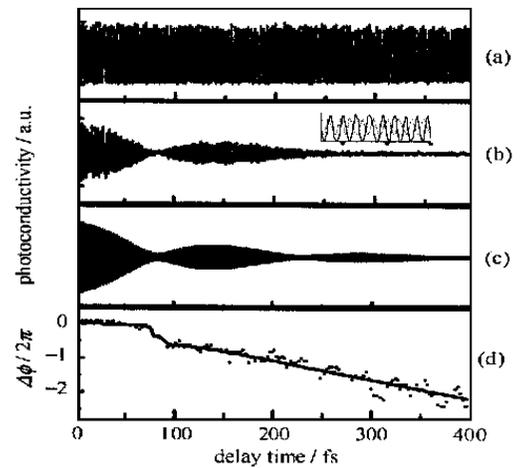


Fig. 4 The laser energy is 1.482eV, the meaning of the (a), (b), (c) and (d) are the same as Fig. 3

图 4 激光能量 1.482eV 的 (a) 自相关; (b) 样品信号; (c) 拟合结果; (d) 实验(点)拟合(实线)相位光谱。

以单晶光学样品 Nd:YVO₄ 为标准材料, 在研究粉末样品时做比较。室温下测量 Nd:YVO₄ 的发射谱, 确定在 1064nm 有强辐射。单色仪波长置于 1064nm 处, 记录激发谱, 在众多激发峰中发现 775.7nm 处有一较独立的小峰。以 775.7nm 激光共振激发, 可以获得单一跃迁的瞬态相干过程。实验结果显示, 该跃迁的相位光谱近为一水平线, 拟合得退相时间为 300fs。以 ±1nm 失谐激发, 得相位光谱为斜率符号不同的直线。激光波长向短波端失谐, 相位光谱向上倾斜; 向长波端失谐, 则向下倾斜。对粉末样品 Nd:YAG 做类似实验, 在 778.8nm 处有一独立小峰。激光波长取 778.8nm、778.8nm ± 1nm, 实验结果与 Nd:YVO₄ 的相似, 拟合退相时间也是 300fs, 比液氮温度下 GaAs 的激子退相时间长。

显然, 对于同一跃迁, 单晶与粉末两种样品测得的自由感应衰减过程是类似的, 拟合的退相时间、失谐的影响都相同。可见对用其它技术较难测量的粉末样品, 通过上述的简单测量可以获得瞬态相干过程的振幅和相位信息。双通道方法消除了实验误差, 将相干态测量对实验精度的苛刻要求大大降低。双通道飞秒脉冲技术拓宽了瞬态相干过程的研究范围^[13, 14], 只要能通过测量上能级粒子数的演变考察相干态, 就可以用双通道技术和相位光谱方法研究其相干态的振幅和相位动力学过程。

4.2 多能级跃迁的量子波包动力学研究

对稀土材料的相干动力学研究必须考虑多能级电子跃迁以及与晶格振动的耦合, 晶格振动能级与电子能级的耦合形成量子波包。飞秒激光由于脉宽较窄, 频谱较宽, 可以同时激发出多个量子态, 形成量子波包干涉。用图 1 的装置研究液氮温度下粉末样品 Nd:YAG, 激光波长 813nm, 结果如图 5。图中 (a) 为实验结果, (b) 为拟合结果, (c) 相位光谱, 为一向下斜线, 说明泵浦向长波端失谐, 拟合结果最强的共振波长应为 810nm。图 5 表示的相干叠加态振幅衰减很慢, 存在多个量子拍, 类似于在电子能级跃迁引起的自由感应衰减振幅叠加上余弦函数的调制。

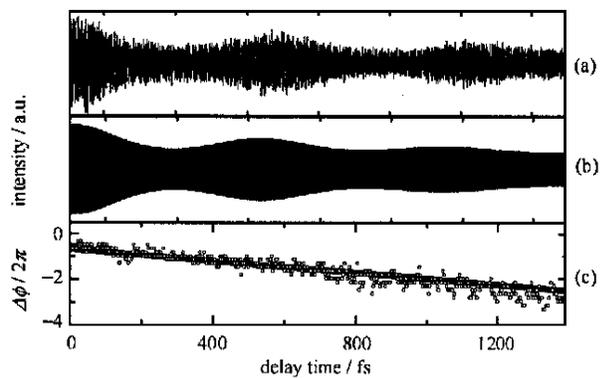


Fig. 5 Coherent dynamical processes of quantum wave packet in powdered Nd:YAG at 77K. (a) A signal from the Nd:YAG; (b) theoretical fit to (a); (c) phase shift for the experiment(dot) and the fit(solid) when the laser wavelength is 813nm.

图 5 液氮温度 Nd:YAG 的量子波包相干动力学过程。

图 5 表示的相干叠加态振幅衰减很慢, 存在多个量子拍, 类似于在电子能级跃迁引起的自由感应衰减振幅叠加上余弦函数的调制。

理论计算结果表明,当晶格振动与电子跃迁的相关时间远大于脉冲对之间的延迟时间时,在相干电子态的退相过程中将叠加上振动态引起的调制。实验结果体现了量子波包时间演化的 non-Markoffian 过程,晶格振动影响电子跃迁的行为,形成量子波包。超过相关时间后,振动态与电子态不再耦合在一起,波包不再存在,只有电子相干态的退相过程。这方面的工作正在继续深入开展,理论和实验的结合将可以获得电子与声子的耦合常数、声子的振动频率、声子以及电子跃迁的退相时间等。

5 结 语

时间分辨的相位光谱是一种能灵敏反映瞬态相干光学过程内部信息的物理研究方法。测量激发态布居随飞秒脉冲对相对延迟时间的关系,可以获得飞秒相干态的振幅和相位信息,通过对半导体和稀土材料的研究,证明双通道脉冲对技术是一种简单、有效的研究手段,不仅降低了对实验装置的苛刻要求,而且对非光学样品同样适用。同时也说明了光学 Bloch 方程在数十飞秒时间尺度内仍然有效。

参考文献:

- [1] Brumer P, Shapiro M. *Phys Chem Lett*, 1986, **126**: 541.
- [2] Baranova N B, Chudinov A N, Zel'dovich B Ya. Polar asymmetry of photoionization by a field with $\langle E^3 \rangle \neq 0$. Theory and experiment [J]. *Opt Commun*, 1990, **79**: 116~ 120.
- [3] Heberle A P, Baumberg J J, Kohler K. Ultrafast coherent control and destruction of excitons in quantum wells[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, **75**: 2598~ 2601.
- [4] Weiss S, Mycek M A, Bigot J Y, et al. Collective effects in excitonic free induction decay: do semiconductor and atom semiconductors differ in coherent light different ways[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, **69**: 2685.
- [5] Shah J. Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [6] Luo Q i, Dai De-chang, Yu Xiang-yang, et al. Fluorescence-detected ultrafast free-induction decay in powdered rare earth solids [J]. *Chin Phys Lett*, 2000, **17**(2): 101~ 103.
- [7] Yu X Y, Luo Q, et al. Ultrafast phase dynamics of coherent carriers in GaAs[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(23): 3321~ 3323.
- [8] 余向阳,周建英. 飞秒相干瞬态过程的 Bloch 方程描述[J]. 中山大学学报, 1999, **38**(2): 24~ 27.
- [9] 李青,罗琦,丘志仁等. GaAs 中的飞秒自由感应衰减[J]. 光学学报, 2000, **20**(1): 114~ 117.
- [10] Kane D J, Trebino R. Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1993, **29**: 571~ 479.
- [11] Luo Q, Yu X Y, et al. Time-resolved phase spectroscopy from femtosecond free-induction decay[J]. *Appl Phys* 2000, **B70**: 53.
- [12] Genack A Z, Macfarlane R M, Brewer R G. Optical free-induction decay in $\text{LaF}_3: \text{Pr}^{3+}$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1976, **37**: 1078.
- [13] Yu X Y, Dai D C, Cai Z G, et al. Coherent population density control by ultra-high repetition rate femtosecond optical pulse pairs for optical switching[J]. *Opt Commun*, 1999, **164**: 177~ 184.
- [14] Dai D C, Luo Q, Yu X Y, et al. Synthesis and spectroscopic properties of Nd:MAHfO₁₉[J]. *J Mater Sci Lett*, 2000, **19**: 49~ 51.

D IFFERENTIAL -PHASE SPECTROSCOPY FOR COHERENT CARRIERS WITH LASER FEMTOSECOND PULSE PAIRS

FANG Yun, LUO Q i, YU Xiang-yang, DA I De-chang, LUO L i, Q I U Zhì-ren, ZHOU Jian-ying
State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275

ABSTRACT: It is proved that both amplitude and phase in instantaneous optical processes can be detected from the number density of the excited state populations of coherent carriers when excited with femtosecond laser pulse pairs. Experimental technique of phase spectroscopy is used for investigations of semiconductor GaAs and rare earth solids. Phase spectra of GaAs, crystal Nd:YVO₄ and powdered Nd:YAG are obtained. Dephasing time of GaAs exciton is 190fs at 77K and the Nd:YVO₄ and Nd:YAG are 300fs at room temperature.

KEY WORDS: femtosecond coherent carrier; dephasing time; phase spectroscopy; dual-channel quantum interferometer