

红外光谱的非线性方法

赵 华 正

(安徽大学物理系)

摘要——本文扼要论述了光谱学常用的几个非线性光学效应,列举了 M. W. Goldberg 等人用反兰姆凹陷观察 CO_2 的 P(18) 内 43 线、P(16) 24 线,及安徽光机所 102 组用饱和吸收光谱观察 SF_6 吸收峰宽度随压力变化和 Q(38) 分裂情况,论述了时间分辨红外分光摄像技术(TRISP),以及 Berman 等人用瞬态相干效应对 $^{13}\text{CN}_3\text{F}$ 分子碰撞机制的研究。

光谱学是随着光谱仪器的发展和改进而发展的。光谱仪器的改进主要有两方面,一是增强它的光源和谱线强度,二是提高其分光元件的分辨能力。普通使用的红外分光仪器属于线性光学仪器。本文拟就非线性光学效应对红外光谱技术的改进作一概括讨论。

一、光谱学常用的几个非线性光学效应

在经典的吸收、散射或荧光光谱学中,到达探测器的光强与入射光强成正比,而在非线性光谱学中则无此正比关系。

1. 饱和吸收效应^[1,2]

1961 年第一台气体激光器运转以后,饱和吸收是第一个在光谱学中引起注意的非线性效应,并且立即由 Bennet 和 Lamb 的实验所证实。在典型情况下让传播方向相反的行波(泵浦光和探测光)通过被研究的样品(参看图 1(a)),如果光足够强,它可以使处在均匀线宽为 ω 的谱线范围内的分子饱和,而在气体的吸收轮廓上(麦克斯韦-玻尔兹曼分布)“烧一个洞”。由于多普勒效应,沿 $+k$ 方向传播的光使在 $\omega = \omega_0 - \delta$ 处的分子饱和,沿 $-k$ 方向传播的光使在 $\omega' = \omega_0 + \delta$ 处的分子饱和,如图 1(b)所示。特别是在 $\omega = \omega' = \omega_0$ (即所用频率正好是谱线的共振频率)时,位于分子谱线上精确峰值处的两激光束和样品中沿传播方向速度为零的分子同时起作用,吸收峰值频率 ω_0 处由于吸收饱和,在吸收线的中央出现尖锐的凹陷——兰姆凹陷,如图 1(c)所示。凹陷的线宽 $\Delta\nu_N$ 是均匀增宽,与探测激光线宽有关,远小于多普勒的非均匀增宽 $\Delta\nu_D$ 。这时信号振幅正比于入射光振幅的三次方,且

$$E_s = (n_0/4\pi) K'(\omega_1, \omega_2) l E_2 |E_1|^2 \exp(-kl), \quad (1)$$

式中 l 为样品长度, E_1 、 E_2 分别为入射光和探测光的振幅, n 为样品折射率, $K'(\omega_1, \omega_2)$

本文 1984 年 7 月 23 日收到。修改稿 1984 年 9 月 6 日收到。

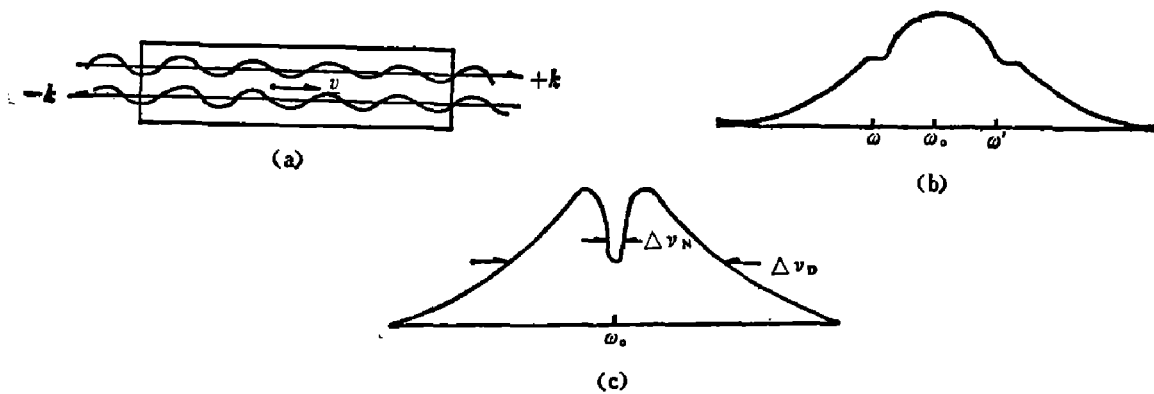


图 1

为饱和吸收的线型函数, k 为吸收系数。

这一现象和它的派生现象提供了快速找出非均匀加宽线中心频率而消除非均匀线宽的方法。饱和吸收技术可以显著地提高谱线的分辨率, 比线性方法约提高 4、5 个数量级^[3]。

偏振光谱技术是饱和光谱技术的重要变种^[4], 特别是对于简并的耦合能级, 它可以把简并能级分离出来。偏振光谱技术的基本装置如图 2 所示, 它是由典型的饱和光谱仪增加 $\lambda/4$ 片、起偏器和检偏器而组成的, 用来饱和样品的泵浦光束是圆偏振光, 而探测光束是线偏振光。因为线偏振光可以分解成两相反方向旋转的圆偏振光, 通过样品后, 两种光的吸收和折射率的不同使样品产生循环二色性, 线偏振的探测光通过样品后产生椭圆偏振光, 再通过检偏器到达探测器。如果样品和泵浦光没有因饱和吸收效应产生二色性, 则泵浦光仍为线偏振光, 它将通不过检偏器而被探测。这样可以大大提高探测灵敏度, 分辨能力可达饱和吸收技术的 10^3 倍。

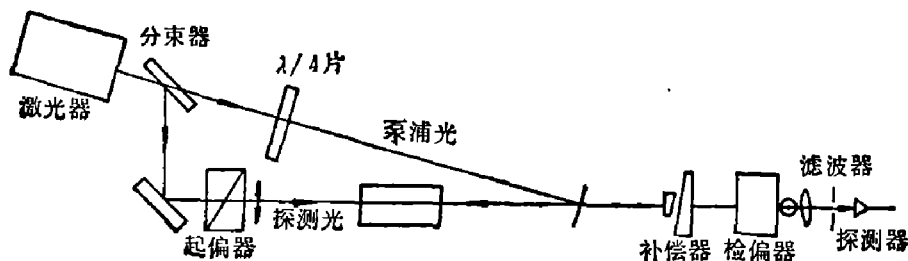


图 2

2. 多量子过程

(1) 相干喇曼效应^{[5][1]}。相干喇曼效应的基本过程是四波混频, 其频率关系为 $\omega_4 = \omega_3 \pm (\omega_1 - \omega_2)$ 。这种技术的最大优点是在共振情况下可产生频率为 ω_4 的大信号, 其非线性发射功率估计为:

$$P_i(\omega_4) = 2 \times 10^{-26} \frac{\omega_1^2 L^2_{有效}}{n^4 A^2} \left| \sum_{jkl} \chi_{ijkl} \right|^2 \cdot P_j(\omega_1) \cdot P_k(\omega_2) \cdot P_l(\omega_3), \quad (2)$$

式中 $P_j(\omega_1)$ 、 $P_k(\omega_2)$ 、 $P_l(\omega_3)$ 是圆频率为 ω_1 、 ω_2 、 ω_3 , 在 j 、 k 、 l 方向偏振的入射激光功率 (W), A 是相互作用面积 (cm^2), 介质的线性折射率为 n , 非线性磁化系数 $\chi^{(3)}$ 是静电单位, 有效作用长度为 L , 它取决于相位匹配 $\Delta K = |K_1 - K_2 + K_3 - K_4|$ 失调的程度。

如果使 $\omega_3 = \omega_1$, 将频率为 ω_1 和 ω_2 的两激光束同时射入介质, 当这两个光场的差频与喇曼频率 Ω_R 共振, 即 $\omega_1 - \omega_2 = \Omega_R$ 时, 光场将有力地驱动分子共振, 而得到比自发喇曼振动

模约增强 10^9 倍的信号。

如果 ω_1 和 ω_2 激发起来的喇曼振荡 Ω_R 再和入射场之一 (ω_1 或 ω_2) 耦合, 即可形成四波混频而得到不同形式的耦合。几种典型的混频形式参见图 3, 图中 (a) 表示典型 CARS 过程 (相干反斯托克斯喇曼散射) 输出的信号频率为 $\omega_S = 2\omega_1 - \omega_2$, 其波矢匹配条件为 $|K_S - 2K_1 + K_2| < n/L_i$; (b) 表示受激喇曼 (SRS) 和喇曼感应克尔效应 (TRIKE); (c) 为相干斯托克斯喇曼光谱 (CSRS)。我们对后者更感兴趣, 如果 ω_1 、 ω_2 选择适当, 就有条件取其 ω_2 成份作为红外波段, 而得到很强的红外相干光束, 这将在后文作进一步的阐述。

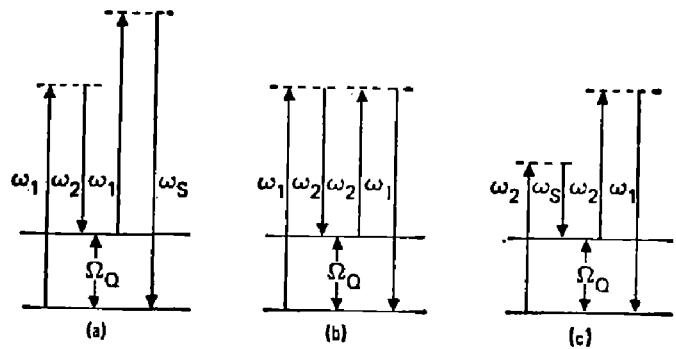


图 3

(2) 多量子吸收^[1]。多于一个光子参与的吸收过程均为多光子吸收, 这一过程的速率正比于入射光强或等价的光子通量的乘方, 即

$$\Gamma^N = \hat{\sigma}_N F^N,$$

$F = I/\hbar\omega$, 表示每秒每平方厘米的量子数, $\hat{\sigma}_N$ 为多量子电离截面。当 N 阶多光子过程中

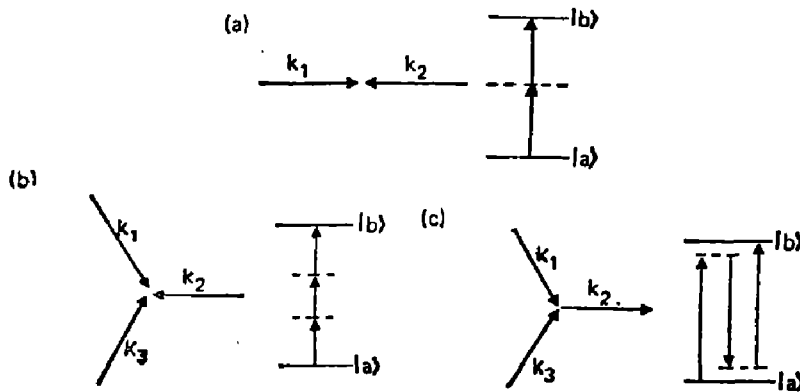


图 4

少数光子 $M (M < N)$ 和中间能级共振时, N 阶多光子的截面被明显地增强。多量子吸收过程还可以引起非线性极化率张量的共振, 使信号增强, 并且, 如图 4 所示, 只要多量子动量守恒, 波矢满足 $\sum K_i = 0$, 热运动引起的多普勒增宽将被抑制, 从而达到提高分辨率的目的。由于多光子吸收所选取的

态多是寿命从毫秒到秒的亚稳态, 这种无多普勒增宽的多量子吸收过程有可能达到极高的分辨率, 有可能以此作为秒、米等计量标准的新定义。

例如, 在最简单的双光子过程中^[6], 双光子在分子基态 E_i 和激发态 E_f 之间由波矢 K_1 、 K_2 , 偏振矢量 e_1 、 e_2 , 强度为 I_1 、 I_2 的光子 $\hbar\omega_1$ 、 $\hbar\omega_2$ 激发, 其跃迁几率 A_{if} 可写为

$$A_{if} \propto \frac{\gamma_{if}}{[\omega_{if} - \omega_1 - \omega_2 - V \cdot (K_1 + K_2)]^2 + (\gamma_{if}/2)^2} \cdot \left| \sum_k \frac{R_{ik} \cdot e_1 \cdot R_{kf} \cdot e_2}{(\omega_{ik} - \omega - K_1 \cdot V)} + \frac{R_{ik} \cdot e_2 \cdot R_{kf} \cdot e_1}{(\omega_{ik} - \omega_2 - K_2 \cdot V)} \right|^2 \cdot I_1 I_2.$$

第一个因子给出双光子跃迁的光谱线型, 它精确地与均匀线宽为 γ_{if} 、在中心频率 $\omega_{if} = \omega_1 + \omega_2 + V(K_1 + K_2)$ 运动的分子的单光子跃迁相对应。对全部分子速度积分, 即给出半宽取决于 K_1 和 K_2 相对取向的佛克脱线型。如果两光波是平行的, 正比于 $|K_1 + K_2|$ 的多普勒宽度变成极大, 并且很大于均匀宽度 γ_{if} , 那么, 当 $K_1 = -K_2$ 时, 多普勒增宽消失。只要激光线宽远小于 γ_{if} , 即可得到均匀线宽为 γ_{if} 的纯罗伦兹线型。

第二个因子描述双光子跃迁的几率。这个因子包括初态 i 和中间态 k 之间、以及中间态 k 和末态 f 之间跃迁的矩阵元之乘积 $R_{ik}R_{kf}$ 对所有分子能级的求和。可以看出，只有这些 k 能级与多普勒位移激光频率 $\omega'_n = \omega_n - \mathbf{K}_n \cdot \mathbf{V}$ 不是远离共振时才有贡献。如果接近共振，就可以得到很强很窄的谱线，这就是“无多普勒双光子光谱学”。

由于双光子光谱能充分消除多普勒增宽，因此它的分辨率与饱和吸收光谱相比要高一至两个数量级，又因为双光子光谱技术中所有的分子或原子都参与双光子吸收，而不像饱和光谱那样部分粒子参与吸收，因此能够得到特别陡峭的谱线，其灵敏度也比饱和吸收光谱高。

(3) 受激电子喇曼散射过程^[7]。受激电子喇曼散射过程能产生作为红外光谱光源的红外辐射。图 5 表示在电子喇曼散射过程中各能级相对于物质系统中分立的电子态。喇曼激活的激发是从能级 g 到能级 f 的电子激发。当喇曼散射速率达到使斯托克斯光子数目超过散射光频率间隔中真空电磁模式的数目时，受激过程才是主导的，这时散射点发射的斯托克斯光子与已经存在的光子相位相同。

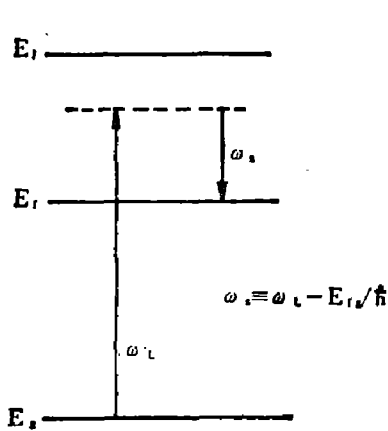


图 5

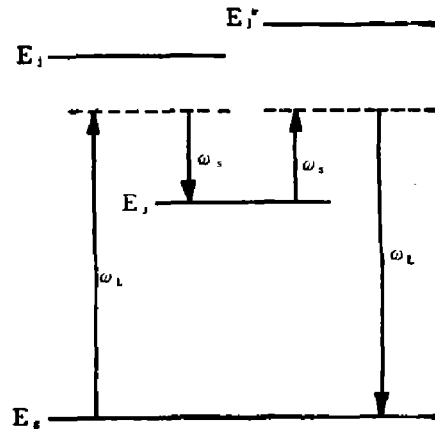


图 6

当输入激光与基态的某一容许跃迁过程接近共振时，这些共振增强了形成斯托克斯频率非线性极化强度的非线性极化率，即

$$\chi^{(3)}(-\omega_s, \omega_L, -\omega_L, \omega_s) = \chi^{(3)}(\omega_s),$$

其过程可用图 6 来说明， ω_s 是由受激电子喇曼散射产生的斯托克斯红外输出。当所有的波都沿 ω 方向线偏振时，通过精确计算^[8]，

$$\begin{aligned} \chi_{(\omega_s)}^{(3)} &= \frac{-iN_e^4}{24\hbar^3\Gamma_{jg}} \sum_{j''} \frac{x_{j''g}x_{j''j}x_{j'f}x_{jg}}{(\omega_{j''g} - \omega_L + i\Gamma_{j''g})(\omega_{jg} - \omega_L - i\Gamma_{jg})} \\ &= \frac{-iN_e^4}{24\hbar^3\Gamma_{jg}} \left| \sum_j \frac{x_{gj}x_{jj'}}{(\omega_{jg} - \omega_L + i\Gamma_{jg})} \right|, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 x_{ab} 是 x 的矩阵元。式(3)表明，当 ω_L 与从基态 g 至能级 j 和 j'' 的容许跃迁接近共振时， $\chi^{(3)}$ 与矩阵元 x_{ab} 的乘积成正比，与线宽 Γ_{jg} 成反比。 Γ_{jg} 是一种有效线宽，它与从 g 至 j' 的喇曼跃迁的材料线宽和激光线宽有关。这种过程和窄脉冲激光与分子的瞬间作用，可以发展为瞬态红外光谱技术，这将在后文着重叙述。

3. 瞬态相干效应

由瞬态相干效应发展起来的瞬态相干光谱学实质上是射频共振波谱学(即核磁共振 NMR)的光学模拟。在研究分析 NMR 的光谱线型和结构及能级分裂时，自旋能级起主导作用，而激光出现之后，容易把分子原子置于相干迭加状态，从而可以呈现出与 NMR 中自旋

能级一样的瞬态相干现象。

光学瞬态相干现象是这样产生的：当一个双能级系统与强相干场相互作用时，在严格共振情况下，跃迁几率 W_{12} 的严格 Rabi 解为：

$$W_{12} = S_m'^2 \left(\frac{\chi}{2} \right) t = \frac{1}{2} (1 - \cos \chi t),$$

其中 $\chi = \mu_{12} E_0 / \hbar$ 时称为 Rabi 频率， μ_{12} 是两个能级的偶极跃迁矩阵元， E_0 是入射光的振幅， t 是相互作用时间。实际上，由于介质存在各种弛豫，所以应加上衰减项，则

$$W_{12} = e^{-\gamma t} S_m'^2 (\chi/2) t, \quad (4)$$

其中 $\gamma = \frac{1}{T}$ ， T 是介质的弛豫时间。由式 (4) 可见，当双能级系统与强相干场相互作用时，上下能级的粒子数处于一种脉动状态。只要观测时间 $t > T$ 就可以观察到这种脉动状态的辐射，这就是瞬态相干现象。

瞬态相干信号与粒子体系的动力学过程有关。由瞬态信号的振幅、频率和衰减因子可以得到粒子体系的能级、跃迁及弛豫等信息。不同的激发方式（入射光的强度、脉宽、延迟等）将导致不同的瞬态相干现象。主要有光学章动、自由感应衰减、光子回波、自感透明等^[8~10]。瞬态相干光谱学在红外光谱研究中主要用于分子高分辨率光谱学、分子弛豫过程以及分子偶极跃迁矩阵元的直接测定。

二、非线性效应在红外光谱中的应用

应用非线性效应研究红外光谱有两个途径，一是直接用非线性效应来激发红外光谱进行分析、鉴别，二是把非线性的红外相干光源用于红外光谱。举例说明如下。

1. M. W. Goldberg 和 R. Yusek^[11] 用饱和吸收高分辨反兰姆凹陷技术观察了在 CO_2 激光 $10.6 \mu\text{m}$ 带内的与 P(16) 一致的 24 条 SF_6 吸收线、及与 P(18) 一致的 43 条 SF_6 吸收线，用外差法测得谱线间隔在 1 MHz 左右。他们用的是两台单模运转的密封气体激光器 ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}:\text{H}_2$) = (2.8:2.8:9.7:0.7 Torr)，激光器的短期被动稳定性为 $1:10^9$ ，一个激光器的输出进入双路重迭吸收池，总程长 80 cm， SF_6 为 50 m Torr。光束直径用反射镜的尺寸控制在 0.5 cm 以下，在吸收池内光束重迭区的极限化使 SF_6 吸收线中心产生最理想的反兰姆凹陷。其研究过程分两步：(1) 测量吸收线的频率间隔；(2) 将这些线以 CO_2 发射中心为基准对准。图 7 是对 P(18) 扫描一秒钟所得到的部分波形。图 8 是相对于 CO_2 P(16) 中心的吸收线示意图。图 9 是 P(18) 的谱线。

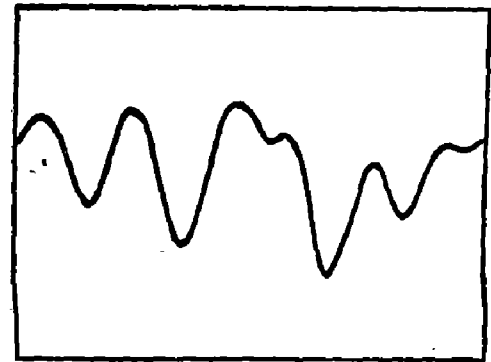


图 7

2. 安徽光机所高分辨光谱组采用准行波饱和吸收技术，使用自制的选频连续波 CO_2 激光器，观察了 SF_6 的 ν_3 带在 CO_2 $00^{\circ}1$ 至 $10^{\circ}0$ 跃迁时，P(12)~P(20) 各支上的吸收峰。泵浦光束和探测光束的交叉是用吸收池的一端粘贴增透膜，另一端粘贴反射膜来实现的。吸收池直径为 30 mm、长 1215 mm， SF_6 的气压为 5~80 m Torr，由体积膨胀法确定。由 PZT

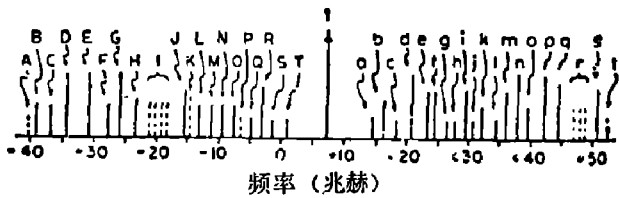


图 8

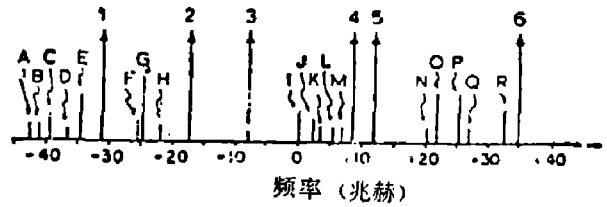


图 9

驱动扫描全线型以确定共振峰在 CO_2 增益曲线上的位置。为观察吸收峰的宽度随压力及

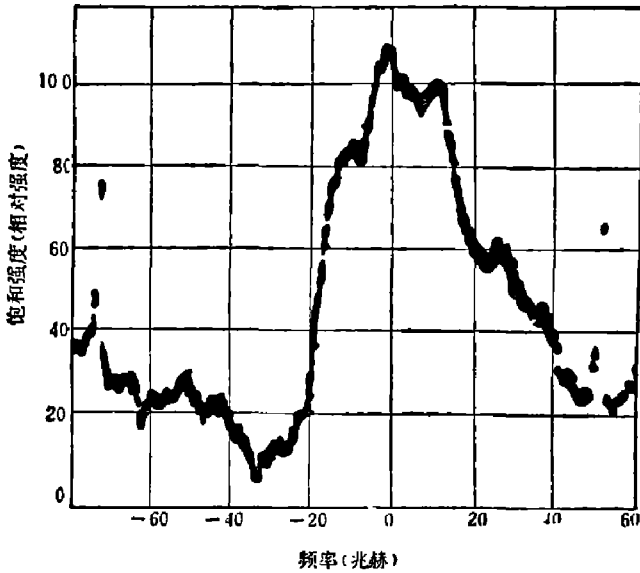


图 10

饱和光束功率的变化情况, 分别在 5、8、20、40、60、80 mTorr 的情况下拍摄了一组照片, 可以看到在 CO_2 的 P(12) 上出现 $^{32}\text{SF}_6$ 的 R_{83} 及 R_{66} 两个强吸收峰, P(14) 的吸收峰是 $^{32}\text{SF}_6$ 的 R(28), P(16) 的吸收峰是 $^{32}\text{SF}_6$ Q(38)。特别要提到的是当降低扫描电压并使用低压吸收池(P=8、5 mTorr)时, 观察到了 P(16) 支中 $^{32}\text{SF}_6$ Q(38) 的分裂。图 10 是扫描电压为 45 V、压力为 5 mTorr 时得到的照片, 顶端的三个峰和 Q_{38} 的三重分裂 F_1^0 、 E^0 、 F_2^0 相对应, 中央峰的宽度约为 1.38 MHz^[12~14]。

3. Bethune^[15,16] 等人把相干红外技术

和有效探测与时间分辨率相结合, 发明了时间分辨红外分光摄像技术 TRISP (Time-Resolved Infrared Spectrophotography)。TRISP 是在短时间内 (约 10 ns) 记录中等分辨率 (20.5 cm^{-1}) 的宽带 (约 1000 cm^{-1}) 红外吸收光谱的方法。其步骤是: (1) 产生准直的宽带红外辐射短脉冲; (2) 使这种红外辐射通过样品, 以产生由样品吸收调频的光谱包络的光束; (3) 然后用非线性四波混频过程上转换红外光成为可见脉冲光, 其光谱包络正比于红外光谱包络, 同时用标准的可见光谱仪色散和照相技术记录整个上转换光谱。

红外辐射的产生和上转换过程的非线性过程如图 11 所示。图中 (a) 是 Rb 原子能级示意图, 由受激电子喇曼散射

(SERS) 过程产生红外辐射 ν_{IR} 。当 SERS 超过阈值时, 宽带可见连续光 ν_0 被吸收, 并发射宽带红外辐射 (斯托克斯) ν_{IR} , 这时 Rb 原子从 5S 激发到 6S 态。每个可见频率由 5S 跃迁至 6S 时, 其 Ω_R 都产生相应的红外频率, 这样宽带可见光谱就转变为相同带宽的红外辐射。以上过程由图 12

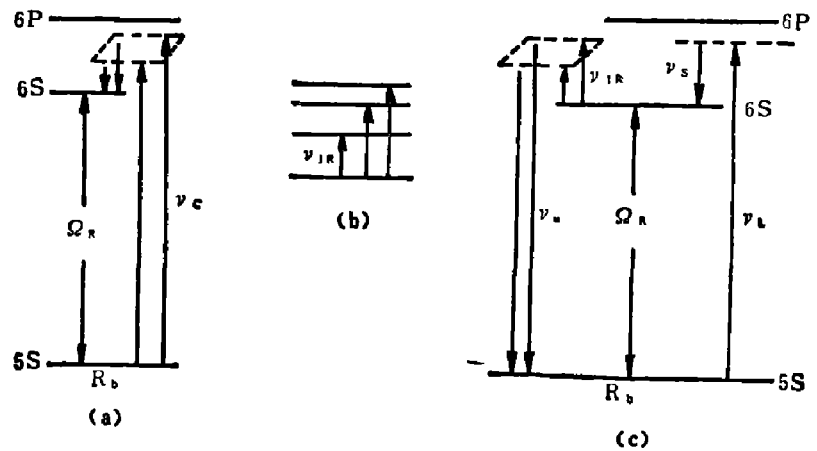


图 11

中的碱金属 Rb 蒸汽热管 I (喇曼池) 来完成。斯托克斯红外辐射 ν_{IR} 通过样品被吸收 (参见

图 11(b))后产生样品的红外光谱,再通过图 12 中 Rb 蒸汽热管 II(上转换管)进行上转换,其过程如图 11(c)所示。窄带激光(ν_L)驱动热管 II 中的 SERS,产生频率为 ν_S 的窄带斯托克斯红外光束。这一受激散射过程产生频率为 $\Omega_R = (\nu_L - \nu_S)$ 的 Rb 原子电振荡。当红外辐射通过该激发介质时,各红外频率的光子参量产生可见光范围频率为 $\nu_v = \Omega_R + \nu_{IR}$ 的极化强度分量,此分量可写为

$$P(\nu_{IR} + \Omega_R) = F E_{IR}(\nu_{IR}),$$

F 是频率和空间位置函数。 $E_{IR}(\nu_{IR})$ 是红外电场频率 ν_{IR} 的分量所产生的上转换光相应的光谱分量,其强度正比于极化强度的平方,结果可表示为: $I_v(I_{IR} + \Omega_R) \propto I_{IR}^2(\nu_{IR})$ 。

图 12 中的 CO_2 激光是用于起爆化学反应的,硅片作为透射红外辐射、反射可见光的滤光片。典型实例^[14]是在 0.5J 脉冲 CO_2 TEA 激光($\nu \approx 960 \text{ cm}^{-1}$)起爆下,在 OH_3NO 异构化反应之后 OH_3ON 光谱的情况。由图 13 可以看出, ν_1 的吸收带随时间的增加明显地变弱,更有意义的是 P 支和 R 支的带轮廓开始时加宽,随之又变窄。起爆后 $30 \mu\text{s}$ 之内 P 支和 R 支的增宽说明温度迅速升高。

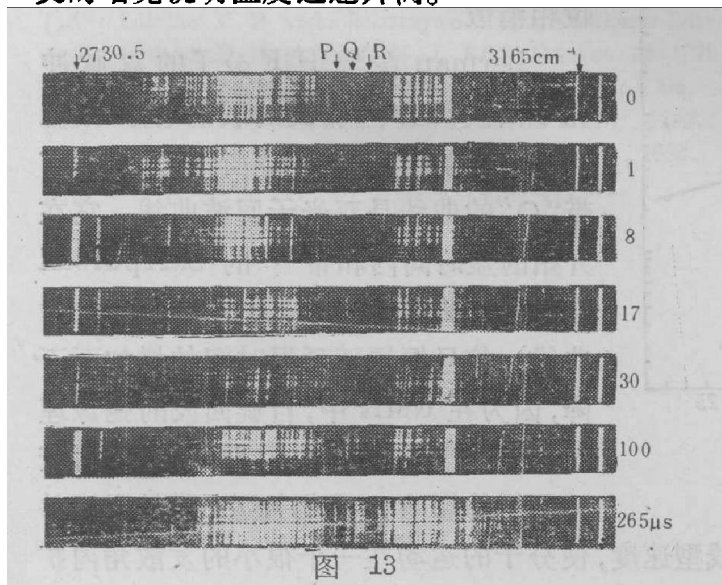


图 13

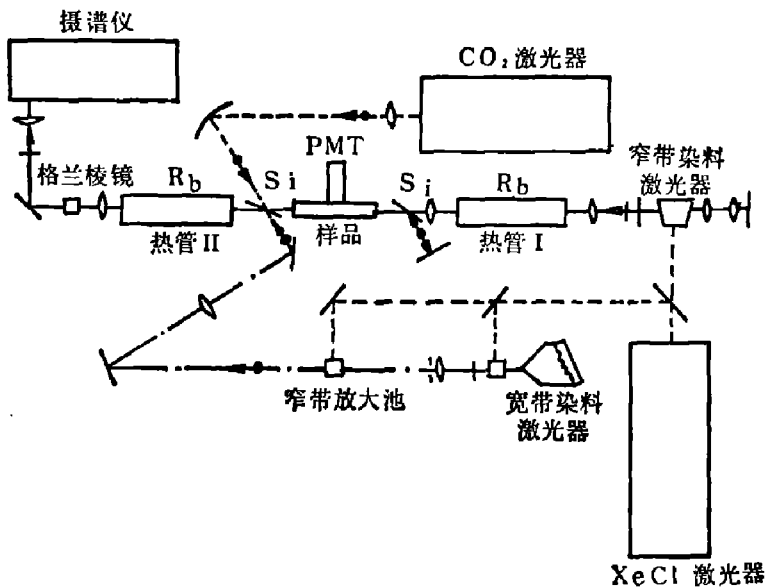


图 12

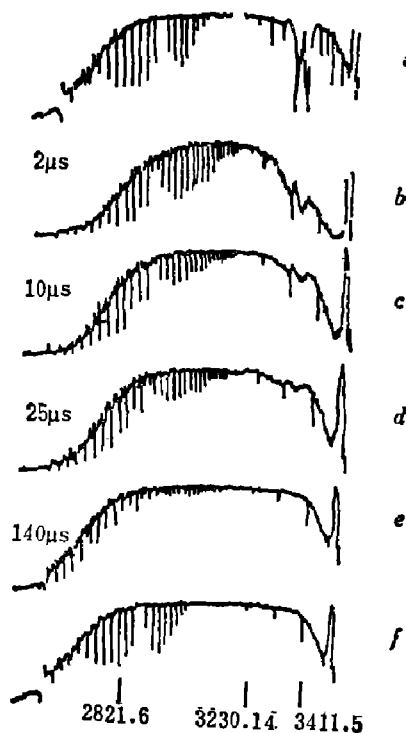


图 14

另一个例子是混有 HCl 的 1:1 HN_3/DN_3 的起爆^[15]。加入 HCl 是作为温度标记,因为 HCl 是最简单的双原子分子,在不同温度下的红外吸收光谱很容易计算,并能在高温下存在。一般来讲,温度愈高, P、R 支光谱增宽和吸收降低愈明显。图 14 是 HN_3/DN_3 与 HCl 混合物的 TRISP 谱图,其中 a 为施加 CO_2 脉冲之前的谱图, $b \sim e$ 为施加起爆脉冲之后的

谱图, f 为吸收池冷至室温的谱图。光谱的右端为 HN_3 的吸收光谱, 左端为 HCl 的转动线 P、R 支。很明显, 随着温度的升高, 吸收减弱并消失, 说明发生了离解。

以上例子说明如何用 TRISP 探测在相当高压下发生的快速反应的动力学面貌。对激光诱发的爆炸, TRISP 可以清楚地鉴别快速能量释放的诱发周期和状态, 可以表示出温度和反应物质的利用特征。这种方法可广泛地用于化学领域。

4. 瞬态相干效应在红外光谱研究中的突出例子是 Berman 等人用斯塔克开关技术、借助光子回波对分子碰撞过程所进行的理论和实验研究^[17,18]。瞬态相干方法对于分子、原子以及某些固体弛豫机制的研究占重要地位, 因为它不仅与能级的弛豫过程直接有关(由它的衰减因子可以测出弛豫时间、谱线宽度、碰撞截面等), 更重要的是能把隐藏在光谱线型背后的弛豫机制的某些细节分割出来, 加以研究。

迈克尔逊早在 1895 年就提出碰撞弛豫的理论^[19], 但没有涉及其细节。实际上, 不同类型的碰撞对线型的影响是不同的, 对某种气体来说, 可以有弹性碰撞、速度改变碰撞、位相突变碰撞以及分子本身局部电场相互影响的碰撞等, 其中究竟是哪一种碰撞起作用, 由哪些因素决定, 人们都还不清楚。

在 NMR 对液体的自旋回波研究中, 一般认为回波信号的衰减因子是由 $\exp(-Kt^3)$ 决定的, 其中 K 不变, t 是自由进动时间, 衰减是布朗运动造成的。然而近年来 Berman 等人对 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 分子碰撞弛豫机制的研究表明, 在不同的时间范围, 光子回波的衰减因子的表达式是不同的, 当 t 很小时, 为 $\exp(-Kt)$; 当 t 很大时, 为 $\exp(-\Gamma t)$, 这里,

$$\exp(-Kt) = \exp(-8K\tau^3),$$

$$K = \Gamma k^2 \Delta u^2 / 48,$$

式中 τ 是脉冲之间的平均时间间隔, k 是波矢, Δu 是热平衡速度变化, Γ 是速度改变碰撞的速率常数, 即由弹性碰撞所引起的位相消散。

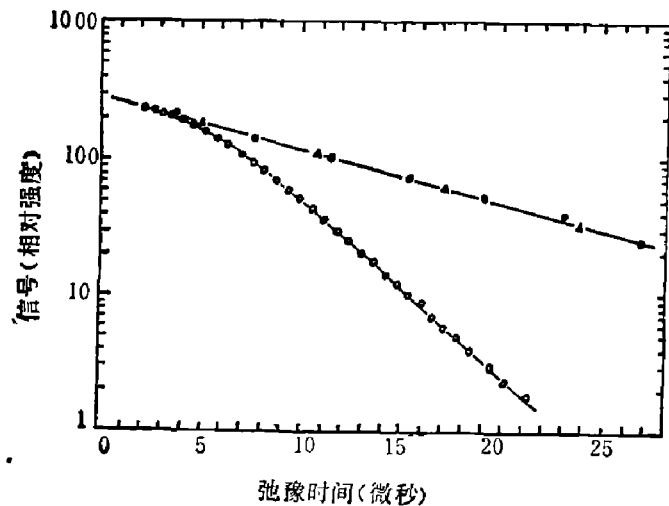


图 15

Berman 在 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的双脉冲光子回波实验中, 得到的衰减信号-延迟时间的关系曲线如图 15 所示。图中下方带“O”的曲线是双光子回波曲线, 它在开始的短时间内和带“•”的 Carrpurcell 自旋回波曲线一致(“Δ”表示光子章动曲线), 信号振幅随延迟时间的增加而下降, 因为在 NMR 中, 自旋回波的弛豫理论没有考虑分子之间速度改变碰撞对衰减因子的影响。我们知道, 弹性碰撞并不改变分子的能量状态, 但能改变分子的线型速度, 使分子的运动在一个很小的发散角内扩散。当分子改变速度发生碰撞时, 分子跃迁频率引入一个附加的增宽, 导致回波振幅下降。

他们的理论研究表明, 在原来的布洛赫方程中应增加速度改变弹性碰撞弛豫这一项。解出回波振幅为:

$$E(t=2\tau) = \exp\left[-t/T_1 - \Gamma t + (4\Gamma/k\Delta u) \int_0^{kt\Delta u/4} e^{-x^2} dx\right], \quad (5)$$

式中 T_1 是纵向弛豫时间, $k\Delta u$ 为多普勒位相因子。在时间很短的情况下(即 $k\Delta u \cdot t < 1$), 式(5)简化为

$$E(t=2\tau) = \exp[-t/T_1 - \Gamma k^2(\Delta u)^2 t^3/48];$$

在时间较长的情况下($k\Delta u \cdot t > 1$), 式(5)简化为

$$E(t=2\tau) = \exp[-t/T_1 - \Gamma t + (2\Gamma/k\Delta u)\pi^{1/2}].$$

这一结论已由实验所证实(图15)。最近, 孙驹享和 J. A. Kash 等人在 Berman 等人工作的基础上, 对 $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的碰撞弛豫作了进一步的研究, 研究了在不同气压条件下光子回波振幅的变化情况, 有助于进一步了解弹性碰撞对弛豫过程的作用。

致谢——安徽光机所 102 组提供了可贵的资料和照片, 北京大学物理系孙驹享同志提供了宝贵的资料, 在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Levenson M. D., *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press, 1982.
- [2] Steinfeld J. I., *Molecules and Radiation—An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, Harper & Row, Publishers, 1979.
- [3] Letokhov V. S., *Science*, **10** (1975).
- [4] Hänsch T. W., *Phys. Today*, **30** (1977), 5:34.
Vieman C. and Hänsch T. W., *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 1170.
- [5] 赵华正, *光学与光谱技术*, **3**(1981), 3:1.
- [6] Demtröder W., *Laser Spectroscopy—Basic Concepts and Instrumentation*, Springer-Verlag, 1981.
- [7] 沈元壤, *红外辐射的产生*(中译本), 科学出版社, 1982.
- [8] Shen Y. R. and Bloembergen N., *Phys. Rev.*, **137 A** (1965), 1787.
- [9] Brewer R. G., *Coherent Optical Spectroscopy*, North-Holland Publishing Cop, 1977.
- [10] Goldberg M. W. and Yusek R., *Appl. Phys.*, **17** (1970), 349.
- [11] 张梓华等, *中国科学院安徽光机所研究报告集*, **2**(1982), 1.
- [12] McDowell R. S. et al., *J. Molecular Spectroscopy*, **68** (1977), 288.
- [13] Letokov V. S. and Chebotayev V. P., *Nonlinear Laser Spectroscopy*, Spring-Verlag, 1977.
- [14] Bethone D. S. et al., *IBM. J. RES. Develop*, **25**(1979), 5.
- [15] Arouris Ph. et al., *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 2304.
- [16] Schmidt J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 1103.
- [17] Berman P. R. et al., *Phys. Rev.*, **A 11** (1975), 1668.
- [18] Mickelson A. A., *Astrophys. J.*, **2**(1895), 251.

NONLINEAR METHOD ON INFRARED SPECTROSCOPY

ZHAO HUAZHENG

(Department of Physics, Anhui University)

ABSTRACT

Several ordinary nonlinear optical effects on spectroscopy are expounded concisely. Examples are given, Time-resolved infrared spectral photography is also expounded. And the research on collision mechanism by the optical coherent transient effect for molecule $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ by Berman et al. is discussed.,