

双光子光声效应理论

唐志列

林理忠

云南教育学院物理系,昆明 650031 云南大学物理系,昆明 650091

(1993年4月15日收到)

对双光子光声效应作了系统的理论分析,导出了双光子光声效应的波动方程,并求出双光子光声信号的表达式。

PACC: 40624

一、引言

双光子光谱是研究高激发态能级以及宇称相同的能级的最有效的光谱手段之一,它能探测和确定宇称相同的而单光子光谱无法探测到的能级,是一种用途非常广泛的光谱技术,但由于双光子的跃迁概率很小,比较难探测,特别是,在非荧光物质中由于荧光量子效率很低,以及在凝聚态物质中由于存在严重的双光子淬灭现象,使得本来就微弱的双光子信号更加难以探测,如果采用高灵敏度的光声光谱技术来探测则可以克服这些障碍,因为光声光谱正是通过测量双光子的热弛豫过程所激发的光声信号来探测双光子光谱的;而且光声光谱具有极高的探测灵敏度,完全可以测量到非荧光物质或者凝聚态物质中的双光子信号。Patel 和 Tam^[1] 首先利用脉冲光声技术探测苯的双光子跃迁,灵敏度可以测量到: $\sigma_c \sim 10^{-51} \text{cm}^4 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{s}$ 的吸收截面,此后,双光子光声光谱获得巨大进展^[2-4]。在理论上系统地阐明和完整地描述双光子光声效应是很有必要的,目前尚未见到文献对这种效应作过系统的理论分析,本文利用波动方程和热弹性模型分别导出了固体和液体介质中的双光子光声信号的普适表达式。

二、双光子光声效应理论

1. 双光子跃迁过程

双光子跃迁概率可用密度算符的运动方程加上微扰方法来计算,密度算符的运动方程为

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho], \quad (1)$$

式中 ρ 为密度算符, $\mathcal{H}$ 为系统的总哈密顿量,且可表达为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{H}', \quad (2)$$

式中 $\mathcal{H}_0$ 为非微扰哈密顿量, $\mathcal{H}'$ 为微扰哈密顿量, λ 表示微扰的阶,密度算符的每个

矩阵元可以展开为 λ 的幂级数,

$$\rho_{ij} = \sum_p \lambda^p \rho_{ij}^{(p)}. \quad (3)$$

把(2),(3)式代入(1)式可以得到对角元和非对角元的运动方程分别为

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{ij}^{(p)}}{\partial t} = [\mathcal{H}', \rho^{(p-1)}]_{ij}, \quad (4)$$

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{ij} + \frac{1}{\tau_{ij}} \right) \rho_{ij}^{(p)} = [\mathcal{H}', \rho^{(p-1)}]_{ij} \quad i \neq j, \quad (5)$$

式中 $\omega_{ij} = (E_j - E_i)/\hbar$. 假设系统的初态为 $|1\rangle$, 即

$$\rho_{ij}^{(0)}(t=0) = \delta_{i1}\delta_{j1}, \quad (6)$$

则从方程(4)–(6)可以求出双光子的跃迁概率为

$$W_{(2)} = \frac{1}{8\hbar^4} \left| \sum_q \frac{\tilde{\mathcal{H}}'_{iq} \tilde{\mathcal{H}}'_{q1}}{(\omega - \omega_{q1})} \right|^2 \pi g_L(2\omega), \quad (7)$$

式中 $g_L(2\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1/\tau_{j1}}{(2\omega - \omega_{j1})^2 + 1/\tau_{j1}^2}$ 为 Lorentz 线型. 如果双光子跃迁过程对应三个能级, 即由 $|1\rangle$ 态经过中间态 $|3\rangle$ 到末态 $|2\rangle$, 对于各向同性的电偶极跃迁有

$$W_{(2)} = \frac{1}{8\hbar^4} \frac{|\mu_{32}|^2}{3} \frac{|\mu_{31}|^2}{3} \frac{|\tilde{E}|^4}{(\omega - \omega_{31})^2} \pi g_L(2\omega). \quad (8)$$

假设抽运光光强为 $I = nc\epsilon_0 |\tilde{E}|^2/2$, 则(8)式变为

$$W_{(2)} = C_0 I^2 \quad (9)$$

$$\text{式中 } C_0 = \frac{|\mu_{32}|^2 \cdot |\mu_{31}|^2}{18\hbar^4 n^2 c^2 \epsilon_0^2} \frac{\pi g_L(2\omega)}{(\omega - \omega_{31})^2}.$$

2. 双光子弛豫过程放出的热量

为了计算双光子弛豫过程所放出的热量, 必须求得由双光子吸收而激发到上激发态 $|2\rangle$ 的粒子数. 下面根据一个三能级系统的粒子数速率方程来计算激发态 $|2\rangle$ 的粒子数 N_2 . 图1为一个三能级系统, 假设 N_1, N_2 分别为 $|1\rangle, |2\rangle$ 能级的粒子数密度. $W_{(2)}$ 为

$|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ 能级之间的双光子跃迁概率, k_c^1 为 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ 能级的碰撞跃迁概率, k_c^2 为 $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ 能级的碰撞跃迁概率, k_e 为 $|2\rangle$ 能级的辐射跃迁概率. 根据图1可以写出粒子数的速率方程

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{(2)}N_1 + k_c^1 N_1 - k_c^2 N_2 - k_e N_2. \quad (10)$$

当然, 只有偏离热平衡状态那部分激发态的粒子才会对环境放出热量, 因此必须将(10)式改写成偏离热平衡态的粒子数速率方程, 假设

$$N_1^{ne} = N_1 - N_1^e, \quad N_2^{ne} = N_2 - N_2^e, \quad N_1^{ne} + N_2^{ne} = 0,$$

其中 N_1^e, N_2^e 分别为热平衡状态下 $|1\rangle, |2\rangle$ 能级的粒子数密度; N_1^{ne}, N_2^{ne} 分别为偏离热平衡态的 $|1\rangle, |2\rangle$ 能级的粒子数密度. 又因为在热平衡态下, 根据玻耳兹曼分布, 有

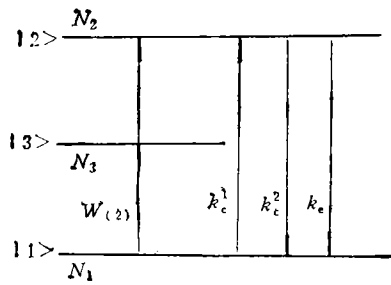


图1 三能级系统的双光子跃迁及弛豫过程

$$N_2^i = N_1^i \exp(-\hbar\omega_{21}/kT),$$

根据 $k_c^1 N_1^i = k_c^2 N_2^i$, 得

$$k_c^1 = k_c^2 \exp(-\hbar\omega_{21}/kT).$$

另外,假设系统在 $t = 0$ 时, $N_1 = N_1^i$, 那么(10)式可以改写成

$$\frac{dN_2^{ne}}{dt} = A_1 - A_2 N_2^{ne}, \quad (11)$$

式中 $A_1 = [W_{(2)} - k_c \exp(-\hbar\omega_{21}/kT)]N_1^i$,

$$A_2 = W_{(2)} + k_e + k_c^2 [1 + \exp(-\hbar\omega_{21}/kT)].$$

求解(11)式得

$$N_2^{ne}(t) = \frac{A_1}{A_2} (1 - e^{-A_2 t}). \quad (12)$$

对于双光子能级在常温下有 $\exp(-\frac{\hbar\omega_{21}}{kT}) \ll 1$, 而且双光子跃迁的两能级的宇称相同, k_e

很小, 因此(12)式可简化为

$$N_2^{ne}(t) = \frac{W_{(2)} N_1^i}{W_{(2)} + k_c^2 + k_e} \{1 - \exp[-(W_{(2)} + k_c^2 + k_e)t]\}. \quad (13)$$

又因为 $(W_{(2)} + k_c^2 + k_e)t \gg 1$, 因此(13)式可进一步简化为

$$N_2^{ne}(t) = \frac{W_{(2)} N_1^i}{W_{(2)} + k_c^2 + k_e}. \quad (14)$$

所以,由双光子弛豫过程对环境放出的热量为

$$Q = \hbar\omega_{21} k_c^2 N_2^{ne} = \frac{\hbar\omega_{21} k_c^2 W_{(2)} N_1^i}{W_{(2)} + k_c^2 + k_e}. \quad (15)$$

讨论:

1) 当 $k_c^2 \gg W_{(2)}$, $k_c^2 \gg k_e$ 时, 即当入射光功率不太高时(如连续激光或峰值功率小于 10MW 数量级的脉冲激光)属于这种情况, 有

$$Q = \hbar\omega_{21} W_{(2)} N_1^i. \quad (16)$$

2) 当 $W_{(2)} \gg k_c^2$, $W_{(2)} \gg k_e$ 时, 即当用高功率脉冲激光抽运下出现的双光子饱和现象即属于这种情况, 此时有

$$Q = \hbar\omega_{21} k_c^2 N_1^i. \quad (17)$$

显然, 当出现双光子饱和以后, 所放出的热量与双光子跃迁概率以及入射光光强无关(即所谓“漂白”)。这时用光声方法来探测已不灵敏, 下面仅讨论 1) 种情况。

3. 双光子光声信号的产生

在介质中由双光子弛豫过程所放出的热量会引起介质的热振动, 这种热振动在介质中的传播便形成了声波(即双光子光声信号)。在双光子光声光谱的实验中通常以脉冲激光作为抽运光源, 下面仅讨论入射光为脉冲激光的情况, 并假设脉冲激光具有时间和空间上的高斯分布,

$$I(r, t) = \frac{2E}{\pi^{3/2} r_0^2 \tau} \exp(-t^2/\tau^2) \cdot \exp(-2r^2/r_0^2), \quad (18)$$

式中 E 为单脉冲激光能量, τ 为激光脉宽, r_0 为光束的束腰半径, r 为光束半径。

由双光子弛豫过程所放出的热量 Q 服从热扩散方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = \frac{Q}{\rho c_p}, \quad (19)$$

式中 κ 为热扩散系数, $\frac{\partial T}{\partial t}$ 为温度的时间变化率, ρ 为介质密度, c_p 为介质的定压比热,

把(9),(16)和(18)式代入(19)式得

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = \frac{4C_0 \hbar \omega_{21} N_i E^2}{\rho c_p \pi^3 r_0^2 \tau^2} \exp(-2t^2/\tau^2) \cdot \exp(-4r^2/r_0^2). \quad (20)$$

用 Fourier 变换方法可以求得温度 $T(r, t)$ 的 Fourier 变换 $\tilde{T}(r, \omega)$ 为

$$\tilde{T}(r, \omega) = \frac{C_0 \hbar \omega_{21} N_i E^2}{\pi^{7/2} \rho c_p r_0^2 \tau^2} \exp(-\tau^2 \omega^2/8) \cdot \int_0^\infty \exp(-k^2 r_0^2/8) \cdot \frac{J_0(kr) k dk}{\kappa k^2 - i\omega}, \quad (21)$$

式中 $J_0(kr)$ 为零阶 Bessel 函数。

1) 固体中的双光子光声信号

固体介质中由温度变化产生的声波波动方程为

$$\nabla^2 \phi(r, t) - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 \phi(r, t)}{\partial t^2} = \frac{3K\beta}{3K + 4\mu} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (22)$$

式中 $\phi(r, t)$ 为声波场中的势函数, K 为体积弹性模量, μ 为切变弹性模量, β 为体积膨胀系数, 作(22)式的 Fourier 变换得

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c_1^2}\right) \tilde{\phi}(r, \omega) = \frac{-3K\beta}{3K + 4\mu} i\omega \tilde{T}(r, \omega). \quad (23)$$

把(21)式代入(23)式得

$$\begin{aligned} \left(\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c_1^2}\right) \tilde{\phi}(r, \omega) &= -\frac{3K\beta}{(3K + 4\mu)} \frac{i\omega C_0 \hbar \omega_{21} N_i E^2}{\pi^{7/2} \rho c_p r_0^2 \tau^2} \exp(-\tau^2 \omega^2/8) \\ &\times \int_0^\infty \exp(-k^2 r_0^2/8) \cdot \frac{J_0(kr) k dk}{(\kappa k^2 - i\omega)}. \end{aligned} \quad (24)$$

由方程(24)可以求得

$$\tilde{\phi}(r, \omega) = \frac{3K\beta}{(3K + 4\mu)} \frac{i\omega C_0 \hbar \omega_{21} N_i E^2}{\pi^{7/2} \rho c_p r_0^2 \tau^2} \int_0^\infty \frac{J_0(kr) k \exp(-k^2 r_0^2/8) dk}{\left(k^2 - \frac{\omega^2}{c_1^2}\right)(\kappa k^2 - i\omega)}. \quad (25)$$

作(25)式的逆 Fourier 变换得:

$$\begin{aligned} \phi(r, t) &= \frac{-3K\beta}{(3K + 4\mu)} \frac{C_0 \hbar \omega_{21} N_i E^2 c_1}{2\pi^3 \rho c_p r_0^2 \tau^2} \int_0^t \exp(-2t'^2/\tau^2) dt' \\ &\times \int_0^\infty \frac{J_0(kr) \exp(-k^2 r_0^2/8) dk}{(1 + \kappa^2 k^2/c^2)} \left\{ \sin \kappa c_1(t - t') - \frac{\kappa k}{c_1} \cos \kappa c_1(t - t') \right. \\ &\left. - \frac{\kappa k}{c_1} \exp[-\kappa k^2(t - t')] \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

为讨论方便, 需要对(26)式作些简化, 一般情况下, 固体中的热扩散系数为: $\kappa \approx 10^{-3} \sim 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 而脉冲激光的脉宽一般小于 $1 \mu\text{s}$, 因此, 在一个脉冲宽度的时间内, 完全可以忽略由热扩散过程引起的影响(即做绝热近似), 令 $\kappa = 0$. 则(26)式变为

$$\phi(r, t) = -\frac{3K\beta}{(3K+4\mu)} \frac{C_s \hbar \omega_n N_i E^2 c_1}{2\pi^3 \rho c_p r_0^3 \tau^2} \int_0^t \exp(-2t'^2/\tau^2) dt' \\ \times \int_0^\infty [J_0(kr) \sin kc_1(t-t') \exp(-k^2 r_0^2/8)] dk. \quad (27)$$

此外,如果入射光被聚焦, r_0 很小,可以认为 $r_0 = 0$, 同时考虑到

$$\int_0^\infty J_0(\alpha x) \sin(\beta x) dx = \begin{cases} 0 & \text{当 } \beta < \alpha \text{ 时;} \\ \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}} & \text{当 } \beta > \alpha \text{ 时,} \end{cases}$$

则(27)式变为

$$\phi(r, t) = -\frac{3K\beta}{(3K+4\mu)} \frac{C_s \hbar \omega_n N_i E^2 c_1}{2\pi^3 \rho c_p r_0^3 \tau^2} \int_0^{t-r/c_1} \frac{\exp(-2t'^2/\tau^2) dt'}{\sqrt{c_1^2(t-t')^2 - r^2}}. \quad (28)$$

由势函数 $\phi(r, t)$ 可以求得声压为

$$P(r, t) = -\rho \frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t}. \quad (29)$$

把(28)式代入(29)式,先作变量代换 $t'' = t - t' - r/c_1$, 然后对时间 t 求偏导, 最后把 t'' 变换回 t' 即得

$$P(r, t) = \frac{6K\beta}{(3K+4\mu)} \frac{C_s \hbar \omega_n N_i E^2 c_1}{\pi^3 r_0^3 \tau^2 c_p} \int_0^{t-r/c_1} \frac{t' \exp(-2t'^2/\tau^2) dt'}{\sqrt{c_1^2(t-t')^2 - r^2}}. \quad (30)$$

(30)式就是固体介质中双光子光声信号表达式,当 $t - t' \approx r/c_1$ 时,有:

$$c_1^2(t-t')^2 - r^2 \approx 2r[c_1(t-t') - r],$$

则(30)式变为

$$P(r, t) = \frac{6K\beta}{(3K+4\mu)} \frac{C_s \hbar \omega_n N_i E^2 c_1}{\pi^3 r_0^3 \tau^2 c_p (2r)^{1/2}} \int_0^{t-r/c_1} \frac{t' \exp(-2t'^2/\tau^2) dt'}{[c_1(t-t') - r]^{1/2}}. \quad (31)$$

用近似方法可以求得: 当 $t_{\pm} = r/c_1 \pm \tau/2$ 时, $P(r, t)$ 存在两个极值为

$$P(r, t_{\pm}) \approx \pm \frac{6K\beta}{\sqrt{2}(3K+4\mu)} \frac{C_s \hbar \omega_n N_i E^2 c_1}{\pi^3 r_0^3 \tau^2 c_p} (c_1 \tau / r)^{1/2}. \quad (32)$$

由(32)式可见: 膨胀波 P_+ 与压缩波 P_- 之间的时间间隔为:

$$\Delta t = (r/c_1 + \tau/2) - (r/c_1 - \tau/2) = \tau,$$

与实验结果是基本一致的;声压 $P(r, t)$ 的振幅作 $r^{-1/2}$ 衰减,这是圆柱形声源的声波传播过程中能量守恒的结果;声压与入射光的能量的平方 E^2 成正比,这与实验结果是一致的^[4]. 而在线性光声信号中,光声信号的振幅是与入射光的能量成正比例的,这是线性光声信号与非线性光声信号本质不同的地方,也是实验上区别这两种信号的唯一标志.

2) 液体中的双光子光声信号

液体中的双光子光声信号完全可以采用波动方程的方法来处理,但由于液体中不存在切向应力,即切变弹性模量 $\mu = 0$, 因此,可以用一种简单的模型——热弹性模型来处理. 在液体介质中,由双光子弛豫过程所放出的热量会引起介质的热振动,这种热振动在介质中的传播便形成了声波(即双光子光声信号). 在液体内部,因为光速远大于声速,可以忽略液体内部各点受光照作用的先后差别,因此,由激光束产生的声波可处理为一无

限长圆柱形声源所产生的声波,声源绕 z 轴旋转对称,且与 z 轴各点无关,如图 2 所示:

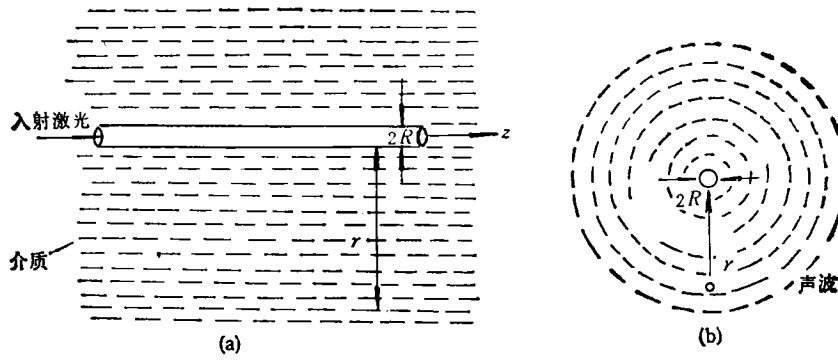


图 2 圆柱形声源 (a) 及其截面图 (b)

因为由双光子弛豫过程所放出的热量会引起液体的温度变化,由温度变化会引起液体中圆柱形声源的截面积的变化,这个截面积的时间变化率为

$$\dot{S}(t') = \pi R^2 \beta \frac{\partial T}{\partial t'}, \quad (33)$$

式中 $\dot{S}(t')$ 为声源截面积对时间的变化率, R 为声源的半径, β 为介质的体积膨胀系数, $\frac{\partial T}{\partial t'}$ 为温度的时间变化率. 由声源截面积变化引起的声波可用一个势函数 $\varphi(r, t)$ 来描述,声压 $P(r, t)$ 可由势函数导出

$$P = -\rho \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t}. \quad (34)$$

对于圆柱形声源,声波场的势函数为^[5]

$$\varphi(r, t) = -\frac{c_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{t-r/c_1} \frac{\dot{S}(t') dt'}{\sqrt{c_1^2(t-t')^2 - r^2}}, \quad (35)$$

式中 $\dot{S}(t')$ 为声源截面积对时间的变化率,如果入射光束为脉冲激光,且假设其具有高斯分布,

$$I = \frac{E}{\pi^{3/2} r_0^2 \tau} \exp(-t^2/\tau^2). \quad (36)$$

把(9),(16),(19)和(36)式代入(33)式,并作绝热近似,得

$$\dot{S}(t') = \frac{\pi R^2 \beta \hbar \omega_{21} c_0 N_1^* E^2}{\pi^3 r_0^4 \tau^2 \rho c_p} \exp(-2t'^2/\tau^2). \quad (37)$$

把(37)式代入(35)式有

$$\varphi(r, t) = -\frac{R^2 \beta \hbar \omega_{21} c_0 N_1^* E^2 c_1}{2\pi^3 r_0^4 \tau^2 \rho c_p} \int_{-\infty}^{t-r/c_1} \frac{\exp(-2t'^2/\tau^2) dt'}{[c_1^2(t-t')^2 - r^2]^{1/2}}. \quad (38)$$

在(38)式中,因为时间为负值时没有意义,积分限改为: $0 \rightarrow (t - r/c_1)$, 同时,如果认为声源半径 R 与激光束半径 r_0 相等,则(38)式变为

$$\varphi(r, t) = -\frac{\beta \hbar \omega_{21} c_0 N_1^* E^2 c_1}{2\pi^3 r_0^4 \tau^2 \rho c_p} \int_0^{t-r/c_1} \frac{\exp(-2t'^2/\tau^2) dt'}{[c_1^2(t-t')^2 - r^2]^{1/2}}. \quad (39)$$

把(39)式代入(34)式得

$$P(r, t) = \frac{2\beta\hbar\omega_{21}c_0N_1^*E_1c_1}{\pi^3c_p r_0^3\tau^4} \int_0^{t-r/c_1} \frac{t' \exp(-2t'/\tau^2) dt'}{[c_1^2(t-t')^2 - r^2]^{1/2}} \quad (40)$$

(40)式就是液体中双光子光声信号表达式,与(30)式比较可见,除了描述固体性质的切变弹性模量 μ 和体积弹性模量 K 这个因子 $3K/(3K+4\mu)$ 不同外,其他因子是基本一样的。这是因为固体和液体中的双光子光声信号都是由于双光子的热弛豫过程所产生的纵声波,而固体中的横波是不能由温度变化产生的。由(40)式与液体中的线性光声信号^[5]比较可见,除了光声信号的振幅不同之外,双光子光声信号的瞬态过程(即振荡衰减过程)与线性光声信号是一样的,这与实验结果是完全一致的,即当发生双光子共振吸收时,仅是光声信号的振幅增加,而双光子光声信号的波形、相位和频率与线性光声信号是完全一样的^[6]。

三、结 语

1. 用波动方程方法与热弹性模型导出的双光子光声信号表达式是基本一样的,其本质都是由双光子弛豫过程所放出的热量在介质中激发的纵声波。

2. 双光子光声信号正比于入射光光强的平方,这是区别于线性光声信号的最重要标志。因为双光子光声信号与线性光声的瞬态过程是完全一样的,它们同时、同一区域产生,并同时传播到光声传感器,它们唯一不同的是与光强的依赖关系。因此,这是实验上判别是双光子光声信号还是线性光声信号的最重要标准。

3. 在非荧光物质或凝聚态物质中,因为荧光量子效率很低,双光子主要通过热弛豫过程回到基态,双光子光声方法正适合于这些物质的双光子光谱的测量。

- [1] C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Nature*, **280** (1979), 304.
- [2] T. Fukumi, *Opt. Commun.*, **30**(1979), 351.
- [3] S. L. Chin, D. K. Evans, R. D. Mcalpine and W. N. Selander, *Appl. Opt.*, **21** (1982), 65.
- [4] Y. Bae, J. Song and Y. B. Kim, *Appl. Opt.*, **21**, (1982), 35.
- [5] C. K. N. Patel, A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **53**(1981), 517.
- [6] 唐志列、司徒达、梁瑞生, *光学学报*, **13**(1993), 379.

THEORY OF TWO-PHOTON PHOTOACOUSTIC EFFECT

TANG ZHI-LIE

Department of physics, Yunan Education College, Kunming 650031

LIN LI-ZHONG

Department of Physics, Yunan University, Kunming 650091

(Received 15 April 1993)

ABSTRACT

The theoretical analysis of two-photon photoacoustic effect is presented. The wave equation of two-photon photoacoustic effect is derived. And the general expression of two-photon photoacoustic effect is given.

PACC: 40624