

3 飞秒激光与物质相互作用的理论模型

飞秒激光脉冲与物质的相互作用与长脉冲以及连续光相比有着不同寻常的机制。首先,由于飞秒激光脉冲具有极高的功率密度,很容易造成材料的非线性吸收过程,而在通常的功率密度下,材料并不会吸收此波长的激光脉冲。其次,能量沉积发生在一个比任何弛豫过程都短的时间尺度内。激光能量被材料中的载流子吸收,留下相对较“冷”的晶格,并且只在激光脉冲结束后,材料的热化过程才开始发生。本章将针对飞秒激光脉冲与透明介质,聚合物以及金属材料相互作用的理论模型分别进行详细的描述。

3.1 与透明介质相互作用的模型

在对于超短激光脉冲(通常是指脉冲宽度小于 10ps 的激光脉冲)透明的介质材料中,单个光子的能量往往不足于激发电子从价带跃迁至导带,激光能量的吸收只能通过非线性的过程。如果通过这一非线性吸收过程有足够的能量沉积到材料中,烧蚀或者永久性的结构变化就会发生。在这一非线性吸收过程中,吸收概率是一个关于激光强度的非线性函数,通过把激光束聚焦到透明介质材料内部的方法,可以使材料对激光脉冲的吸收局限在一个很小的焦点区域上,从而产生一个相比于介质表面高得多的激光强度。在透明介质的非线性吸收过程中,主要有光致电离和雪崩电离两类非线性激发机制。

在光致电离激发机制中,电子通过吸收激光能量直接从价带跃迁到导带。根据激光频率和强度的不同,又存在着两种不同的光致电离,即多光子电离和隧道电离,它们属于同一过程的两个极限,具有着明显不同的物理图像。在强激光场和低激光频率下,非线性光致电离是一种隧穿过程,激光的电场抑制价带和原子之间的库仑势。当激光电场足够强时,库伦势就会被抑制到很低,从而导致价带的束缚电子可以通过势阱的短边界发生隧穿变成自由电子。在高激光频率下,但又不会使单光子电离产生时,非线性光致电离是电子同时吸收多个光子的一种多光子电离过程,多光子电离过程中所吸收的光子总能量大于材料的带隙间隔时,电子才会从价带跃迁致导带。对于隧道电离和多光子电离之间的过渡点,Keldysh 曾在文献[94]中计算过。其中材料的绝热参数,也即是 Keldysh 参数 γ 被定义为:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left[\frac{mc n \epsilon_0 E_g}{I} \right]^{1/2} \quad (3-1)$$

这里 ω 是激光频率, I 是焦点处的激光强度, m 和 e 分别是电子的约化质量和电荷, c 为光在真空中的光速, n 为材料的折射率, E_g 是材料的能带间隔, ε_0 是真空中介电常数。当材料的绝热参数 γ 小于 1.5 时, 光致电离是一种隧道电离过程, 如图 3.1(a) 所示; 当材料的绝热参数 γ 大于 1.5 时, 光致电离是一种多光子电离过程, 如图 3.1(c) 所示; 当材料的绝热参数 γ 大接近 1.5 时, 光致电离是隧道电离和多光子电离相混合的一个过程, 如图 3.1(b) 所示。

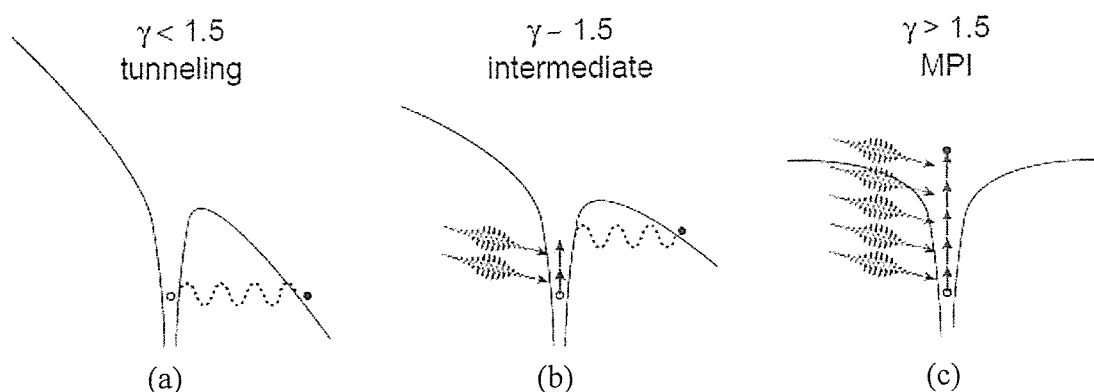


图 3.1 不同绝热参数下的非线性光致电离示意图

在雪崩电离激发机制中, 涉及到材料中自由载流子的吸收和碰撞电离的过程。自由载流子的吸收就是导带中的电子依次地线性吸收几个激光光子, 并移动到导带中的较高能态上, 如图 3.2(a) 所示。当电子吸收光子之后, 在能量和动量守恒的条件约束下, 它就会通过吸收或者发射声子, 或者被杂质散射的形式转移动量。对于导带中较高能态的电子, 形变势的散射时间近似为 1fs, 如此频繁的碰撞会使得自由载流子的吸收效率很高。在依次地吸收 n 个光子之后, 这里 n 是指满足 $n\hbar\omega \geq E_g$ 关系的最小数目, 其中 $\hbar$ 为普朗克常数, ω 为激光的角频率, E_g 为材料的能带间隔。电子的能量相比导带中的最小值都要多出一个带隙间隔的能量, 这样的电子碰撞处于价带中的其它电子时, 就可以使另一个电子发生电离, 如图 3.2(b) 所示。这样就产生了两个处于导带中最小值附近的电子, 它们又可以通过自由载流子吸收光子能量并通过碰撞激发更多的价带电子电离。只要激光场存在, 导带中的电子密度就会持续地增加。雪崩电离需要一些处于材料导带中的种子电子, 这些初始的种子电子可以由热激发的载流子提供, 也可以由容易电离的杂质或者缺陷态, 或者由通过多光子或隧道电离直接激发的载流子提供。

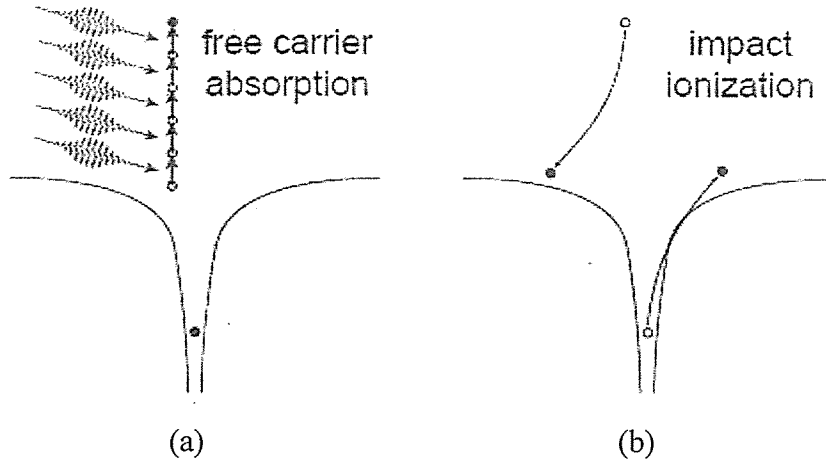


图 3.2 雪崩电离的示意图, 一个初始的自由电子通过自由载流子吸收线性地吸收激光光子, 并碰撞激发另一个电子电离。

为描述非线性吸收过程中的电离过程, M. D. Feit 等人在动量方程的基础上发展出一种简洁的速率方程模型, 并成功地用来模拟固体透明介质材料的超短激光脉冲烧蚀。这种速率方程的描述如下:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha(I, n) + P(I) - \beta n^2 \quad (3-2)$$

这一方程描述了材料中的电子密度 $n(t)$ 由于碰撞电离速率 $\alpha(I, n)$, 多光子电离速率 $P(I)$ 以及载流子复合速率 βn^2 所造成的变化。式(3-2)中的第一项表示由自由载流子激发的碰撞电离, 它的大小与激光光强 $I(t)$ 以及电子密度 $n(t)$ 有关。第二项表示由激光直接激发的光致电离, 它只与激光光强 $I(t)$ 有关。第三项表示材料中电子空穴复合的速率, 它正比于电子密度的平方 $n(t)^2$ 。

假设一个自由电子通过自由载流子吸收获得足够能量后碰撞另一个价带电子并使其电离, 根据文献[95], 碰撞电离速率 $\alpha(I, n)$ 可以从等离子的激光吸收推导出来。能量守恒要求,

$$(\langle e_e \rangle + U) \left. \frac{dn}{dt} \right|_{\text{impact}} = -\frac{dI}{dz} = 2 \frac{\omega}{c} \text{Im}[\sqrt{\varepsilon(n)}] I \quad (3-3)$$

这里 ω 是激光角频率, $\langle e_e \rangle$ 是平均自由电子能, 在动量方程的求解中它是一个与时间无关的量, U 是材料的能带间隙, $\varepsilon(n)$ 是介电函数。这样, 碰撞电离速率可写为:

$$\alpha(I, n) = 2 \frac{\omega}{c} \frac{\text{Im}(\sqrt{\varepsilon(n)}) I}{(\langle e_e \rangle + U)} \quad (3-4)$$

其中, $\varepsilon(n)$ 根据 Drude 公式可表示为:

$$\varepsilon(n) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi ne^2}{m_e \omega^2} \frac{1}{1 + i\nu/\omega} \quad (3-5)$$

这里 ν 是自由电子的碰撞频率, ε_0 是介质的介电常数。将式(3-4)展开, 可以发现 $\alpha(I, n) \propto n$ 。正像预料的那样, 自由电子密度越高, 碰撞电离的速率也越大, 它们之间正比例增长的关系导致了电子雪崩电离的发生。文献[95]中动量方程的求解表明平均自由电子能可以达到材料能带间隙的一半。自由电子的碰撞频率 ν 依赖于电子的温度和密度, 但在自由电子的整个密度和温度范围内并没有关于碰撞频率 ν 的充分理论描述。因而, 采用经验上的参数和简单的模型是很有必要的。此外, 由于在超短激光脉冲持续时间内, 自由电子密度并没有显著的增加, ν 可以被认定为常数。

在较低的激光强度下, 光致电离通常表现为一种多光子电离的过程, 多光子电离的速率具有如下简单的形式[96],

$$P(I) \propto I^K \quad (3-6)$$

这里 K 是达到材料能带间隙所需要的最小激光光子数目。在较高的激光强度下, 光致电离表现为一种隧道电离的过程, 这时的电离仅取决于激光电场的强度, 而与激光的辐射频率无关。因为在激光强度大于 $1\text{TW}/\text{cm}^2$, 并且激光波长在 $1\mu\text{m}$ 左右时, 多光子近似的条件就被破坏了。这时可以采用 Keldysh 公式来表示光致电离的速率, B. C. Stuart 等人对超短激光脉冲烧蚀下熔融石英的破坏研究已证明了 Keldysh 公式可以对实验数据进行良好的描述。

材料中电子空穴复合降低了自由电子的密度, 电子空穴复合的速率可表示为 βn^2 , 其中 β 是一个与介质有关的常数。对于常见的液态水来说, 其能带间隙为 6.5eV , 可以看作是一种无定形的介质, 根据文献[97]对水中等离子体发光的研究得出 β 的数值为 $2 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$ 。

在采用上述速率方程模型计算超短激光脉冲与透明介质的相互作用时, 激光能量的传输和吸收可以按以下的方式进行处理。第一步是先计算出介质表面电子密度的演化, 在具有半高全宽 (FWHM) 为 τ 的高斯脉冲入射时, 激光光强的表达式为:

$$I(t) = I_0 \exp[-4 \ln 2 (t/\tau)^2] \quad (3-7)$$

从表面透射的光强可以通过入射光强和与时间相关的透射率相乘得出, 而由式(3-5)可知, 透明介质表面透射率的表达式可写为:

$$T = \left(4 \operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon} / \left| \sqrt{\varepsilon} + 1 \right|^2 \right)^2 \quad (3-8)$$

关于透明介质电子密度演化过程的非线性速率方程(3-2)一般不具有解析形式的解, 可以采用龙格—库塔(Runge-Kutta)方法来进行数值求解[96]。一旦获知超短激光脉冲作用下透明介质表面的电子密度 $n(t)$, 就可以计算光束传播到透明介质材料体内时的情况。设透明介质内部深度为 z 处的激光脉冲强度为 $I(t, z)$,

随着深度增加 δz ，激光强度将减少由于碰撞电离和多光子电离所造成的一部分能量损失。深度增加的步长 δz 要选取到足够小，以便使这部分透明介质所吸收的能量远小于光束携带的能量。当透明介质体内的激光强度 $I(t, z)$ 从 z 计算到 $z + \delta z$ 时，通过速率方程(3-2)就可以求解出新位置 $z + \delta z$ 处的电子密度。反复多次执行这一算法，就可以求解出超短激光脉冲传播到透明介质体内任意深度 z 时的情形。在这一计算过程中，不但可以得到透明介质中任意深度处电子密度的时间演化过程和能量沉积的过程，还可以得到超短激光脉冲照射到透明介质上以后所反射和透射的总的激光能流通量，以及它们的时域演化特性。

3.2 与金属相互作用的模型

在过去的二十多年中，超短激光脉冲与金属的相互作用以及其中的非平衡能量输运过程已经成为一个非常热门的研究课题[98-109]。与透明介质材料对超短激光脉冲的非线性吸收机制不同，在金属材料中，直到激光功率密度达到 10^{15}W/cm^2 时，对于超短激光脉冲的吸收和反射都遵循着线性金属光学的规律。激光能量的吸收通常表现为自由载流子的吸收，即导带中的电子通过反韧致辐射 (Inverse Bremsstrahlung) 吸收激光光子来获得能量。在可见光和红外光谱波段，大多数金属的线性吸收系数 α 在 $5 \times 10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 的范围内，这样所造成的金属中的光学穿透深度 α^{-1} 在 $10 \sim 20 \text{nm}$ 的量级上。不过也有一些不同的情况，即非平衡状态的热电子通过弹道输运可以穿透到金属材料内部更深的部位。例如在金属金 (Au) 材料中，非平衡的热电子具有 10^6m/s 的速率，对于 100fs 的超短激光脉冲，它所造成的弹道范围在 $100 \sim 120 \text{nm}$ 之间。

金属材料对超短激光脉冲的线性吸收会导致高度非平衡态的激发电子的产生。这些非平衡的电子可以在由碰撞速率决定的几百飞秒的典型时间内，通过电子与电子的碰撞进行弛豫来达到费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 分布的状态。与过渡金属相比，同样条件下稀有金属中非平衡热电子的碰撞速率较低一些，因而相比过渡金属来说其中的激发电子实现费米-狄拉克分布状态的过程要长一些。关于由光所激发的电子通过电子-电子 (electron-electron) 散射弛豫，从非费米-狄拉克分布状态达到费米-狄拉克分布状态的过程已有相关的理论和实验方面的报导[110, 111]。其中描述的物理图像认为：在超短激光脉冲的作用下，金属中的电子气首先热化，随后通过电子-声子 (electron-phonon) 的相互作用，将能量传递给金属中的晶格。随着金属材料所吸收超短激光脉冲的能量密度的增加，这种物理图像是严格正确的。事实上，金属所吸收的激光能量越多，电子和晶格的弛豫过程就会越快。这是因为，如果较大的激光能量密度沉积到金属材料中，其中热化部分的温度就会增长更快。这样，金属材料中可以利用的非平衡热电子的数目就会增加，它就可以与更多的非热状态的电子发生散射，从而增加了散射速率。此外，随着金属材料中迅速加热的热化部分和非热部分之间热平衡过程的

发生，非热部分也渐渐地具有越来越多的高能电子，而这些高能电子都有着较短的能量弛豫时间。以上这些因素都会导致随着吸收的超短激光脉冲能量的增加，金属材料中热平衡所需要时间的减少。

3.2.1 双温模型

当金属材料在超短激光脉冲作用下，其中的电子体系达到费米-狄拉克的分布状态并且具有一个平衡的电子温度 T_e 时，热电子就会在温度梯度的驱动下进行扩散。由于电子体系相对小的热容，电子的峰值温度可以轻松地超过平衡状态下金属的熔点并达到数千 Kelvin 的量级。通过电子-声子在几个皮秒尺度下的耦合作用，电子系统的能量可由非热电子的弹道输运以及热电子的扩散输运传递到初始时相对较冷的晶格系统中。这一涉及到两步热传导 (Two-Step Heating) 的物理过程通常采用双温模型 (Two-Temperature Model, TTM) 来进行描述，最初是由前苏联学者 Anisimov S. I. 提出的[112]。双温模型中的方程由电子和晶格两个体系的扩散方程组成，它们之间通过两个体系之间的温度差，并乘以一个代表电子-声子相互作用的常数 G 的一项来进行耦合。其中关于电子-声子相互耦合作用可以写成形如 $G(T_e - T_l)$ 的线性项的假设是这一模型的本质所在。

上述涉及两步热传导过程的双温概念已被许多实验报导证实[100, 104, 107-109]。正因为如此，双温模型也被广泛用来模拟超短激光脉冲与金属材料的相互作用[102-106, 112]。到目前为止，共有三种类型的双温模型被提出用来模拟超短激光脉冲辐射下金属材料中的热输运现象，即抛物线型 (parabolic) [112]、双曲线型 (hyperbolic) [103] 和双重双曲线型 (dual-hyperbolic) [113] 双温模型。其中，双重双曲线型双温模型是描述超短激光脉冲作用下金属材料中电子和晶格温度演化过程的最通用形式。

这里以双曲线型双温模型方程为例来说明一下其在模拟超短激光脉冲与金属材料相互作用时的意义。双曲线型双温模型的方程具有如下的形式：

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e(r, z, t)}{\partial t} = \nabla(K_e(T_e) \nabla T_e) - G(T_e - T_l) + S(r, z, t) \quad (3-9)$$

$$C_l(T_l) \frac{\partial T_l(r, z, t)}{\partial t} = \nabla(K_l \nabla T_l) + G(T_e - T_l) - L \quad (3-10)$$

其中， C 代表热容， T 代表温度， t 代表时间， K 代表热导率， G 代表电子-声子耦合系数， S 代表体激光源项， r 和 z 分别代表径向与轴向坐标， L 代表由金属材料界面向周围介质辐射或传导所造成的能量损耗。下标 e 和 l 分别表示这些量对应于电子和晶格系统。对于纯金属来说，电子热导率 K_e 要远远大于晶格热导率 K_l ，因而可近似认为晶格热导率 $K_l = 0$ [114]。而关于电子热导率 K_e 的表达式，Anisimov S. I. 和 Rethfeld B. 曾在文献[115]中给出了一个具有广泛适用性的

公式:

$$K_e = \chi \frac{(\phi_e^2 + 0.16)^{5/4} (\phi_e^2 + 0.44) \phi_e}{(\phi_e^2 + 0.092)^{1/2} (\phi_e^2 + \eta \phi_l)} \quad (3-11)$$

这里 $\phi_e \equiv T_e / T_F$ 和 $\phi_l \equiv T_l / T_F$ 表示归一化的电子和晶格温度, T_F 表示金属材料的费米温度 (Fermi temperature), χ 和 η 表示与金属材料相关的常数。从式(3-11)可以推出两种极端的例子: 在电子温度很高的情况下 ($\phi_e \gg 1$), 式(3-11)就变成了著名的依赖关系式 $K_e \propto T_e^{5/2}$, 这也正是低密度等离子体的特性之一; 在电子温度很低的情况下 ($\phi_l \ll 1$), 式(3-11)就变成了线性的关系式

$$K_e = K_{eq} \left(\frac{T_e}{T_l} \right) \quad (3-12)$$

其中 K_{eq} 是金属材料中电子和晶格两个体系处于热平衡状态下的电子热容。有很多文献在涉及两步热传导的双温模型中都采用式(3-12)作为电子热容的表达式, 对超短激光脉冲作用下金属材料中电子和晶格温度的演化过程进行数值模拟研究。但应当注意的是, 式(3-12)这一关于电子热容的线性关系式只是在较低电子温度情况下适用。

假设超短激光脉冲在时域和空域均为高斯脉冲的形状, 同时考虑到金属材料对激光脉冲能量的吸收, 材料体内激光强度的表达式可写为:

$$I(r, z, t) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{F}{t_p} (1 - R) \times \exp \left(-\frac{r^2}{r_0^2} - \beta \left(\frac{t - 2t_p}{t_p} \right)^2 - \int_0^z \alpha(r, z, t) dz \right) \quad (3-13)$$

其中, β 为常数 $4 \ln 2$, F 为 $r = 0$ 处的激光能流通量, t_p 为激光的时域脉冲宽度, R 是金属材料的表面反射率, r_0 为高斯光束在 e^{-1} 强度处的特征光斑半径, $\alpha(r, z, t)$ 是金属材料的吸收系数, 激光强度在 $t = 2t_p$ 时达到峰值。如果吸收系数被认为是一个常数, 并采用光学穿透深度的定义 $\delta = 1/\alpha$, 体激光源项 (W/cm^3) 就可以简化成如下的形式:

$$S(r, z, t) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{F}{t_p \delta} (1 - R) \exp \left(-\frac{r^2}{r_0^2} - \beta \left(\frac{t - 2t_p}{t_p} \right)^2 - \frac{z}{\delta} \right) \quad (3-14)$$

下面以厚度 $L = 100 \text{ nm}$ 的金和铬两种金属薄膜为例, 对其在中心波长为 800 nm , 脉冲宽度为 100 fs 的飞秒激光脉冲辐射下电子和晶格温度的演化过程进行数值模拟。

在通常的情况下, 激光光斑尺寸相比金属薄膜的厚度要大得多, 因而它在超短激光脉冲辐射下的情况可以用一维的双温模型进行模拟。另外, 由于超短激光脉冲作用时间非常短, 这一过程中金属薄膜界面向周围介质辐射和传导的能量可以忽略不计。这样, 双曲线型双温模型的方程(3-9)和(3-10)就具有如下的形式:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial z}) - G(T_e - T_l) + S(z,t) \quad (3-15)$$

$$C_l(T_l) \frac{\partial T_l(z,t)}{\partial t} = G(T_e - T_l) \quad (3-16)$$

非线性偏微分方程(3-15)和(3-16)所组成的偏微分方程组通常不具备解析形式的解,需要通过数值方法进行求解。本文采用有限差分的方法,对其进行数值求解,有限差分方法中网格的划分如图 3.3 所示。对于空间坐标采用中心差分方案来近似网格内的点,对于时间坐标采用前向有限差分的方案来近似网格边界上的点,例如,电子温度的更新迭代所采用的公式如下:

$$T_e(z_i, t + \Delta t) = T_e(z_i, t) + \frac{\partial T_e(z_i, t)}{\partial t} \Delta t \quad (3-17)$$

其中, z_i 是第 i 个格点的坐标, Δt 是时间增量。数值计算中所采用的金膜和铬膜的相关热物理性质和光学性质如表 3.1 所示。

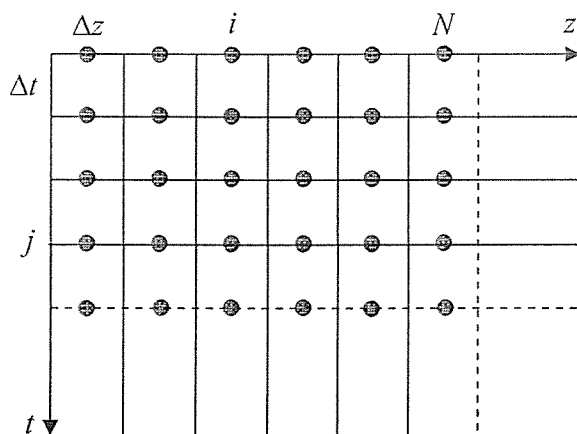


图 3.3 一维有限差分方法中网格划分的示意图

	$C_e(T_e)$ (Jm ⁻³ K ⁻¹)	$C_l(T_l)$ (Jm ⁻³ K ⁻¹)	G (Wm ⁻³ K ⁻¹)	R	δ (nm)	κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	η	T_F (K)
Au	70T _e	2.7×10^6	2.6×10^{16}	0.93	15.3	353	0.16	6.42×10^4
Cr	194 T _e	3.24×10^6	4.2×10^{17}	0.63	24	300	0.20	8.01×10^4

表 3.1 金膜和铬膜的相关热物理性质和光学性质,其中金膜的有关参数来自文献[114], 铬膜的有关参数来自文献[116]。

考虑到在初始状态时,金属薄膜和周围的环境在室温下处于一个热平衡的状态,以及在超短激光脉冲作用过程中通过金属薄膜界面向周围辐射或传导的热量可以忽略不计,双温模型方程(3-15)和(3-16)的求解过程中采用如下的初始条件和边界条件:

$$T_e(z,0) = T_l(z,0) = T_0 \quad (3-18)$$

$$\frac{\partial T_e(0,t)}{\partial z} = \frac{\partial T_e(L,t)}{\partial z} = 0 \quad (3-19)$$

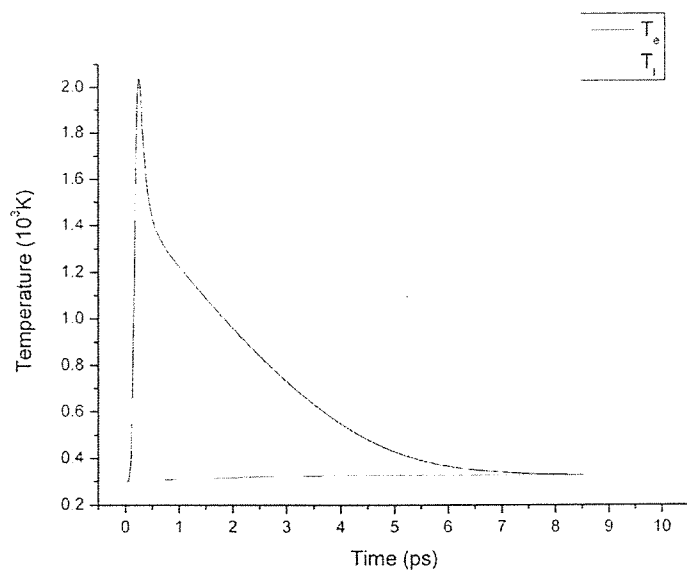
$$\frac{\partial T_l(0,t)}{\partial z} = \frac{\partial T_l(L,t)}{\partial z} = 0 \quad (3-20)$$

这里, L 表示金属薄膜的厚度, T_0 表示金属薄膜和周围环境处于平衡时的初始温度,在通常的室温下,其数值为 300K。

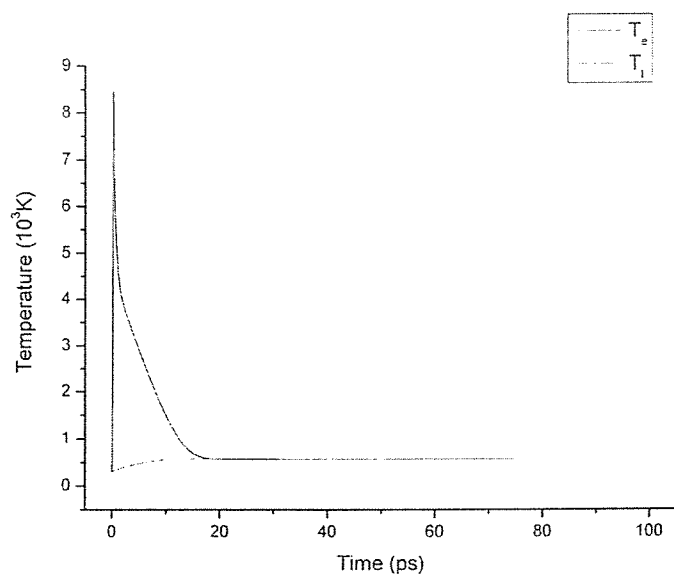
根据上述方法和条件,对 100nm 金膜和铬膜在中心波长为 800nm,脉冲宽度为 100fs 的飞秒激光脉冲辐射下的双温模型进行数值求解,计算结果分别如图 3.4-3.7 所示。其中,图 3.4 和 3.6 分别是 100nm 的金膜和铬膜在两种不同的入射能流通量下,其前表面电子和晶格温度随时间演化的曲线。从图 3.4 和 3.6 可以看出,不论是金膜还是铬膜,在超短激光脉冲的持续时间内,电子和晶格温度都处于高度非热平衡的状态,其中电子的温度要比晶格的温度高几个数量级,而在超短激光脉冲结束后的一段时间内,它们才通过电子—声子的相互耦合作用,达到一种平衡的状态,这一弛豫过程的时间在几个皮秒到数十皮秒之间。入射到金属薄膜上的超短激光脉冲的能流通量越高,其中电子和晶格两个体系温度达到平衡所需的时间,也即电子和声子相互耦合作用的弛豫时间也就越长。另外,在同样的超短激光脉冲入射能流通量下,铬膜的电子—声子弛豫时间要短于金膜的,这是因为铬是一种过渡金属,它的电子—声子耦合系数相比贵金属金的电子—声子耦合系数大一个数量级,因而电子和晶格体系由高度非热平衡达到平衡状态所需的时间就会短一些。

图 3.5 和 3.7 分别是在 $t=10\text{ps}$ 时,100nm 的金膜和铬膜在两种不同的入射能流通量下,距前表面不同位置处的电子和晶格温度。从图 3.5 和 3.7 也可以看出,在超短激光脉冲作用下,两种金属薄膜中各个位置处的电子和晶格温度在 $t=10\text{ps}$ 时仍然处于非热平衡的状态,并且入射激光的能流通量越大,电子和晶格体系的温度差别也就越大。在两种不同的入射激光能量通量下,金膜前后两个表面,即 $L=0\text{nm}$ 和 $L=100\text{nm}$ 两处的电子和晶格温度都相差不大,而铬膜前后两个表面的电子和晶格温度却有着较大的差别。这是因为,金作为一种贵金属具有较弱的电子—声子耦合系数,其中热电子所携带的吸收能量在未来得及传递给晶格之前已经通过弹道输运的方式穿透到材料的内部,因而会出现金膜前后两个表面的电子和晶格温度都相差很小的情况。而铬作为一种过渡金属具有较强的电子—声子耦合系数,热电子所携带的吸收能量很快就可以通过电子—声子的相互耦合作用传递给晶格,其中热电子通过弹道输运穿透的深度非常有限,因而会出现铬膜前后

两个表面的电子和晶格温度都相差较大的情况。

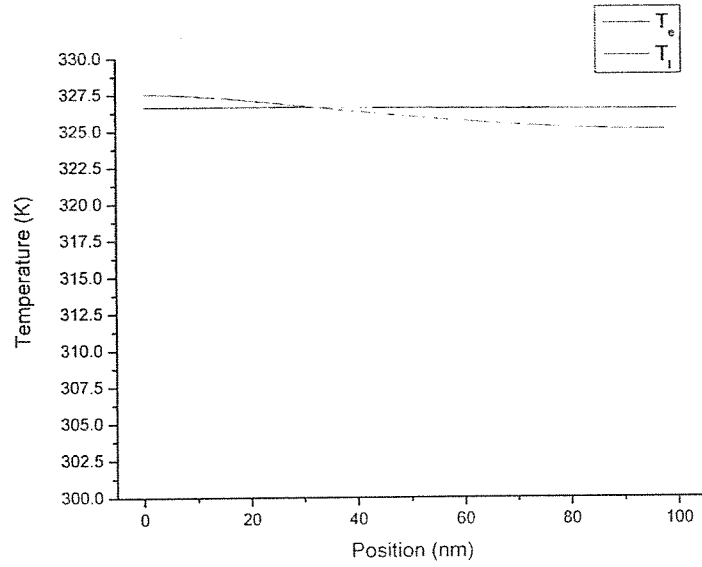


(a)

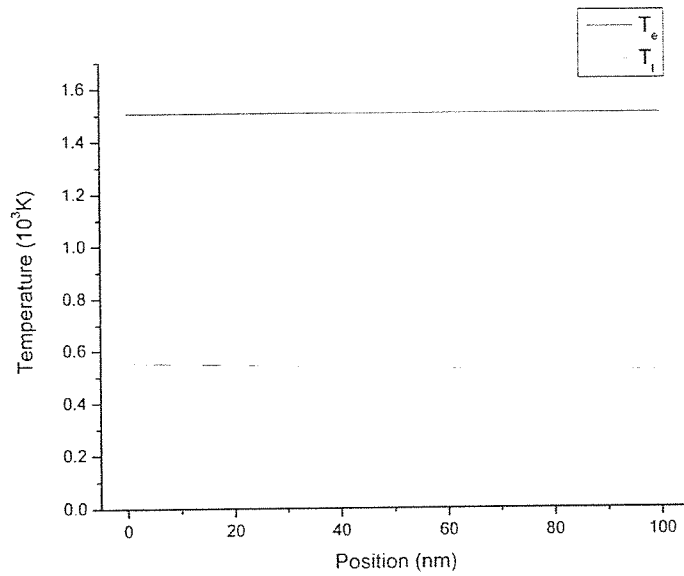


(b)

图 3.4 中心波长为 800nm, 脉冲宽度为 100fs 的飞秒激光脉冲辐射下 100nm 金膜前表面电子和晶格温度随时间演化的曲线 (a) $F=100\text{J/m}^2$, (b) $F=1000\text{J/m}^2$

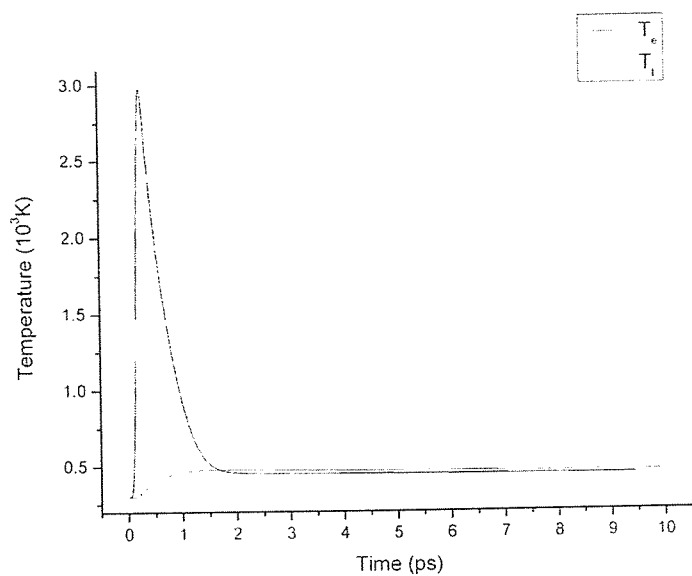


(a)

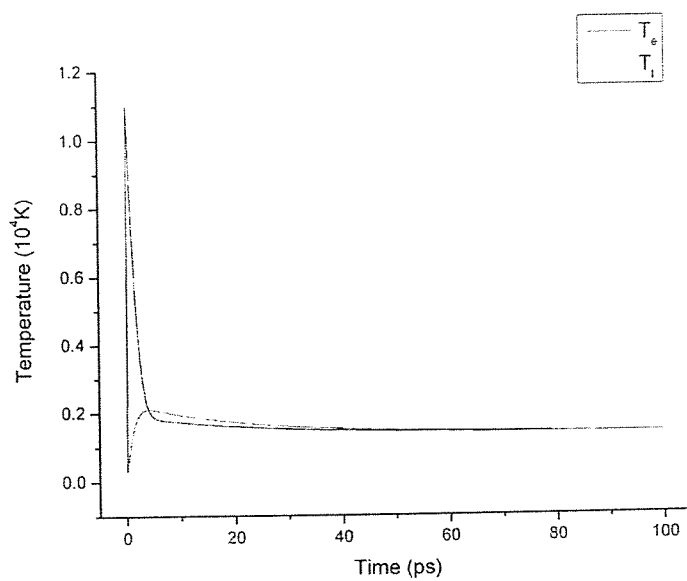


(b)

图 3.5 中心波长为 800nm, 脉冲宽度为 100fs 的飞秒激光脉冲辐射下 100nm 金膜距前表面不同位置处在 $t=10\text{ps}$ 时的电子和晶格温度 (a) $F=100\text{J/m}^2$, (b) $F=1000\text{J/m}^2$

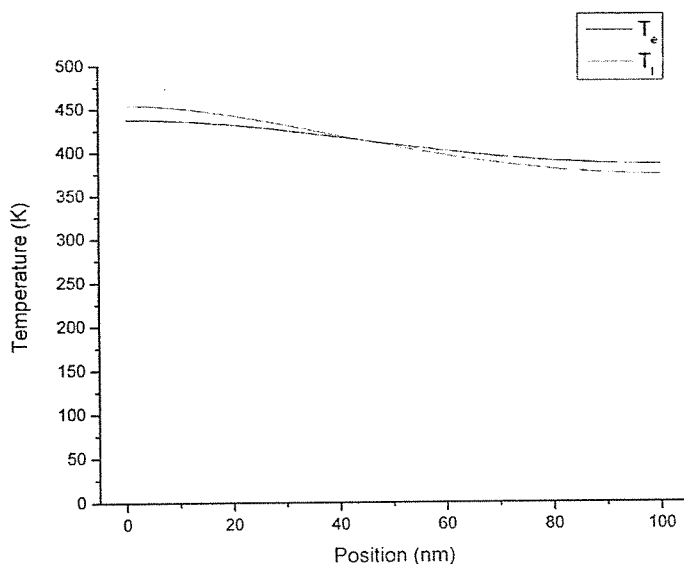


(a)

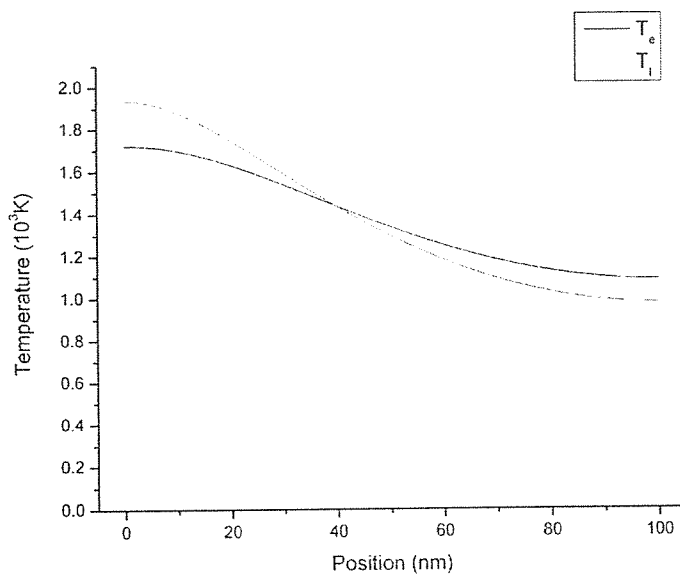


(b)

图 3.6 中心波长为 800nm, 脉冲宽度为 100fs 的飞秒激光脉冲辐射下 100nm 铬膜前表面电子和晶格温度随时间演化的曲线 (a) $F=100 \text{ J/m}^2$, (b) $F=1000 \text{ J/m}^2$



(a)



(b)

图 3.7 中心波长为 800nm, 脉冲宽度为 100fs 的飞秒激光脉冲辐射下 100nm 铬膜距前表面不同位置处在 $t=10\text{ps}$ 时的电子和晶格温度 (a) $F=100\text{J/m}^2$, (b) $F=1000\text{J/m}^2$

3.2.2 分子动力学模型

有关实验研究表明[117-125], 超短激光脉冲与材料的相互作用过程非常复杂, 并且容易受到激光参数, 材料性质, 以及周围环境的影响。在较高的激光强度下, 超短激光脉冲烧蚀材料的过程还伴随着非线性的相变过程, 比如熔化, 无定形化以及在烧蚀区域形成三维微结构[123]。超短激光脉冲烧蚀材料时存在的不同过程使得理论模拟非常困难。文献[126]曾最早采用分子动力学模型(Molecular Dynamics Model, MD)来模拟激光对材料的烧蚀, 它可以解释激光烧蚀材料过程中所存在的剥落, 相爆炸, 碎裂以及蒸发这些现象。

分子动力学模型是一种基于统计力学的计算方法, 它通过对材料中单个原子的受力进行分析, 追踪这一原子的运动轨迹, 进而根据统计方法得到整个模型的状态。在纳米尺度下, 原子或分子的热动量在空间上表现出强烈的统计特性, 这时连续介质力学的方法就不能预测材料中的微观热化过程, 而分子动力学的方法克服了连续介质力学方法的这一局限性。

在分子动力学方法中, 原子与原子之间的相互作用通过给定的势函数来描述。在面心立方(Face-centered Cubic, FCC)金属中, 莫尔斯势函数(Morse Potential Function)被证明是对原子之间相互作用的良好近似, 通过它可以得到材料的很多性质[127]。尽管有文献曾采用其他的势函数来进行激光与金属相互作用过程的分子动力学模拟, 例如嵌如式原子方法(Embedded Atom Method)[128], 但莫尔斯势函数的方法所需要的计算时间最短, 而且也没有证据表明哪一种势函数能够对超短激光脉冲烧蚀问题提供更好的描述。文献[127]中所给出的莫尔斯势函数的表达式如下:

$$\phi_{ij} = D[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)}] \quad (3-21)$$

式中 i, j 分别表示第 i 和第 j 个原子, D 表示原子总的离解能量, α 是一个常数, 它决定着莫尔斯势函数曲线的形状, r_{ij} 表示第 i 个原子和第 j 个原子之间的距离, r_0 表示原子之间平衡时的距离。当 r_{ij} 趋近于 r_0 时, ϕ_{ij} 趋近于 $-D$, 当 r_{ij} 变得足够大时, ϕ_{ij} 趋近于 0。根据莫尔斯势函数的表达式(3-21), 第 i 个原子和第 j 个原子之间的作用力可以写为:

$$F_{ij} = -\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} = 2D\alpha[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)}] \quad (3-22)$$

原子的运动轨迹由经典力学中的牛顿方程来描述, 它具有如下的形式:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} F_{ij} \quad (3-23)$$

这里, m_i 和 r_i 分别表示第 i 个原子的质量和位置。分子动力学模型求解的通用方法就是根据 t 时刻的原子位置, 速度以及其他动力学信息来获得 $t + \delta t$ 时刻的原子位置, 速度等动力学信息。方程(3-23)的求解是在逐步计算的基础上完成的, 有

很多不同的算法可以用来进行对其求解,其中 Verlet 算法由于具有较好的数值稳定性,收敛性以及计算相对简单而被广泛采用[126],后来为了进一步优化求解过程又有文献采用了改进的 Verlet 算法,如蛙跳(Leap-Frog)算法以及速度 Verlet 算法等对分子动力学模型进行求解[129]。

3.2.3 组合的双温—分子动力学模型

分子动力学模型对于模拟快速的非平衡过程是比较合适的,它可以揭示激光与材料相互作用时的一些微观机制。分子动力学方法的优势在于,只需要给出原子之间相互作用的具体形式,无需对所研究的过程作出一些假设条件。特别是,对于过热条件下的块状晶体[130]以及具有自由表面系统[131, 132]的熔化机制的微观分析,分子动力学方法已被证明是一种非常有效的工具。对于沸腾,亚稳液体的旋节线分解和碎裂[133],激光导致的压力波的产生和传播[134]以及激光烧蚀[120]的分子动力学模拟都有文献报导。然而,经典的分子动力学方法并不能直接应用于超短激光脉冲与金属相互作用过程的模拟,因为在超短激光脉冲的条件下,电子对于金属热导率的贡献占主要部分,而在传统的分子动力学方法中,只存在着晶格的贡献,这就在很大程度上低估了金属的热导率,这样会导致在样品表面辐射区激光能量沉积的非物理约束,并且没有考虑到计算结果与实验数据之间的直接对比。此外,由于电子在分子动力学模型中并没有明确的表示,金属中导带电子对激光能量的吸收以及电子—晶格非平衡的瞬态过程就不能重现。

为克服分子动力学模型的这些局限性,并结合双温模型的优势,文献[135]提出了一种组合的双温—分子动力学模型(Combined Two-temperature and Molecular Dynamics Model, TTM-MD),用来描述超短激光脉冲与金属材料相互作用的过程。在这种组合的 TTM-MD 模型中,采用分子动力学的方程代替了传统双温模型中表示晶格温度演化的方程,其模型方程具有如下的形式:

$$TTM: C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla [K_e(T_e, T_l) \nabla T_e] - G(T_e - T_l) + S(z, t) \quad (3-24)$$

$$MD: m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i + \xi m_i \vec{v}_i^T, T_l^{cell} = \sum_{i=1}^{N^{cell}} m_i (\vec{v}_i^T)^2 / (3k_B N^{cell}) \quad (3-25)$$

这里, C_e 表示电子热容, K_e 表示电子热导率, G 表示电子—声子耦合系数, $S(z, t)$ 表示材料内单位体积所沉积的激光能量。在 TTM-MD 模型中的分子动力学部分, m_i 和 r_i 分别表示第 i 个原子的质量和位置, F_i 表示由于内部原子之间相互作用而施加在第 i 个原子上的作用力。方程(3-25)相比常规的分子动力学方程增加了一个附加项 $\xi m_i \vec{v}_i^T$, 它用来表示电子和声子之间的相互耦合作用。TTM-MD 模型方程中的 T_l^{cell} 表示局域晶格温度,对于每一个计算单元,它可以由原子热运动

的平均动能获得，原子热运动的速度定义为：

$$\bar{v}_i^T = \bar{v}_i - \bar{v}^c \quad (3-26)$$

其中， $\bar{v}_i$ 表示第 i 个原子的实际运动速度， $\bar{v}^c$ 表示第 i 个原子所属计算单元质心的运动速度。

TTM-MD 模型方程(3-24)和(3-25)一般采用有限差分的方法来求解 T_e ，同时还要利用分子动力学的积分方法来求解原子的运动情况。根据 John von Neumann 稳定性判据，方程(3-24)有限差分时间和空间离散化的单元步长可以由下式进行估计[135]：

$$\Delta t_{FD} \leq 0.5(\Delta x_{FD})^2 C_e(T_e) / K_e(T_e, T_l) \quad (3-27)$$

因为热容和热导率的数值给出了最小的时间步长。有限差分求解方程(3-24)时可以采用的最大时间步长一般要小于求解方程(3-25)采用的分子动力学方法中的时间步长。因而，在组合的 TTM-MD 模型方程求解过程中，分子动力学方法所选用的时间步长 Δt_{MD} 可以为有限差分方法中时间步长 Δt_{FD} 的整数倍，即满足：

$\Delta t_{MD} = n\Delta t_{FD}$ 。由 TTM-MD 模型中的分子动力学部分所得到的关于辐射金属材料的膨胀，密度变化以及在较高入射激光能流通量下瓦解的模拟结果，可以对模型中的连续部分所描述的特性进行解释。

双温模型在电子系统对超短激光脉冲能量的吸收和电子与晶格之间的能量交换方面可以提供充分的描述，而分子动力学模型在晶格过热，熔化以及烧蚀的非平衡过程的模拟上是非常合适的。因此，可以说组合的 TTM-MD 模型综合了双温和分子动力学两种模型的优势。

3.2.4 超快热弹性模型

尽管上述用来模拟激光与金属相互作用的几种模型都具有各自的优点和适用范围，但它们都没有涉及到在超短激光脉冲作用下材料的热弹应力响应，特别是对于超短激光脉冲作用下的金属薄膜，热应力的作用可能会对材料的超快变形起到非常重要的作用。

最近，J. K. Chen 等人在热电子爆炸模型和双重双曲线模型的基础上提出了一种新的超快热弹性模型 (Ultrafast Thermoelasticity Model, UTEM) [136]。这一模型包括以下几个部分：(1) 热输运中双重双曲线特征的两步热传导过程，(2) 晶格温度与应变速率的耦合过程以及 (3) 动量转移中的热电子爆炸效应。在三维空间下，这种描述金属薄膜超快热机械响应的非线性瞬态全耦合方程具有如下的形式：

$$\rho \ddot{u}_i = \sigma_{ji,j} + 2\Lambda T_e T_{e,i}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3-28)$$

$$C_e \dot{T}_e = -q_{ei,i} - G(T_e - T_l) + S \quad (3-29)$$

$$\tau_e \dot{q}_{ei} + q_{ei} = -K_e T_{e,i} \quad (3-30)$$

$$C_l \dot{T}_l = -q_{li,i} + G(T_e - T_l) - (3\lambda + 2\mu)\alpha T_l \dot{\varepsilon}_{ii} \quad (3-31)$$

$$\tau_l \dot{q}_{li} + q_{li} = -K_l T_{l,i} \quad (3-32)$$

在方程(3-28)-(3-32)中, ρ 表示材料的质量密度, u_i 表示晶格的位移, σ_{ij} 表示热弹应力, Λ 表示描述热电子爆炸力的系数, T 表示温度, C 表示热容, q_i 表示热流矢量, G 表示电子-声子耦合系数, S 表示材料内所吸收的体激光源项, τ 表示弛豫时间, K 表示热导率, λ 表示材料的拉姆 (Lamé) 常数, μ 表示材料的剪切模量, α 表示材料的热膨胀系数, ε_{ij} 表示应变。下标 i, j 和 $k(=1, 2, 3)$ 分别是指三维空间中的三个空间坐标。逗号 “,” 和句号 “.” 分别表示关于空间和时间坐标的导数。具有下标 e 和 l 的物理量分别表示它们是属于电子体系还是晶格体系的。

对于上述方程(3-28)-(3-32)中的热电子爆炸系数 Λ , Falkovsky 和 Mishchenko 曾在文献[137]中给出了一个估计表达式:

$$\Lambda = gC_{e0} \cong C_{e0} \quad (3-33)$$

这里 C_{e0} 是电子热容 $C_e(T_e)$ 在热平衡状态下的热容, $C_e(T_e)$ 具有如下的形式[138]:

$$C_e(T_e) = C_{e0} T_e \quad (3-34)$$

电子弛豫时间 τ_e 是电子和晶格温度的函数, 其表达式为[139]:

$$\tau_e = \frac{1}{A_e T_e^2 + B_l T_l} \quad (3-35)$$

其中 A_e 和 B_l 是与材料有关的常数。晶格弛豫时间 τ_l 由下式给出[140]:

$$\tau_l = \frac{3K_l}{C_l V_s^2} \quad (3-36)$$

其中 V_s 是材料中的声速。

超快热弹性模型方程(3-28)-(3-32)可以采用有限元方法 (Finite Element Method, FEM) 进行求解, 其中对于动量守恒方程(3-28)的有限元矩阵的形式可以写为[136]:

$$[m]\{\ddot{u}\} + [k]\{u\} = \{f_{T_i}\} + \{f_{T_e}\} \quad (3-37)$$

这里, $\{\ddot{u}\}$ 和 $\{u\}$ 分别是节点的加速度和位移矢量, $[m]$ 和 $[k]$ 分别是质量和刚度矩阵, $\{f_{T_i}\}$ 和 $\{f_{T_e}\}$ 分别是由非均匀晶格温度导致的经典热载荷矢量和热电子爆炸力矢量。在每一个计算时间步长内, 温度变化的速率首先由能量方程(3-29)和

(3-31)算得, 然后利用有限元网格将温度向前推进一步。一旦计算出这一网格单元得温度, 热流的变化速率就可以由本构方程(3-30)和(3-32)求出, 这样热流也利用有限元网格进行了更新。根据当前的温度和热流矢量, 节点位移 $\{u\}$ 就可以通过利用等加速度 Newmark 时间积分方案[141]对有限元矩阵方程(3-37)求解获得。在应力被计算出之后, 上述求解程序在下一个时间步长内重复执行就可以进行下一步求解过程。

3.3 总结

本章主要介绍了飞秒激光脉冲与透明介质以及金属材料相互作用时的各种理论模型。

对于透明介质材料, 在超短激光脉冲的作用下, 存在着非线性的吸收过程, 这一非线性吸收过程主要包括光致电离和雪崩电离两类激发机制, 其中光致电离又根据绝热参数的不同, 可分为隧道电离和多光子电离, 或者介于二者之间隧道与多光子相混合的电离。透明介质的非线性吸收过程可以用速率方程模型来进行描述。

对于金属材料, 在超短激光脉冲的作用下, 一般遵循着线性金属光学的规律, 它对入射激光能量的吸收通常表现为自由载流子的吸收。描述超短激光脉冲与金属相互作用的模型有很多种, 比如双温模型, 分子动力学模型, 组合的双温分子动力学模型, 以及超快热弹性模型等等, 这几个模型各有千秋, 分别适用于解释超短激光脉冲烧蚀金属材料时所出现的各种不同的现象和过程。

4 飞秒激光脉冲参数的测量

现在实验室所获得的最短飞秒激光脉冲可接近光学周期,在这些实现超短脉冲的方案中,可以通过光参量放大,用单模光纤对连续谱进行压缩,产生二次谐波,或者直接从 Ti:sapphire 激光器谐振腔中产生。要想获得这些超短激光脉冲的相关信息,就需要选择合适的工具和仪器对超短激光脉冲的有关参数进行准确地测量。

现有的最快的光电探测器和宽带示波器的响应时间只能达到纳秒或几个皮秒的量级,当探测器或调制器的响应时间不足以小于脉冲的宽度时,就无法利用线性测量系统如光电二极管、干涉仪和光谱仪等得到超短激光脉冲的强度和位相信息。另一方面,实际应用的一些超短激光脉冲的光谱结构和时间形状都非常复杂,简单的测量工具无法满足实际的要求,而这就需要强有力的测量工具能够实现对超短激光脉冲的准确测量。到目前为止,已经有了多种不同的测量方法,包括强度自相关,二次谐波频率分辨光学开关法(SHG-FROG)等超短激光脉冲测量方法[142],下面以这两种测量方法为例对飞秒激光脉冲参数测量的方法和原理进行介绍,并给出利用实验室自行搭建的基于 Dammann 光栅的 FROG 测量装置对所用飞秒激光脉冲的相关测量结果。

4.1 强度自相关法

最早同时又是最简单的脉冲测量方法是采用光谱仪测量脉冲的光谱,但是这种测量方法没有给出光谱位相的任何信息,并且脉冲的时间特性无法确定。用于测定亚皮秒脉冲的最简单的方法是强度和干涉自相关[143-145],这些方法已被应用了几十年,目前还在应用于某些超快过程的分析。

所谓自相关法就是让待测的激光脉冲通过一个 Michelson 干涉仪结构的装置,使同一脉冲分为幅度上同等大小、时间上有延迟的两个脉冲,这样的两个脉冲通过一个二倍频的非线性晶体产生二次谐波信号,根据延迟时间的不同,二次谐波信号的大小也不同。二次谐波信号随着脉冲延迟的变化即对应于脉冲的二阶自相关函数。通常情况下,由于一个入射脉冲只对应于某一个延迟时间,换句话说,也就是只对二阶自相关函数曲线上的一点有贡献,因此,一条完整的二阶自相关函数对应于许多个脉冲。从这一意义上来说,二阶自相关函数实际上也可看作是一种光学的自采样法。

强度自相关有两种结构：共线强度自相关和非共线强度自相关。在共线强度自相关结构中，自相关信号叠加有很强的背景，这种方法已经很少采用。非共线强度自相关记录的是无背景的信号，这种结构目前还被广泛应用着，它的结构图如图4.1所示。在非线性晶体的输出表面，可以看到五个光束：靠外的光束为两束入射光及它们对应的倍频光，中间部分两束入射光的乘积。光电管只接收中央部分的光，把入射光和它们对应的倍频光过滤掉。由于光电倍增管的反应时间较慢，光电流正比于积分时间内信号光所聚集的能量。记录的光电流是迈克尔干涉仪结构中产生的两个脉冲之间延迟的函数，通过调节延迟臂使时间延迟变化。

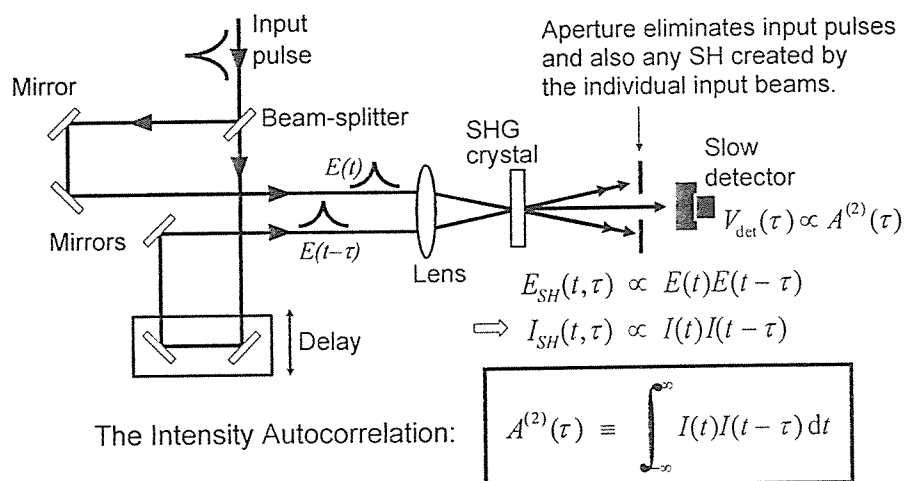


图 4.1 强度自相关结构示意图

由于二阶非线性晶体具有非零二阶介电张量，非线性张量产生一个输入电场的二次谐波振荡电场，在强度自相关法中输入电场为两个脉冲场的叠加，产生的二次谐波场为：

$$E^{(SH)} \propto \chi^{(2)} [E(t) + E(t-\tau)]^2 = \chi^{(2)} [E(t)^2 + 2E(t)E(t-\tau) + E(t-\tau)^2] \quad (4-1)$$

$\chi^{(2)}$ 表示二阶非线性张量， τ 表示两个脉冲之间的延迟。上式中等号右边的第一项和第三项对应于上面提到的倍频光；由于动量守恒，所以倍频光和信号光是分开的，这样在非线性晶体的后面放置一个小孔很容易把倍频光挡住。式中的第二项表示信号项，让信号项通过小孔，用慢速探测器进行探测，探测器的输出电流与信号光中的能量成正比，也与积分信号强度成正比。记录的探测器电流 $I_{ac}(\tau)$ 是延迟时间 τ 的函数：

$$I_{ac}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)E(t-\tau)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau) dt \quad (4-2)$$

在分析脉冲形状时，自相关函数的宽度与脉冲的宽度之间存在着定量的关

系。然而,在分析脉冲形状总是假设待测脉冲是无啁啾的或是线性啁啾的。同时由于自相关函数只与脉冲的强度有关,可以得到的位相信息非常有限,例如,假定脉冲是线性啁啾的,啁啾量可以通过比较光谱带宽与实际测得的脉冲宽度而得到。但是由于方程(4-2)是关于时间反演对称的,因此脉冲啁啾的正负却无法确定。目前,强度自相关测量方法中存在的问题在于以下这些方面:

- 1) 强度自相关图中同一个强度分布曲线可以对应于多个不同形状的脉冲;
- 2) 强度自相关法产生的是强度傅立叶变换的大小,无法反映出位相信息;
- 3) 用强度自相关法很难把不同的脉冲分辨开,包括脉冲的形状和位相;
- 4) 在实际使用的二次自相关仪中,如果基频光和倍频光是共线的,则得到的是带背景的二次自相关函数;如果基频光和倍频光是非共线的,则得到的是无背景的二次自相关函数;根据二次谐波探测系统的时间响应特性的不同,二次自相关函数又分为条纹分辨的二次自相关函数和强度自相关函数。事实上两者都是光强的自相关函数,只是分辨率不同而已。前者分辨了不同光波周期期间的相干和相消叠加,而后者则平滑掉了这种叠加;
- 5) 值得指出的是激光脉冲的二阶自相关函数曲线与所测脉冲间并没有一一对应的关系。使用这种方法要求事先假定脉冲的形状才能够得出脉宽大小。换句话说,由二阶自相关函数导出的脉宽具有一定的不确定性。必须事先设定脉冲波形,才能计算飞秒脉冲宽度。由于脉冲的形状无法靠自相关曲线的形状判断,这使测量自相关曲线来求脉冲宽度的方法误差较大,特别是对脉宽为十几个飞秒,至几个飞秒的脉冲误差会更大,为了获得光脉冲强度的形状和全半高宽的信息,除了上述自相关曲线外,还需要其对应的功率频谱的信息,而且在判断脉冲形状时存在较多的人为因素,严重影响计算结果。

4.2 频率分辨光学开关法

频率分辨光学开关法并不是一个单独的脉冲测量技术,而是属于光谱测量方法范围,此外,所有的频率分辨光学开关技术都使用了自相关式实验结构。频率分辨光学开关法对非线性晶体中相对延迟变化的两个脉冲之间的相互作用产生的信号进行光谱分辨。最为广泛应用的频率分辨光学开关法是二次谐波一频率分辨光学开关法[146,147],二次谐波一频率分辨光学开关法中记录的信号对应于强度自相关的光谱分辨,它是最灵敏的频率分辨光学开关装置,而且是唯一的能够对非放大脉冲进行测量的装置。在传统的非共线二次谐波一频率分辨光学开关装置中,两个脉冲之间的有限的光束交叉角度限制着装置可以达到的时间分辨率,而共线的二类二次谐波一频率分辨光学开关装置则克服了这一限制[148]。

4.2.1 频率分辨光学开关法的基本原理

频率分辨光学开关对强度自相关仪结构中产生的信号进行光谱分辨。在所有

不同结构的频率分辨光学开关装置中, 探测信号都有如下的形式:

$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)g(t-\tau)\exp(i\omega t)dt \right|^2 \quad (4-3)$$

$g(t-\tau)$ 是有着变化延迟 τ 的开关脉冲; $S(\omega, \tau)$ 是光谱图, 光谱图可以写成输入脉冲的维格纳分布和开关脉冲的卷积。因此, 频率分辨光学开关法测量的是平滑形式的输入脉冲的维格纳分布。从 (4-3) 式可以看出, 一个无限短的开关脉冲进行扫描只产生脉冲的强度 $I(t)$; 反之, 连续的开关产生脉冲的光谱 $I(\omega)$; 这两种情况下都丢掉了脉冲的位相信息。另一方面, 一个有限长度的开关脉冲, 可以产生被扫描输入脉冲的每一部分光谱, 而这每一部分光谱依然缺乏位相信息, 缺乏的位相信息可以由输入脉冲和开关脉冲在不同的时间延迟所形成的整套光谱提供的信息进行补偿。在测量超短脉冲时, 较为理想的情况是开关脉冲略短于被测脉冲, 但是超短脉冲是如此之短, 我们并不能按照我们的意愿进行选择, 而只能选择脉冲本身—因为无法确定输入脉冲的特性, 同样无法知道开关脉冲的特性。因此, 在传统的光谱图反演算法中需要预先知道开关函数这一条件在测量超短脉冲中是无法满足的。把式(4-3)写成另外一种形式可以解决这一问题, 对式(4-3)进行替换, 有如下的形式:

$$S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{sig}(t, \tau)\exp(i\omega t)dt \right|^2 \quad (4-4)$$

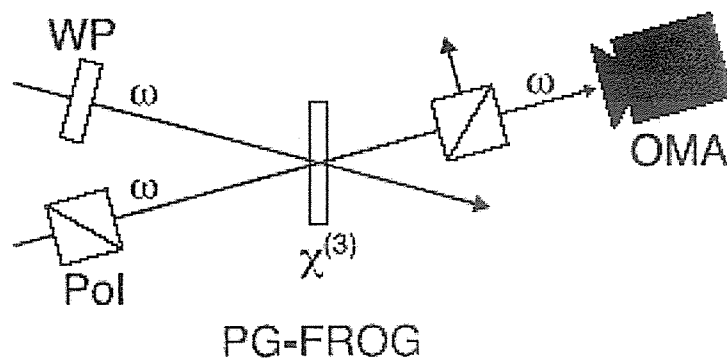
式(4-4)描述了一个事实: 信号场 $E_{sig}(t, \tau)$ 用光谱仪进行分辨, 上式可以进一步写成:

$$S(\omega, t) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_{sig}(t, \Omega)\exp[i(\omega t + \Omega \tau)]dtd\Omega \right|^2 \quad (4-5)$$

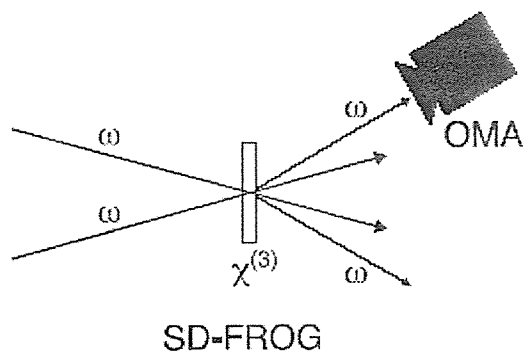
Ω 是时间延迟 τ 的傅立叶共轭变量。从式(4-5)可以看出所测得的量可以理解为 $E_{sig}(t, \Omega)$ 的二维傅立叶变换的平方大小。如果知道了 $E_{sig}(t, \Omega)$, 就可以直接得到输入脉冲的电场 $E(t)$, $E(t) = E_{sig}(t, \Omega=0)$ 。因此, 从频率分辨光学开关的描述图中再现出待测的输入脉冲实际上就是要从 $E_{sig}(t, \Omega)$ 的二维傅立叶变换的平方大小构建出复函数 $E_{sig}(t, \Omega)$ 。一维的情况下, 这个问题是无解的, 否则可以直接从超短脉冲的光谱构建出它的复电场; 然而, 在二维情况下, 只要得到有关 $E_{sig}(t, \Omega)$ 的一定信息, 这个问题就可以得到解决。在图像处理中, 有限的图像数据作为信息就可以实现二维位相再现。在频率分辨光学开关法中, 为了解决位相再现问题需要额外的限制条件, 需要精确地知道频率分辨光学开关的信号是如何由输入脉冲产生的及这一过程中的非线性反应。

4.2.2 二次谐波频率分辨光学开关法

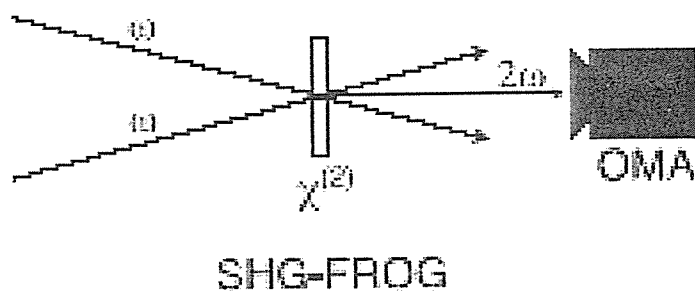
在频率分辨光学开关装置中所进行的非线性反应决定着描述图的准确形状，人们提出和展示了很多不同的非线性反应用于频率分辨光学开关法测量，如偏振开关法，自衍射法和二次谐波法等[149-151]，它们的光线结构图如图 4.2，这里我们重点考虑二次谐波法。



(a)



(b)



(c)

图 4.2 (a) 偏振开关法非线性反应的光线结构图; (b) 自衍射法非线性反应的光线结构图; (c) 二次谐波频率分辨光学开关法非线性反应的光线结构图

不同结构的频率分辨光学开关法, $E_{sig}(t, \tau)$ 有着不同的表达形式。在 (4-4) 式中, 信号场 $E_{sig}(t, \tau)$ 的形式取决于频率分辨光学开关法非线性反应的光线结构, 对于二次谐波频率分辨光学开关结构而言, 它具有以下形式的表达式:

$$E_{sig}^{SHG}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau) \quad (4-6)$$

二次谐波频率分辨光学开关是目前唯一使用二阶非线性的装置, 这一低阶非线性使得它成为最为在所有的频率分辨开关装置中最为灵敏的, 可以直接测量来自于谐振腔的低能量脉冲。二次谐波频率分辨光学开关法可以认为是光谱分辨的无背景的信号自相关。图 4.3 为二次谐波光学频率分辨开关法测量飞秒脉冲装置示意图, 一束飞秒光被分光镜分成两束完全相同的光束, 这两束光被会聚到响应极快的非线性晶体中, 其中延迟臂的脉冲作为扫描开关脉冲, 对固定臂的脉冲进行扫描, 对被扫描脉冲进行光谱分辨, 这里只是用光谱仪代替了强度自相关中的光谱积分探测器。

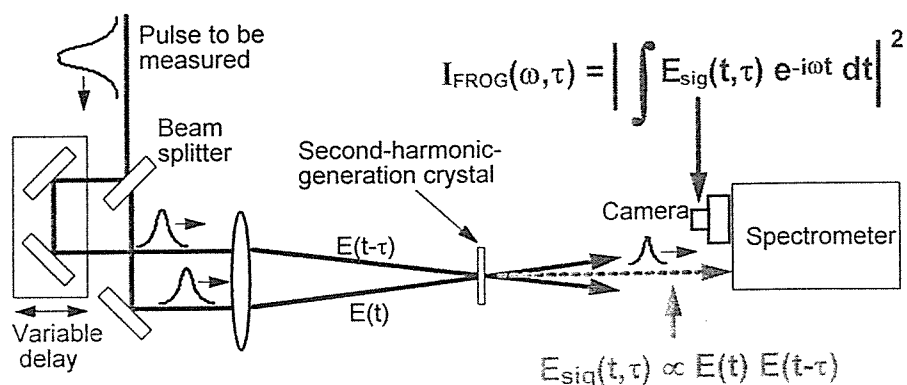


图 4.3 二次谐波频率分辨光学开关装置示意图

正如前面所提到的, 二次谐波频率分辨光学开关法得到的描述图为:

$$S_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t-\tau)\exp(i\omega t)dt \right|^2 \quad (4-7)$$

很明显, 在二次谐波频率分辨开关装置中实际是用输入脉冲同时作为开关脉冲的。图 4.4 为二次谐波频率分辨开关测量中所得到的一个描述图。从图中可以看出, 二次谐波频率分辨图和强度自相关一样是时间反演对称, 也就是说脉冲 $E(t)$ 和它的反演脉冲 $E(-t)$ 产生同样的描述图, 因此对于算法再现来说是无法区分的。在实际中, 这种不可分辨性可以采取下列方法中的任何一种进行解决: 一是在光束中加入玻璃进行第二次测量, 两个可能的脉冲中只有一个在两次测量中是相同的; 另外一种方法是事先知道脉冲的某些特性, 例如脉冲啁啾的正负号。

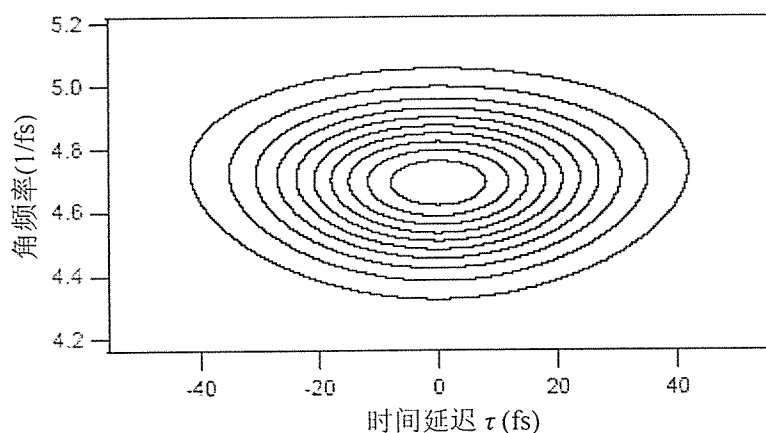


图 4.4 10fs 的高斯脉冲通过 3mm 的熔融石英后的二次谐波频率分辨描述图

如果输入的待测脉冲由两个或多个分开的小的脉冲组成, 这时二次谐波频率分辨开关法测量也会造成不确定性。在这种情况下, 单独的小脉冲之间的相对位相为 φ 和 $\varphi + \pi$ 时会产生同样的描述图, 从而无法区分。

对描述图分别沿频率轴和时间轴进行积分可以得到两个重要的定量关系式, 这种关系式被称为边界, 描述图沿频率轴积分可得到延迟边界:

$$M_{\tau}^{SHG}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) d\omega \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (4-8)$$

因此二次谐波频率分辨光学开关的延迟边界与强度自相关是一样的, 只有一个因子的差别。把延迟边界与单独记录的强度自相关描述图进行对比可以揭示出频率分辨光学开关装置中延迟的校正误差。描述图沿时间轴积分可以得到频率边界:

$$M_{\omega}^{SHG}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) d\tau \propto I(\omega) * I(\omega) \quad (4-9)$$

频率边界与输入脉冲光谱 $I(\omega)$ 的自卷积成正比。因此，测量脉冲的光谱就可以检测出频率分辨光学开关描迹图中沿频率方向的对称性误差，沿频率方向也最容易发生对称性误差。还有其他的一些原因可以产生误差，如频率分辨光学开关数据中不正确的波长校正，探测系统中与波长有关的灵敏度，非线性晶体的有限带宽及与频率有关的模式尺寸效应。可以用频率边界对频率分辨光学开关法得到的数据进行校正，方法是用计算的自相关卷积与频率边界的比率乘以频率分辨得到的数据。

通常，频率分辨开关法得到的数据是 $N \times N$ 网格结构，在脉冲重构算法中可以对这些数据进行快速傅立叶变换，再现出脉冲的形状。

4.2.3 脉冲重构算法

在从描迹图的数据再现出脉冲的迭代算法中，以下列误差矩阵作为判断算法是否收敛的依据：

$$G = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N |I_{FROG}(\omega_i, \tau_j) - \alpha I_{FROG}^{meas}(\omega_i, \tau_j)|^2} \quad (4-10)$$

$I_{FROG}^{meas}(\omega_i, \tau_j)$ 表示测量得到的数据， $I_{FROG}(\omega_i, \tau_j)$ 表示从再现的脉冲中计算得到的描迹图， α 是标量因子，标量因子的选择将使 G 最小化。 G 是指频率分辨误差，最小的误差依赖于描迹图网格的尺寸 N 。

最初从频率分辨开关描迹图再现出脉冲的算法称为基本的频率分辨光学开关算法[152, 153]。这种算法的框架如图4.5所示，算法从开始猜测脉冲的电场开始，并计算相应的信号场 $E_{sig}(t, \tau)$ ，然后对时间进行傅立叶变换产生 $E_{sig}(\omega, \tau)$ ， $E_{sig}(\omega, \tau)$ 的平方大小等于描迹图 $I_{FROG}(\omega, \tau) = |E_{sig}(\omega, \tau)|^2$ ，二维复函数 $I_{FROG}(\omega, \tau)$ 的大小逼近测得的描迹图的数据，二者的大小关系为：

$$E_{sig}(\omega, \tau) = \frac{E_{sig}(\omega, \tau)}{|E_{sig}(\omega, \tau)|} \sqrt{I_{FROG}^{meas}(\omega, \tau)} \quad (4-11)$$

而位相保持不变。对信号场 $E_{sig}(\omega, \tau)$ 进行逆傅立叶变换，得到时域的信号场 $E_{sig}(t, \tau)$ ，对这一信号场进行关于 τ 的积分，得到脉冲的电场 $E(t)$ ，然后进行下一次运算。从这些联系中提取脉冲电场 $E(t)$ 并继续运算信号场，使算法逼近于有效的描迹图，误差的大小用于控制算法的收敛性。

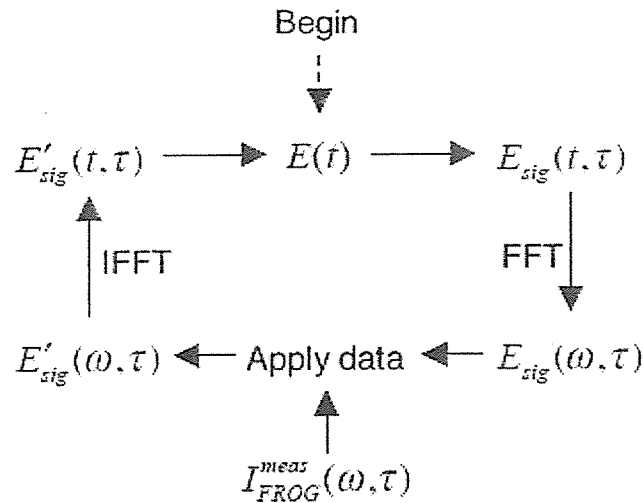


图 4.5 基本傅立叶算法框架图 (FFT-傅立叶变换, IFFT-逆傅立叶变换)

基本的频率分辨光学开关算法在每次迭代运算时速度是很快的,但是有一些缺陷。对于比较复杂的脉冲,如双脉冲和自相位调制的脉冲而言,算法的收敛性很慢甚至停止。对算法进行了改进以提高它的收敛性,但是以复杂性和速度为代价的。

K. W. DeLong提出了广义投影算法[154]。这一算法的基本思想是从已知的信号场(对二次谐波而言 $E_{sig}(t, \tau) = E(t) E(t-\tau)$)和实验数据(式(4-11))出发,对再现的信号场定义两个明显的约束条件,如图4.6所示,把猜测的信号场 $E_{sig}(t, \tau)$ 交替投影到由两个约束条件所决定的子空间中,从而找到满足这两个条件的信号场。如果限制条件定义了一个唯一的解,那么子空间的猜测信号场将会交叉于一点,这一点即为求解的信号场。

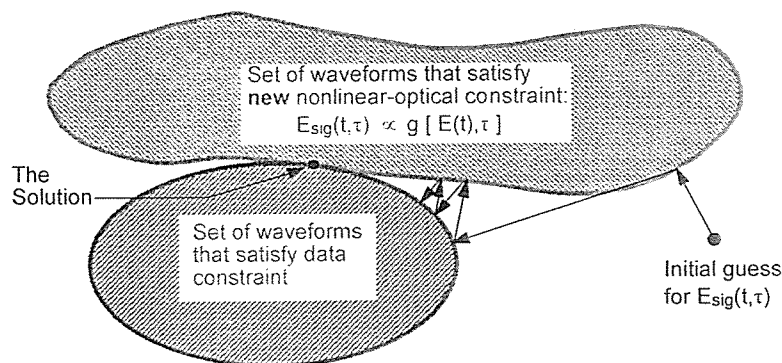


图 4.6 广义投影算法框架图

广义投影算法的流程图如图4.7所示，大部分步骤与基本频率分辨光学开关算法一样。第一个投影是实验约束满足(4-11)式，第二个投影也即与基本频率分辨光学开关算法的主要区别是数学形式约束，并不是从信号场 $E_{sig}(\omega, \tau)$ 关于 τ 的积分中提取脉冲电场，而是从(4-12)式决定的误差迭代运算中的最小误差来得到电场：

$$Z = \sum_{i,j=1}^N \left| E_{sig}(t_i, \tau_j) - E(t_i)E(t_i - \tau_j) \right|^2 \quad (4-12)$$

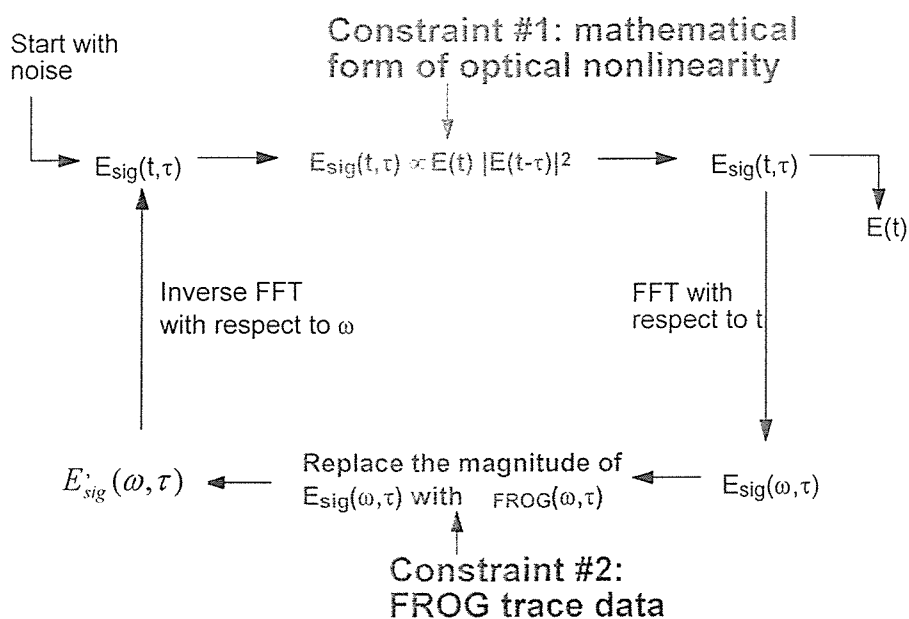


图 4.7 广义投影算法流程示意图

实际上，在二次谐波频率分辨结构的表达式(4-12)中，其第二项与频率分辨开关的结构有关。在算法中加入数学形式的限制不仅使算法更为有效，而且使脉冲再现过程更加灵活，例如，可以把频率分辨开关技术应用于非瞬间的非线性作用。

广义投影算法的一个缺陷是运算相对较慢，因此脉冲再现时经常从基本的频率分辨算法开始对脉冲进行初步的估计，当基本频率分辨算法停止时广义投影算法就开始对结果进行进一步的提炼。

4.2.4 局限性和误差来源

为了使脉冲重构算法容易收敛，必须对试验数据进行一定的处理包括实验数据的取样。例如，在进行算法之前必须从数据中减去恒定的背景[155]，同时根

据图像处理理论,必须去掉实验噪音。除了噪音,实验仪器中波长或时间延迟校正不精确都会导致极大的误差,还有其他的一些原因都可能导致误差的产生。在下面的小节中,我们讨论频率分辨开关测量技术的局限性和误差来源及如何避免这些误差,重点讨论二次谐波频率分辨开关结构。

(1) 光谱校正对测量的影响

由于频率分辨光学开关是从一系列的二次谐波光谱再现出脉冲轮廓,光谱校正误差能够导致再现算法发生畸变,因此必须对产生二次谐波过程中的光谱变化和测量装置的探测效率进行正确的校正。进行有关的简化,二次谐波的产生效率可以从晶体的有关参量计算出来[156]。首先,我们假定只有二次谐波过程对信号有作用;第二,二阶非线性张量的色散可以用经典的谐振模型近似。对于频率为 ω_1 、 ω_2 和 ω_3 的三波相互作用而言,应用这一模型可以得到:

$$\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \propto \chi^{(1)}(\omega_1)\chi^{(1)}(\omega_2)\chi^{(1)}(\omega_3) \quad (4-13)$$

其中,线性张量

$$\chi^{(1)}(\omega) = n^2(\omega) - 1 \quad (4-14)$$

第三,假定入射光是高斯型脉冲,并且所有的频率具有相同的光束参量。第四,在二次谐波频率分辨光学开关中的非共线结构可以忽略。根据上述假定,可以得到一类位相匹配变换的效率:

$$R(\omega, L) = \frac{\omega^2}{n_e(\omega)} \left\{ n_e^2(\omega) - 1 \left[n_o^2(\omega/2) - 1 \right]^2 \right\} \sin^2 \left(\frac{\Delta k(\omega)L}{2} \right) \quad (4-15)$$

ω 表示二次谐波的频率, L 是晶体的长度, n_e 和 n_o 分别表示非常光和寻常光的折射率, Δk 表示位相匹配,并且有:

$$\Delta k(\omega) = k_e(\omega) - 2k_o(\omega/2) \quad (4-16)$$

同样,对于二类位相匹配,可以得到变换效率为:

$$R(\omega, L) = \frac{\omega^2}{n_e(\omega)} \left\{ n_e^2(\omega) - 1 \left[n_o^2(\omega/2) - 1 \right] \left[n_e^2(\omega/2) - 1 \right] \right\} \sin^2 \left(\frac{\Delta k(\omega)L}{2} \right) \quad (4-17)$$

$$\Delta k(\omega) = k_e(\omega) - k_o(\omega/2) - k_e(\omega/2) \quad (4-18)$$

测量得到的描述图 $S_{FROG}^{meas}(\omega, \tau, L)$ 与校正的描述图 $S_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau)$ 之间的关系为:

$$S_{FROG}^{meas}(\omega, \tau, L) \propto Q(\omega)R(\omega, L)S_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) \quad (4-19)$$

$Q(\omega)$ 为探测效率。在上面的结论中采取了简单化的假定,这些假定并不总是合理的,尤其是当脉冲宽度小于10 fs时。另外,装置的非共线结构并不是总可以

被忽略。

在频率分辨光学开关中经常使用非共线结构,在非线性晶体中的有限光束交叉角,导致了延迟对横向坐标的依赖性,如图 4.8 所示。在所有的单发自相关仪结构中都使用了这种效应。然而,对于多发的测量装置而言,这种效应产生了局限性。因为在晶体中记录下空间积分信号,沿横向变化的延迟积分降低了时间分辨率。如果待测的脉冲小于 10 fs,时间分辨率的降低导致了极大的误差。下面我们重点讨论多发的二次谐波频率分辨光学开关装置中的几何模糊效应。

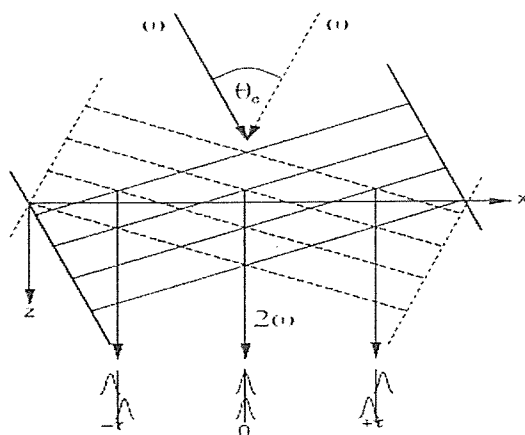


图 4.8 结构模糊效应 示意图中两束光（一束为虚线，一束为实线）在非线性晶体中形成了一个交叉角，位相前沿与光束的传播方向垂直。在确定的距离 Z 处，中心交叉的两个位相前沿彼此之间的延迟为零，而其它位置的位相前沿有不同的相对延迟。

在非共线结构中,时间分辨率与抑制干涉条纹是相互联系的,时间分辨率越小容易产生干涉条纹。假定脉冲在时间和空间上都是高斯轮廓,而且满足位相匹配条件,交叉角 θ_0 很小,则时间分辨率 δt 为:

$$\delta t = \theta_0 \frac{w_0}{c} \quad (4-20)$$

w_0 是焦平面处的光束半径, c 是光速, θ_0 需要根据记录描述图的抑制条纹要求进行选择。从畸变描述图中再现的脉冲宽度 τ_m 与有效的脉冲宽度 τ_p 之间的关系为:

$$\tau_m^2 = \tau_p^2 + \delta t^2 \quad (4-21)$$

对理想的空间光束轮廓来说,远场发散角与近场光束尺寸 w_0 的乘积是恒量而且只与波长有关。在文献中,对于中心波长为 800nm 的非共线二次谐波频率分辨光学开关的最终时间分辨率为 $\delta t = 0.4\text{fs}$ 。在实验中,选择的角应该明显大于这一数值,以避免描述图产生有害的干涉条纹,这导致了时间分辨率 δt 大于 1.5fs。