

## 染料基态恢复时间的测量

张包铮 张行愚 陈文驹

(南开大学物理系)

### Determination of comparable ground state recovery time with pulse width on dye by pump-probe method

Zhang Baozheng, Zhang Xingyu, Chen Wenju

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

**摘要:** 介绍了当光脉冲宽度与染料基态恢复时间相比拟时, 使用拟合法来确定染料的基态恢复时间, 并测量了在碘乙烷溶剂中 BDN 染料的基态恢复时间。给出了用染料透过率曲线直接测定基态恢复时间的判据。

**关键词:** 染料, 基态恢复时间, 泵浦探测法

### 一、引言

泵浦探测法是测量染料分子基态恢复时间的主要方法之一。自从 J. W. Shelton<sup>[1]</sup> 首次用此方法测量了 Eastman 9740 染料分子的基态恢复时间以来, 人们用此方法测量了多种染料分子的基态恢复时间<sup>[2~5]</sup>。但是以往的工作存在两个问题: (1) 实验测量都限于恢复时间远大于泵浦光脉冲宽度的情况。虽然 1981 年, R. W. Eason 等人<sup>[6]</sup> 建立染料漂白模型, 并在泵浦脉冲宽度与基态恢复时间相比拟时, 对速率方程求解, 给出透过率曲线表达式, 但未指出其中有关量的确定方法。(2) 泵浦脉冲宽度对基态恢复时间的影响未作定量的分析。当基态恢复时间远大于泵浦脉冲宽度的条件不严格满足时, 将会给结果带来很大误差。

本文分析了当泵浦脉冲宽度与染料基态恢复时间相比拟时各参量之间的关系, 给出获得基态恢复时间精确值的方法, 还给出了恢复时间远大于泵浦脉冲宽度的判据。

### 二、原理

若泵浦脉冲宽度  $\Delta t$  不是远小于染料分子的基态恢复时间  $\tau$  时, 脉冲对系统的泵浦与探测都不能看成是瞬时的, 此时泵浦脉冲的形状对染料的透过率有直接的影响。当用探测脉冲对染料进行测量时, 在实验中所观测的透过率  $T(t')$  实际是脉冲函数  $I(t)$  与染料瞬时透过率曲线  $T(t)$  的卷积:

$$T(t') = \int_{-\infty}^{\infty} I(t-t')T(t)dt \quad (1)$$

脉冲泵浦过程中染料的瞬时透过率

收稿日期: 1988 年 1 月 18 日。

$T(t)$ 可以表示为:

$$T(t) = \exp[-\sigma N(t)L] \quad (2)$$

式中  $N(t)$  为  $t$  时刻在基态的粒子数密度。 $\sigma$  为吸收截面,  $L$  为样品长度。

式中脉冲函数  $I(t)$  是通过测定光脉冲形状和它的峰值强度  $I_0$  来确定的。有关光脉冲形状的测定原理详见文献[7]。在已知  $I(t)$  的形状后, 可以利用已知恢复时间的染料来确定光脉冲峰值绝对强度  $I_0$ 。作法是首先测量已知基态恢复时间  $\tau$  的染料透过率曲线  $T(t)$ , 然后以光脉冲峰值强度  $I_0$  为变量, 根据(1)式去拟合实测透过率曲线  $T(t)$ , 直到获得  $T(t)$  的最佳拟合为止。最佳拟合曲线所对应的  $I_0$  值就是所要求的光脉冲峰值绝对强度。只要在同样的泵浦光强条件下测量未知染料的基态恢复时间  $\tau$ , 那末上面所确定的  $I_0$  即可作为已知量。

为了求解染料的基态恢复时间, 我们首先用泵浦探测法测量染料的透过率曲线  $T(t)$ , 然后根据(1)式, 将光脉冲函数  $I(t)$ 、染料瞬时透过率  $T(t)$  以及有关量代入式中, 以染料基态恢复时间  $\tau$  为变量, 对实测透过率曲线  $T(t)$  进行拟合, 其最佳拟合曲线所对应的  $\tau$  即为该染料的基态恢复时间。这方法简称拟合法。

### 三、实验及结果

用 YAG 被动锁模激光器产生的超短光脉冲作为激励源。根据上述拟合法的原理, 测量了天津市试剂研究所生产的 BDN 染料 [双-(4-二甲氨基二硫代二苯乙二酮)-镍] 的碘乙烷溶液的基态恢复时间。

泵浦探测法测量染料透过率曲线  $T(t)$  的实验装置如图 1 所示。其中 ML 是 YAG 被动锁模激光器。 $S_1$  为分束器, 它将激光束分成二束, 其中透射光束作为泵浦光, 反射光束作为探测光。探测光经衰减, 到达染料盒 C 的能量为泵浦光的 1/600, 这样探测光的

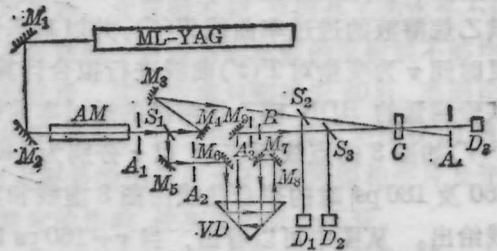


图 1 实验装置

ML—YAG 锁模激光器; AM—激光放大器; A—孔径; S—分束器; M—反射镜; D—硅光二极管; C—染料盒; B—衰减器; VD—可变光学延迟线

照射不影响染料漂白的状态。探测光路中  $M_6 \sim M_9$  与 VD 组成可变光延迟器。 $D_1 \sim D_3$  为 MRD 500 快速硅光二极管, 上升时间为 0.5 ns, 其光电信号由快速存储示波器观察。当示波器观测脉冲序列的中心脉冲(或其中某一脉冲)时, 所获得的结果为单脉冲测量的结果。

选用五甲川二氯乙烷溶液为已知基态恢复时间样品, 该染料的基态恢复时间为 9ps<sup>[4]</sup>。

首先, 用已知样品确定光脉冲峰值绝对强度  $I_0$ 。由实验测得五甲川二氯乙烷溶液的透过率曲线  $T(t)$  由图 2 给出。根据原理部分叙述的方法, 以  $I_0$  为变量对  $T(t)$  曲线进行拟合计算, 图 2 示出其中的三条拟合曲线。从图中可以看出达到最佳拟合(实线)的  $I_0$  值为  $8.13 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec。

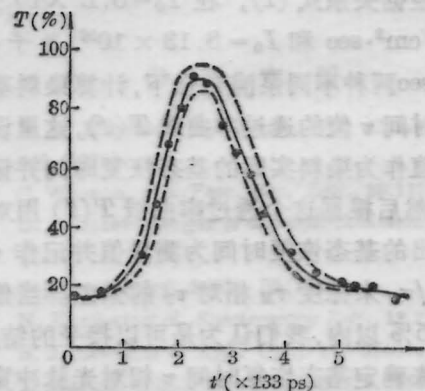


图 2 五甲川染料溶液的透过率曲线  $T(t)$

“●”实验点; 实线: 由  $I_0 = 8.13 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 拟合的  $I(t)$ ; 虚线: 由  $I_0 = 5.77 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 和  $I_0 = 19.2 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 拟合得到的  $T(t)$

然后,在同样泵浦光强下,测量 BDN 染料的碘乙烷溶液的透过率曲线  $T(t')$ ,并以基态恢复时间  $\tau$  为变量对  $T(t')$  曲线进行拟合计算。实验测量的 BDN 碘乙烷溶液的透过率曲线  $T(t')$  如图 3 的点线所表示,以  $\tau$  分别为 140、160 及 180 ps 时的拟合曲线由图 3 虚线和实线给出。从图中可以看出,当  $\tau=160$  ps 时为最佳拟合(图中实线所表示),从而确定 BDN 染料碘乙烷溶液的基态恢复时间为  $\tau=160$  ps。

以上计算全部编程在 APPLE-II 微机完成。

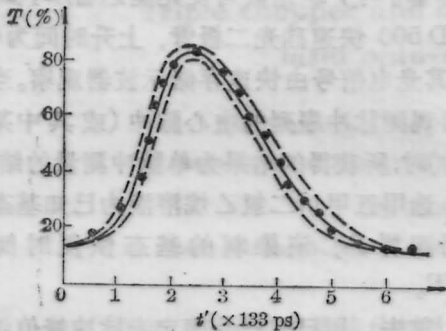


图 3 BDN 染料的透过率曲线  $T(t')$

“●”实验点;实线:由  $\tau=160$  ps 拟合的  $T(t')$ ;虚线:由  $\tau=180$  ps 和 140 ps 拟合的  $T(t')$

#### 四、恢复时间远大于脉冲宽度的判据

根据关系式(1),在  $I_0=8.13 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 和  $I_0=8.13 \times 10^{26}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 两种不同泵浦光强下,计算染料基态恢复时间  $\tau$  值的透过率曲线  $T(t')$ ,这里设置的  $\tau$  值作为染料实际的基态恢复时间并记作  $\tau_T$ 。然后根据这个透过率曲线  $T(t')$  用对数法求出的基态恢复时间为测量值并记作  $\tau_M$ 。以  $\tau_M/\tau_T$  来标度  $\tau_M$  相对  $\tau_T$  的偏差。当偏差值在 5% 以内,我们认为可以接受的结果,从而来确定基态恢复时间  $\tau$  相对光脉冲宽度  $\Delta t$  的关系。

在这里还要说明的是,在用对数法时,透过率曲线  $T(t')$  后沿的上部和底部对求值都

会带来较大的误差,因而要选用  $(T_0+T_\infty)/2$  至  $2T_\infty$  这一段来确定  $\ln \ln T(t)/T_\infty$  的值。如图 4 所示,然后再根据  $\ln \ln T(t)/T_\infty = C - t/\tau$  求得基态恢复时间的测量值  $\tau_M$ 。

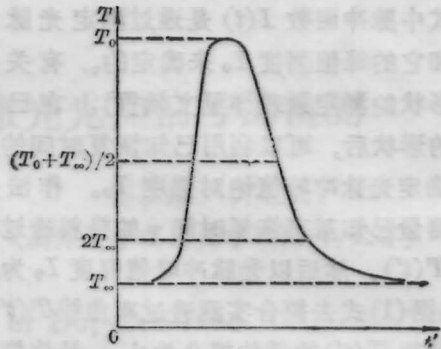


图 4 染料的透过率曲线  $T(t')$

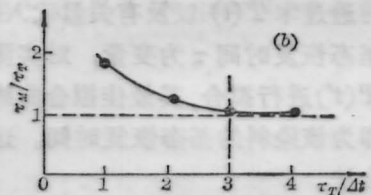
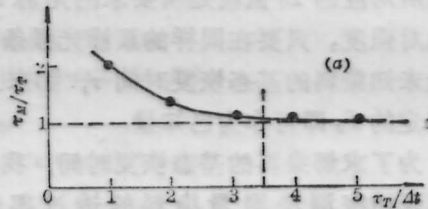


图 5  $\tau_M/\tau_T \sim \tau_T/\Delta t$  的曲线

(a)  $I_0=8.13 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec;

(b)  $I_0=8.13 \times 10^{26}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec

在以上两种泵浦光强作用下,得到的  $\tau_M/\tau_T$  与  $\tau_T/\Delta t$  的关系曲线如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,对于泵浦光强  $I_0=8.13 \times 10^{27}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 的情况,当基态恢复时间  $\tau_T$  大于泵浦脉冲宽度 3.5 倍时,  $\tau_M$  与  $\tau_T$  的相对误差在 5% 以内。这时可以认为满足基态恢复时间  $\tau$  远大于泵浦脉冲宽度的条件。同样从图 5(b)中可以看出,对应  $I_0=8.13 \times 10^{26}$  光子数/cm<sup>2</sup>·sec 的情况,当基态恢复时间  $\tau$  大于泵浦脉冲宽度 3 倍时,  $\tau_M$  在

(下转第 537 页)

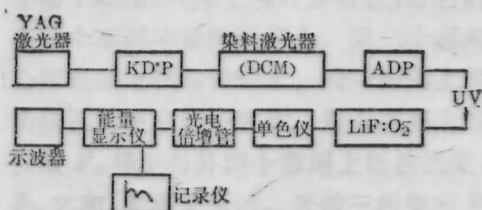


图2 实验布局

成稳定的  $O_2^-$  结构。实验装置如图 2 所示。采用脉冲 Nd:YAG 激光器, 经 KDP 倍频。倍频光用来泵浦染料激光器, 染料为 DCM。染料激光再经 ADP 晶体倍频, 获得紫外调谐输出。该紫外激光脉冲宽度  $\sim 10$  ns, 能量输出  $\sim 2$  mJ, 重复频率  $\sim 10$  Hz。

紫外调谐激光可以通过波长选择器对激光波长进行选择。当选用波长为 309.0 nm 激光激励以上处理过的 LiF:OH 单晶, 获得单晶发射的辐射。通过 44 W 光栅单色仪分光, 用 R456 光电倍增管对辐射进行测量。辐射信号用 NG-82 激光能量显示仪显示和用电子自动记录仪记录, 测得晶体中  $O_2^-$  发射的发射谱(见图 3)。这是一列中心波长位于

460 nm 附近的发射谱线, 其线宽  $\sim 10$  nm, 间隔  $\sim 25$  nm, 显示出一系列分子振动特征的发射谱线。

本工作过程中和马龙生副教授进行有益的讨论, 并得到了良恩、姚芳海二同志的大力协助, 在此再次表示谢意。

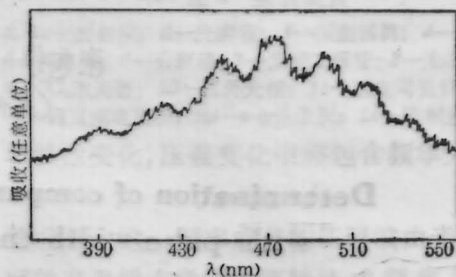


图3  $O_2^-$  的发射光谱

### 参 考 文 献

- 1 S. V. Lubenets *et al.*, *Crystal Res. & Technol.*, **19**, 341(1984)
- 2 S. P. Morato *et al.* *Phys. Rev* **B22**, 4980(1980)
- 3 G. Gummer, *Z. Phys.*, **215**, 256(1980)
- 4 S. R. Wilk *et al.* *Opt. Commun.*, **47**, 404(1983)

(上接第540页)

允许误差范围内, 也就是说泵浦脉冲的宽度只有在满足如上关系时, 才可应用对数法获得染料的基态恢复时间。若脉冲宽度大于此限度, 则必须用拟合法才能求基态恢复时间。

从图 5(a) 和 (b) 的结果还可以看出, 基态恢复时间对光脉冲宽度的依赖关系还因泵浦光强的大小而不同。当泵浦光强较弱时更容易满足  $\tau \gg \Delta t$  的条件。在泵浦光强刚好超过染料饱和光强时, 最容易达到上述条件。但由是于实际实验测量的要求, 泵浦光强不能太弱, 否则染料未漂白或探测光过弱, 以致无法测量。此外更严格地说, 这一条件的满足也与脉冲形状和染料的吸收截面  $\sigma$  有关。我们在这里只给出  $\tau \gg \Delta t$  的粗略关系。

本工作所用 YAG 被动锁模激光脉冲宽度  $\Delta t$  为 78 ps, 而碘乙烷溶剂中 BDN 染料基

态恢复时间  $\tau$  为 160 ps, 即  $\tau \approx 2\Delta t$ 。所测得的 BDN 染料的透过率曲线  $T(t')$  由图 3 点线给出。在这种情况下, 若根据对数法确定基态恢复时间  $\tau$ , 求得 BDN 染料的基态恢复时间  $\tau = 210$  ps。这个结果相对误差高达 30%。这表明上述判据不满足时, 若仍要用对数法确定基态恢复时间, 其结果是错误的。

### 参 考 文 献

- 1 J. W. Shelton *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-3**(11), 696(1967)
- D. Von der Linde *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **2QE-9**(9), 960(1973)
- 3 霍崇儒 *et al.*, *物理学报*, **31**(12), 1664(1983)
- 4 邱佩华, 陈述春, *中国激光*, **10**(3), 143(1983)
- 5 邱佩华, *光学学报*, **3**(5), 421(1983)
- 6 R. W. Eason *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-17**(1), 95(1981)
- 7 Zhang Baozheng *et al.*, '87 International Conference on Lasers Digest, Xiamen China, 1987 (Nov.), 256