

泵浦探测法测量染料分子基态恢复时间的研究

张包铮 张行愚* 林美荣 陈文驹

(南开大学物理系, 天津 300071)

提要: 本文对泵浦探测法测量染料分子基态恢复时间进行了分析, 对以往的结论作了修正。提出用锁模脉冲串激发获得单个脉冲测量结果的方法。测量了 BDN 染料在不同溶剂中的基态恢复时间。

关键词: 染料, 基态恢复时间, 泵浦探测法

Study of ground state recovery times of dyes

Zhang Baozheng, Zhang Xingyu*, Lin Meirong, Chen Wenju

(Physics Department, Nankai University, Tianjin)

Abstract: In this paper, the measurement on the ground state recovery time of dye by pump and probe method is analysed and the conclusions obtained previously are modified. A new method is presented by which the single pulse measurement result is obtained from the mode-locked pulse train, and the ground state recovery times of BDN dye in different solvents are measured.

Key words: dye, ground state recovery time, pump and probe method

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^[1~4]。在以往的测量中, 人们认为: 泵浦光必须足够强, 以致于泵浦后瞬时所有参与饱和吸收的染料分子都处于激发态。此外, 必须通过适当方法确定时间零点, 零点的精度将严重影响测量结果的好坏。本文对基态恢复时间与透过率的关系作了修正, 指出上述两点并非必要条件。同时提出一种用锁模脉冲串激发, 获得单次脉冲测量结果的方法。实验上, 用 YAG 被动锁模激光器输出的脉冲串作激发源, 用快速存储示波器或 Boxcar 积分器进行观测。测量了 BDN 染料在不同溶剂中, 以及 BDN 染料片的基态恢复时间。

一、原 理

1. 基态恢复时间与透过率的关系

假设染料分子是一个三能级系统, 如图 1 所示。当染料分子吸收了波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 的泵

浦光后,由基态激发到最低激发态 3,再通过无辐射跃迁,从单重态 3 以极快的速率 τ_{32}^{-1} 弛豫到三重态 2。从三重态 2 弛豫到基态 1 的速率 τ_{21}^{-1} 便决定了染料的恢复速率。这一系统的吸收恢复过程可用以下速率方程描述:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -I_e(t)\sigma N_1(t)/h\nu + [N_0 - N_1(t)/\tau_{21}] \quad (1)$$

式中 N_0 为参与饱和吸收的总粒子数密度, $N_1(t)$ 为 t 时刻基态的粒子数密度, σ 是从基态 1 跃迁到激发态 3 的吸收截面。

在 I_e 泵浦后的瞬间,一般情况下不一定参与饱和吸收的所有粒子都处于三重态 2,基态也会有一定量的粒子。当设定泵浦后的某一时刻为时间零点,这时引入一个因子 B ,则初始条件可写为

$$N_1(0) = (1-B)N_0 \quad 0 < B \leq 1 \quad (2)$$

该式表示在所设定的时间零点,有 BN_0 粒子处于三重态 2,有 $(1-B)N_0$ 粒子处于基态 1。利用初始条件(2)对方程(1)求解,得

$$N_1(t) = N_0[1 - B \exp(1 - t/\tau_{21})] \quad (3)$$

式中 t 为对设定时间零点的相对延迟。

此时,吸收系数的瞬时值为

$$\alpha(t) = \sigma N_1(t) = \sigma N_0[1 - B \exp(1 - t/\tau_{21})] \quad (4)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时,

$$\alpha(t \rightarrow \infty) = \sigma N_0 \quad (5)$$

相对激发脉冲 I_e 适当延迟的探测脉冲 I_b 通过样品时的透过率为

$$\begin{aligned} T(t) &= \frac{I_b(L)}{I_b(0)} = \exp[-\alpha(t) \cdot L] \\ &= \exp\{-\sigma N_0 L [1 - B \exp(-t/\tau_{21})]\} \end{aligned} \quad (6)$$

式中 L 为样品厚度。由于 L 足够小,可认为 $N_1(t)$ 不依赖染料的纵向坐标。最后求得

$$\ln \ln [T(t)/T_\infty] = \ln(\sigma N_0 L) - \frac{t}{\tau_{21}} \quad (7)$$

式中 $T(t)$ 为相对时间零点延迟 t 时刻的样品透过率, T_∞ 为 $t = \infty$ 时,即无泵浦时的透射率。

根据(7)式,采用泵浦探测法,从实验中获得 $\ln \ln [T(t)/T_\infty] \sim t$ 的直线,直线的斜率即为染料基态恢复时间 τ_{21} 。

当令 $B=1$ 时,(7)式变为

$$\ln \ln [T(t)/T_\infty] = \ln(\sigma N_0 L) - \frac{t}{\tau_{21}} \quad (8)$$

上式即是以往用泵浦探测法测量基态恢复时间的依据。

比较(7)式和(8)式可以得出以下结论:

(1) B 值的大小标志在所设定的时间零点时刻,染料的饱和程度。以往所得到的透射率与时间的关系(8),实际是 $B=1$ 的特例。当染料不完全漂白时,只要 B 不是太小,(7)式总是成立的。在通常情况下此条件能得到满足。

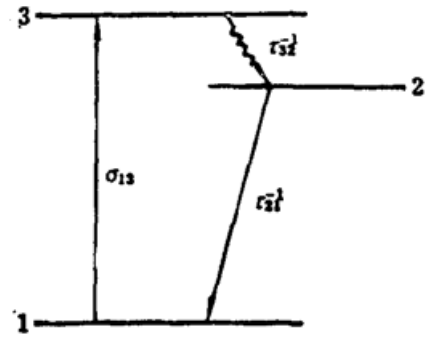


Fig. 1 Three level scheme for dye

(2) 在测量基态恢复时间 τ_{21} 时, 不必精确确定泵浦脉冲与探测脉冲的重合点为时间零点, 由于 B 因子的存在, 只要选取时间零点在真正零点附近即可。 τ_{21} 只依赖直线的斜率, 对于不同的时间零点, 表现为 $\ln \ln [T(t)/T_\infty] \sim t$ 的直线在纵轴上的截距不同, 不影响测量结果。

2. 用脉冲串泵浦获取单个脉冲测量结果的方法

用泵浦探测法测量基态恢复时间 τ_{21} 时, 在以往的实验中, 为了获得单个脉冲的测试结果, 要对锁模脉冲串进行单脉冲选取。 本工作采用锁模脉冲串激发, 可获得单脉冲测量结果, 其原理为: 当用脉冲串泵浦探测时, I_a 与 I_b 的关系如图 2 所示。 设脉冲间隔为 10 ns。 当 $\tau_{21} \ll 10$ ns 时, 显然脉冲串中各脉冲之间的相互影响可以忽略。 如果仅对脉冲 3' 进行测量, 那么脉冲 3' 探测的只是脉冲 3 泵浦后的情况, 这与单脉冲泵浦探测情况完全相同。 如果 $\tau_{21} \ll 10$ ns 的条件不被满足, 但满足 $\tau_{21} < 10$ ns 时, 脉冲 1, 2 及 1' 距脉冲 3' 的时间间隔大于 10 ns, 脉冲 2' 距脉冲 3' 接近 10 ns。 又因在正常运转下的激光输出脉冲串中, 各脉冲的强度比基本是恒定的, 各脉冲时间间隔的抖动可忽略, 这时只要将时间零点定在脉冲 3 泵浦后某一时刻, 对于每次泵浦 B 值是不变的。 因此, 对脉冲 3' 的测量亦是脉冲 3 作用的结果。 根据 (7) 式所求得的 τ_{21} 与使用单脉冲获得的结果是等效的。

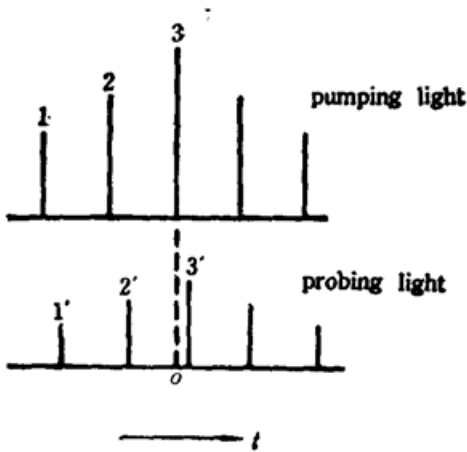


Fig. 2 The case of pump and probe by a pulse train

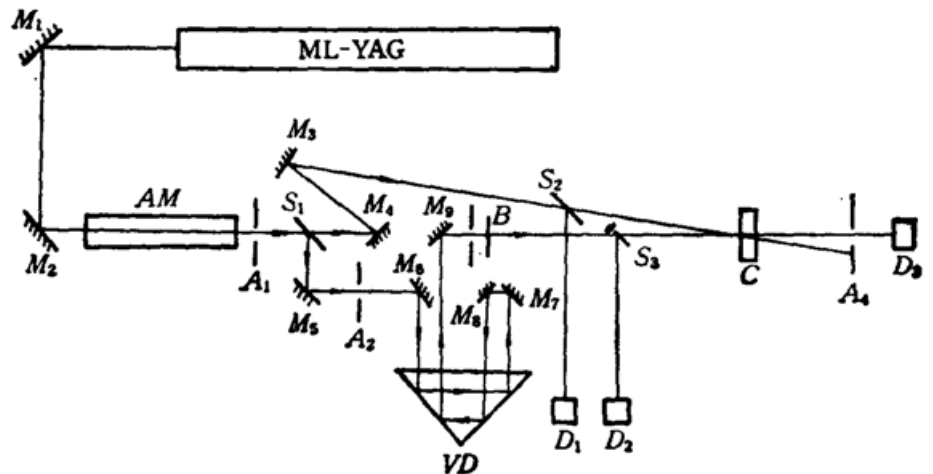


Fig. 3 Schematic on the experimental setup

ML-YAG—mode locked YAG laser; AM—laser amplifier; A—aperture, S—beam splitter; M—mirror, D—photodiode; B—attenuator, C—dye cell; VD—variable delay.

二、实验方法及测量结果

实验装置如图 3 所示, YAG 被动锁模激光器产生的超短脉冲串经放大后由 S_1 分束。其中强光束作为泵浦光, 经 M_4, M_3 反射后入射到染料盒 C 上。另一束光作为探测光, 经 M_5 反射, 再经过由 M_6, M_7, M_8, M_9 和 VD 组成的延迟线, 以及衰减片 B 入射到染料盒 C 。探测光的能量被衰减到泵浦能量的 $1/600$ 左右, 以保证它对样品几乎无漂白作用。泵浦束与探测束的夹角为 8° 。调节 VD , 可改变探测脉冲相对时间零点的延迟, 调节范围为 2.4 ns。两束光在样品前后的强度由光电二极管 D_1, D_2 和 D_3 检测。二极管的响应时间为 0.5 ns。信号由

Boxcar 积分器或快速存储示波器显示。当用 PAR 162/165 型 Boxcar 积分器时, 取样门宽为 2 ns, 对脉冲串中不同脉冲取样, 可以截取脉冲串中任意一个脉冲进行测量, 即可获得单脉冲泵浦探测结果。用快速存储示波器进行观测时, 仅对脉冲串中某一脉冲作测量, 同样可获得单脉冲泵浦探测结果。图 4 是用光电二极管接收, 在 Tek. 466 型快速存储示波器上显示的脉冲串。示波器的响应时间为 3.5 ns。

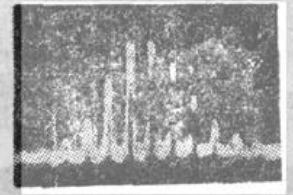


Fig. 4 The display of a pulse train on the oscilloscope

BDN 染料的吸收峰正好落在激光辐射波长 $1.06 \mu\text{m}$ 处, 这种染料的各种溶液化学性能稳定, 可以用于调 Q 激光器和实现锁模运转^[5]。BDN 染料片能承受高功率, 是理想的 Q 开关材料和锁模饱和吸收体。我们选用上述两类 BDN 染料, 根据前面所述方法, 采用 Boxcar 积分器观测, 测量了它们的基态恢复时间。图 5 是 BDN 染料在二氯乙烷溶剂中的 $\ln \ln [T(t)/T_\infty]$ 随延迟时间的变化。测量结果列于表 1。所用染料是天津试剂研究所研制的。

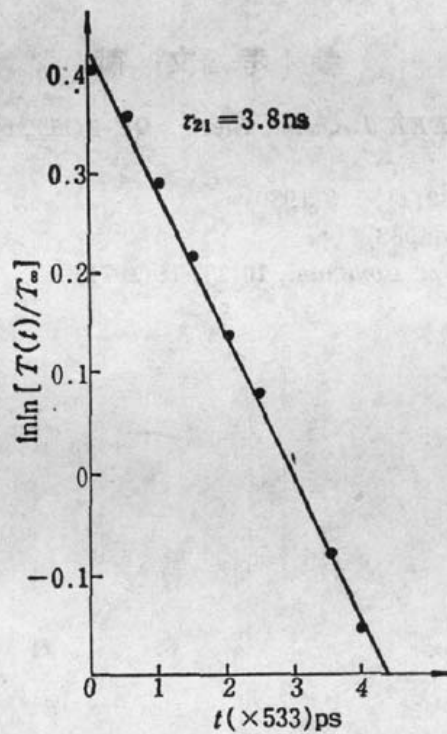


Fig. 5 The curve of $\ln \ln [T(t)/T_\infty]$ versus the delay time for dye BDN in dichloroethane

Table 1 GSR times of BDN dye in different solvents

Solvent	Pyridine	Nitro-benzene	Chloro-form	1, 2 dichloroethane	Dye slice
Purity	A. R	A. R	A. R	G. R	—
GSR time(ns)	0.32 ± 0.04	2.4 ± 0.3	2.9 ± 0.4	3.8 ± 0.4	5.7 ± 0.6

三、讨 论

根据 (7) 式和图 3 所示的实验装置, 分别采用 Boxcar 积分器和快速存储示波器对 BDN 染料的二氯乙烷溶液的基态恢复时间进行测量, 获得单脉冲的测量结果。又用 Boxcar 积分

器对整个脉冲串进行测量获得多个脉冲的平均结果。并将上述三个结果进行比较。

当用示波器显示时,我们对脉冲串中最大脉冲进行观测,基态恢复时间的测量结果 $\tau_{21} = 3.8 \pm 0.4 \text{ ns}$ 。当用 Boxcar 积分器观测时,对脉冲串中的最强脉冲取样, $\tau_{21} = 3.7 \pm 0.4 \text{ ns}$ 。若将 Boxcar 积分器取样门选为 120 ns,使之对整个脉冲串进行取样,测量结果为 $\tau_{21} = 3.2 \pm 0.4 \text{ ns}$ 。

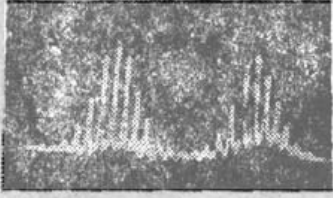


Fig. 6 The display of D_1 (right) and D_3 (left) signal on the oscilloscope

从以上结果明显看出,由脉冲串所得结果比单脉冲结果要小,这是由于取脉冲串平均造成的误差。因此取单脉冲结果更为精确。

在使用 Boxcar 积分器观测时,测量结果是多次取样的平均,因此要求激光器运转稳定。用示波器观测时,可以将 D_1 的信号经延时后与待测信号 (D_3 信号) 同时显示在示波器上,如图 6 所示。根据 D_1 信号挑选稳定度在 95% 以上的脉冲进行测量,这样可以减小由于激光不稳定给测量带来的影响。

参 考 文 献

- 1 J. W. Shelton, J. A. Armsitrong, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-3**(11), 696(1967)
- 2 邱佩华, *光学学报*, **3**(5), 501(1983)
- 3 R. W. Eason *et al.*, *Opt. Commun.*, **32**(1), 113(1980)
- 4 霍崇儒 *et al.*, *物理学报*, **31**(12), 1664(1982)
- 5 K. H. Drexhage, G. A. Reynolds, *Opt. Commun.*, **10**(1), 18(1974)