

# 用飞秒激光研究溶液中激光染料分子的 超快弛豫\*

衷庆华 王朝晖 朱起鹤 孔繁敖

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

王清月 戴建明

(天津大学精密仪器系, 天津 300072)

**提要** 采用国产元件组装了掺钛蓝宝石飞秒激光振荡器, 获得了脉宽 52 fs 的稳定输出, 并实现了较高效率的倍频, 以此为基础发展出一种新的实验方法——飞秒时间分辨受激发射泵浦荧光凹陷探测技术, 并用它观察了激光染料 LDS821 的超快弛豫过程。

**关键词** 飞秒时间分辨, 受激发射泵浦, 弛豫

飞秒激光技术<sup>[1~3]</sup>在化学中的应用越来越广泛和重要, 如气相光解离<sup>[4]</sup>、液相中的预解离和振动弛豫、电荷转移和质子转移、溶剂化等过程<sup>[5~7]</sup>, 为进一步认识和控制化学反应提供了重要参数和有力手段。

我们发展出飞秒时间分辨受激发射泵浦荧光凹陷测量技术 (Femtosecond time-resolved stimulated emission pumping fluorescence depletion, FSTR-SEP FD), 其原理是用一束强度较弱的飞秒激光将被研究的样品激发到电子激发态, 经过一定时间的延迟后用另一束波长不同的飞秒激光进行受激发射泵浦, 使激发态的粒子数降低, 从而使由这一激发态发出的荧光强度减弱, 测量荧光强度与延迟时间之间的关系, 就能了解激发态的动力学信息。这一方法的灵敏度与荧光分析法相近, 对样品的浓度和激光脉冲的能量要求不高, 可以有效地减小样品中的热效应, 并且它的时间分辨能力理论上可达到激光脉冲宽度的极限。尽管早在 1990 年 G. Stock 等人就从理论上提出了飞秒时间分辨受激发射泵浦方法<sup>[8]</sup>, 但是本文作者在实验上实现并将 FSTR-SEP FD 技术用于研究凝聚相分子的超快动力学。我们用这种新方法研究了染料分子的振动弛豫动力学。

## 1 实验内容

我们用双光子荧光法测得仪器的时间分辨响应函数的半高全宽为 188 fs, 若将激光脉冲的波形用双曲正割函数的平方来近似, 则这一方法在本文的实验条件下, 时间分辨能力为

\* 国家攀登计划和国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995年5月2日; 收到修改稿日期: 1995年8月1日

121 fs。

### 1.1 飞秒激光的产生和倍频

我们采用美国 Spectra Physics 公司生产的 2060-10 型多线氩离子激光器作为泵浦光源,全部采用国产元器件自制了一台掺钛蓝宝石自锁模飞秒激光器,激光工作介质 Ti : sapphire 棒是由上海光机所生产的,棒的尺寸为  $5 \times 5 \times 11$  mm,两端面切割成布儒斯特角,激光腔内用四块石英棱镜作色散元件<sup>[9]</sup>,如图 1 所示。当泵浦光功率为 6 W 时,得到了平均输出功率为 500 mW,脉冲宽度为 52 fs,光谱谱线宽度(FWHM)为 17.7 nm,重复频率为 84 MHz 的锁模激光脉冲序列。脉冲宽度和光谱谱线宽度的乘积  $\Delta\nu \cdot \Delta\tau = 0.43$ ,大于极限值,说明脉宽还可进一步压缩。图 2(a) 和图 2(b) 分别是由自相关仪测得的激光脉冲宽度和用单色仪测得的激光谱线宽度。此激光器的运行相当稳定,单次启动自锁模可维持数小时。激光光束直径与发散角的乘积为  $0.64$  mm · mrad,用 1 mm 厚的 BBO 晶体将基频光倍频,其倍频效率可达 20%。根据钛宝石晶体的性能基频光可在 720~1080 nm 之间调谐,倍频的范围在 360~540 nm 之间,由于镀膜反射镜的限制,在不更换镜片的情况下基频光调谐范围是 720~820nm,相应的倍频光在 360~410 nm 之间。在我们的实验过程中,激光器运转的中心波长为 796 nm。

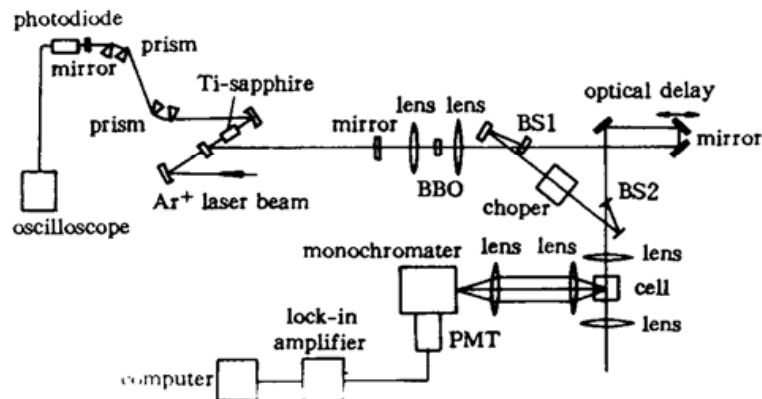


Fig. 1 Schematic of femtosecond time-resolved stimulated emission pumping fluorescence depletion (TR SEP FD)

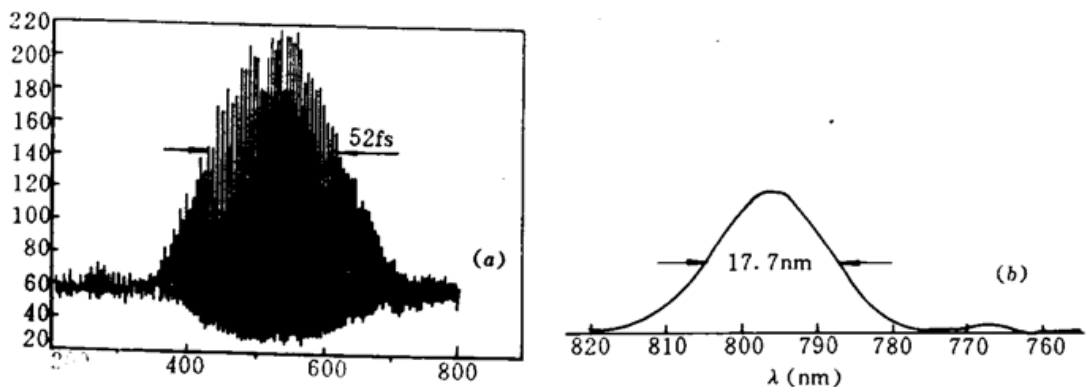


Fig. 2

(a) The auto-correlation function of self-mode-lock Ti : sapphire femtosecond laser ;

(b) The Ti : sapphire femtosecond laser spectrum

### 1.2 光学延时和光束的调制

从激光谐振腔输出镜发出的基频光,经 BBO 晶体倍频后,由分束镜(800 nm 高反, 400 nm 透过)分束后,400 nm 的倍频光经由光学延时器进行延迟,光学延时器由程控步进扫描平移台和一组相互垂直的平面反射镜组成(图 1 中 Optical Delay 部分),平移台的步长(单位移动距离)是  $1.25$   $\mu\text{m}$ ,由于光的折反,它移动一步相当于产生  $2.5$   $\mu\text{m}$  的光程差(相当于  $8.33$  fs 的时

间延迟), 由计算机控制扫描, 可实现基频与倍频光之间的程控时间延迟。基频光由机械斩波器调制后, 将之与倍频光束共线, 再经透镜聚焦进入样品池。

### 1.3 信号检测和数据记录

样品发出的荧光经两个透镜组成的收集系统接收, 由单色仪分光, 检测波长通常取在荧光峰值附近, 基频激光受机械斩波器的调制, 受激发射泵浦使荧光的减小量是与机械斩波器相位相关的交流信号, 用锁相放大器将它由背景中取出, 通过 IEEE-488 接口将锁相放大器与计算机连接, 信号送入计算机记录。

## 2 实验结果

图 3 是用双光子荧光法测得的仪器时间分辨响应函数。其半高宽(FWHM)为 188 fs, 相应的时间分辨能力为 121 fs。

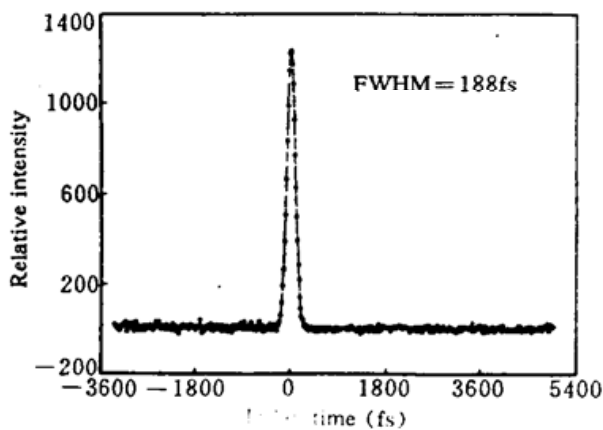


Fig. 3 The apparatus response function by  $(1+1')$  two-photon fluorescence

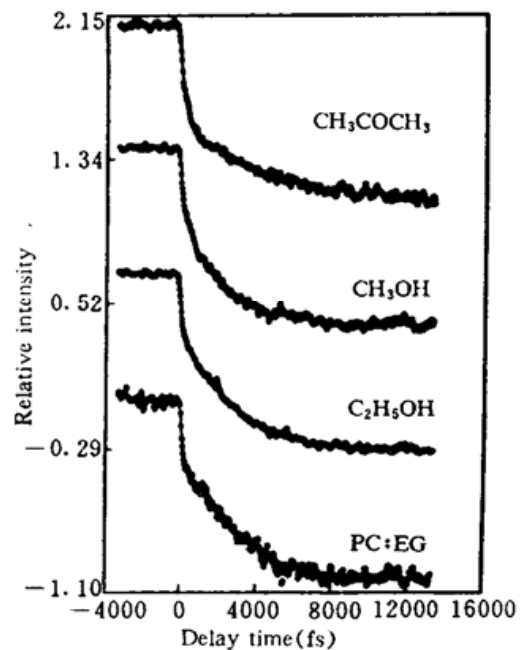


Fig. 4 LDS821 in different solvents

将 Exciton 公司生产的编号为 LDS821 的激光染料配制成  $10^{-5}$  mol/l 的 PC:EG (丙二醇碳酸酯和乙二醇体积比 1:4)、乙醇、甲醇和丙酮溶液, 图 4 是用 FSTR-SEP FD 法得到的典型实验曲线, 由图可见, 染料分子电子激发态的振动弛豫过程很明显地分为两个阶段, 而且不同溶剂中的衰减曲线不同, 表明存在溶剂效应。

我们认为衰减曲线中开始较快的部分是分子内弛豫过程, 其时间常数通常小于 500 fs, 之后的较慢过程是染料分子与溶剂分子相互作用引起的振动能量弛豫。荧光减小量与受激发射泵浦强度的关系为

$$\Delta I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\tau - t)R(t)dt$$

其中  $\Delta I(\tau)$  是受激发射泵浦荧光信号的强度随时间延迟的关系,  $R(t)$  是仪器时间分辨响应函数,  $S(t)$  是染料分子受激发射泵浦信号的大小, 它可用双指数模型来表征。因为液体中的碰撞频率很高, 通常在  $10^{12}$  Hz 数量级, 因此溶质分子的能量很快就能传给溶剂分子, 其能量转移速

率一般在  $10^{-12} \text{s}^{-1}$  量级, 所以分子在溶液中的振动能量弛豫过程的时间常数约为几皮秒。对实验数据拟合得到时间常数见表 1。

Table 1 The dynamic time constants of LDS821 in different solvents

| LDS821        | PC : EG*      | Ethanol       | Methanol      | Acetone       |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\tau_1$ (ps) | $2.8 \pm 0.6$ | $2.7 \pm 0.1$ | $2.0 \pm 0.1$ | $4.6 \pm 0.7$ |
| $\tau_1$ (fs) | $38 \pm 18$   | $45 \pm 20$   | $69 \pm 16$   | $248 \pm 29$  |

\* 1,3; propanediol carbonate and ethylene glycol (Volume ratio 1 : 4)

致谢 清华大学物理系赵钧、李师群、吴念乐和中国科学院化学所白春礼、邱联雄、陈建新等同志提供了部分实验仪器, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 F. Krausz, M. E. Fermann, T. Brabec *et al.*. Femtosecond Solid-State Lasers. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1992, QE-28(10) : 2097~2122
- 2 W. H. Knox. Femtosecond Optical Pulse Amplification. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1988, QE-24(2) : 388~397
- 3 S. Dinev, G. G. Paulus, W. Nicklich *et al.*. Dispersion-free amplification of femtosecond dye-laser pulses. *Opt. Lett.*, 1992, 17(18) : 1298~1300
- 4 T. S. Rose, M. J. Rosker, A. H. Zewail. Femtosecond real-time probing of reactions. N. The reaction of alkali halides. *J. Chem. Phys.*, 1989, 91(12) : 7415~7436
- 5 N. F. Scherer, L. D. Ziegler, G. R. Fleming. Heterodyne-detected time-domain measurement of  $\text{I}_2$  predissociation and vibrational dynamics in solution. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(7) : 5544~5547
- 6 W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson *et al.*. Femtosecond Microscopic Solvation Dynamics of Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92(24) : 7039~7041
- 7 Y. J. Chang, E. W. Castner, Jr.. Femtosecond dynamics of hydrogen-bonding solvent. Formamide and N-methylformamide in acetonitrile, DMF, and Water. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99(1) : 113~125; Femtosecond responses from "slowly relaxing" liquids; A comparative study of the femtosecond dynamics of triacetin, ethylene glycol, and water. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99(10) : 7289~7299
- 8 G. Stock, W. Domcke. Theory of femtosecond pump-probe spectroscopy of ultrafast internal conversion processes in polyatomic molecules. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1990, 7(9) : 1970~1980
- 9 B. Proctor, F. Wise. Quartz prism sequence for reduction of cubic phase in a mode-locked Ti :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  laser. *Opt. Lett.*, 1992, 17(18) : 1295~1297

## Study of Ultrafast Relaxation of Laser Dye in Solution by Femtosecond Laser

Zhong Qinghua Wang Zhaohui Zhu Qihe Kong Fan'ao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Wang Qingyue Dai Jianming

(Department of Precision Instrument Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** A number of techniques have been developed for the study of ultrafast processes of molecules in condensed phase. With a home-made femtosecond laser oscillator we have developed a new method called "Femtosecond Time-Resolved Stimulated Emission Pumping Fluorescence Depletion, FSTR-SEP FD" to study the ultrafast relaxation of LDS821 laser dye in different solvents.

**Key words** femtosecond time-resolved, relaxation, stimulated emission pumping