

新型红外超快速可饱和吸收染料的光谱及微微秒弛豫时间的测量

邱佩华

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文着重介绍了几种新型的稳定红外超快速可饱和吸收染料的光谱及其微微秒弛豫时间的测量。讨论了有关的实验技术。通过相关测量确定了小于1 ps的系统时间分辨率。测得了四种染料的吸收恢复时间为5~9 ps范围内的不同值。但光化稳定性明显地比Kodak染料好。

一、引 言

目前,微微秒激光技术已广泛地深入到光物理,光化学及生物物理等领域的研究中。产生微微秒激光脉冲的锁模染料,在这些工作中起了非常重要的作用。Kodak 9740, 9860染料以及国产的五甲川和十一甲川,都曾是被作为Nd³⁺-激光器的被动锁模的可饱和染料。最近, W. Kaiser和K. H. Drexhage等人在探索更稳定的红外锁模染料上,取得了新的进展^[1]。由于在染料分子结构上的改进,他们获得了弛豫时间短、光化学稳定性好的红外可饱和吸收染料。本文就是报道其中一部分染料的光谱和吸收恢复时间的测量,以及某些相关的实验技术。

二、染料及其光谱

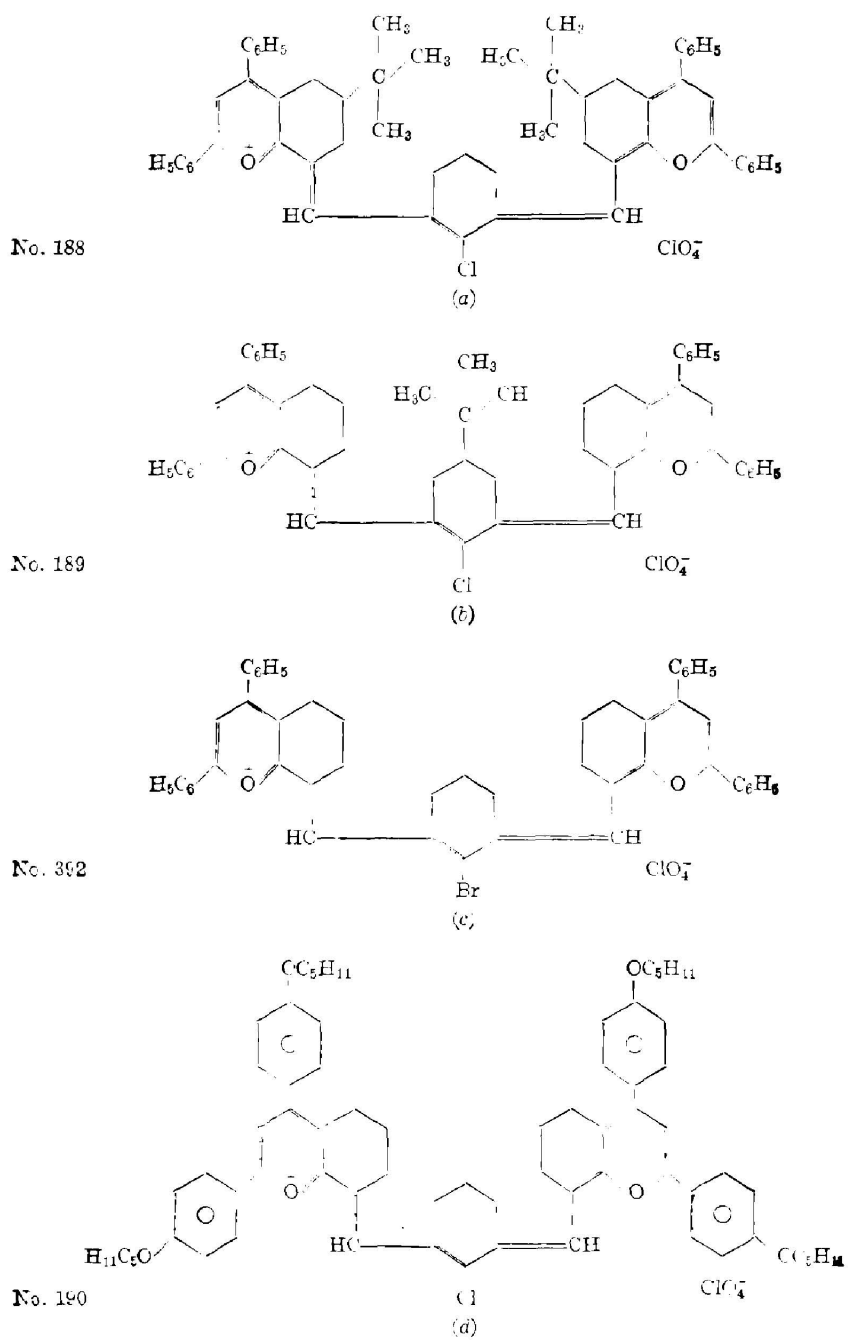
图1给出了四种染料的结构式。为简单起见,把它们命名为No. 188, No. 189, No. 392和No. 190。

由图可见,前三种染料的结构骨架基本上相同,只是中间六环上的连接键上有一些差异。而No. 190染料分子,在两边对称的位置上增加了一部分对称环。

所有的染料溶解于1, 2-二氯乙烷中。用分辨率为1 nm的Beckman双光束光谱光度计测定了所有染料溶液的吸收光谱。同时也用脉宽为20 ns的钕玻璃激光器激发,测定了荧光光谱(详细装置见参考文献[2]中)。吸收和荧光光谱一并画在图2中。

No. 188和No. 189染料的吸收光谱几乎没有差别,而荧光光谱的确稍有不同。因为No. 392染料的荧光太弱,光谱两翼的荧光湮没在背景中。所以在图2中没有绘出这种染料的吸收和荧光光谱图。染料No. 392的吸收光谱与No. 188, No. 189染料是一样的。

由图2可见,荧光光谱和吸收光谱呈明显的镜对称形式。



a	b	c	d
No. 188	No. 189	No. 392	No. 190

图1 a, b, c, d 依次为 No. 188, No. 189, No. 392 和 No. 190 染料分子的结构式
 Fig. 1 a, b, c, and d are the molecule structure of the dyes No. 188,
 No. 189, No. 392 and No. 190 respectively

No. 188, No. 189 和 No. 392 染料吸收峰位于 $1.12 \mu\text{m}$, 荧光峰相对于吸收峰位移约为 $0.06 \mu\text{m}$ 。而 No. 190 染料的吸收峰位于 $1.17 \mu\text{m}$, 荧光峰的斯托克斯位移约为 $0.05 \mu\text{m}$ 。

四种染料在 $1.06 \mu\text{m}$ 处都有很强的吸收, 这对于锁模染料是一个很重要的特性。

三、实 验

1. 微微秒单脉冲的产生

测定微微秒弛豫时间, 通常可以采用两种微微秒激光光源, 一种是由锁模激光器输出的系列脉冲, 另一种是从锁模脉冲系列中选出并经过一定放大的单脉冲。前者虽然易于获得, 但它们所能达到的时间分辨率和实验精度, 常受很多因素限制。例如, 在锁模 Nd^{3+} -玻璃激光器输出的超短脉冲系列中, 随着脉冲在系列中所处位置的不同, 其脉冲质量也是不同的^[3, 4, 5, 6]。只有那些处于脉冲系列前沿中较前面的脉冲受到较小的自相位调制, 才近于带宽极限。而其后面的脉冲受自相位调制的影响越来越大, 脉冲的频谱增宽, 质量变差, 以致于在某些高分辨率的实验中, 这种脉冲不能利用。

为了进行高分辨、高精度的微微秒时间测量, 我们利用如图 3 所示的实验装置, 来产生

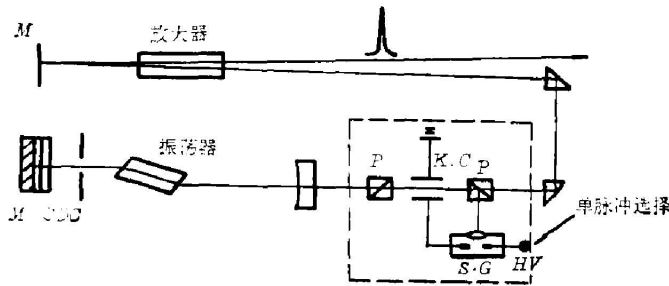


图 3 产生单个微微秒脉冲的实验装置

Fig. 3 Set-up of generation of the single picosecond pulse

锁模激光振荡器输出的脉冲系列和经单脉冲选择器选出的单脉冲的示波器图形示于图 4 中。

2. 自相关函数的测量

微微秒光谱学中时间分辨率的高低主要决定于下面几个因素: (1) 激光系统所提供的超短脉冲的持续时间; (2) 脉冲的再现性; (3) 脉冲的形状; (4) 确定时间零点的精度。这样, 在超短时间分辨率实验中, 准确的定出时间零点, 脉冲宽度和系统的时间分辨率是十分重要的。这里我们利用光在 LiIO_3 非线性晶体中和频的自相关测量方法定出脉冲宽度、

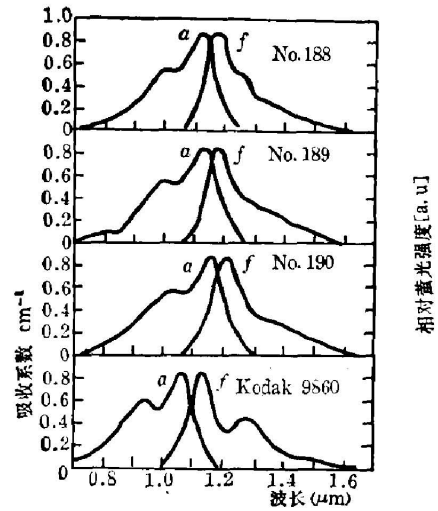


图 2 染料 No. 188, No. 189 和 No. 190 的吸收光谱 a 和荧光光谱 f

Fig. 2 Absorption spectrum a and fluorescence spectrum f of the dyes No. 188, No. 189 and No. 190

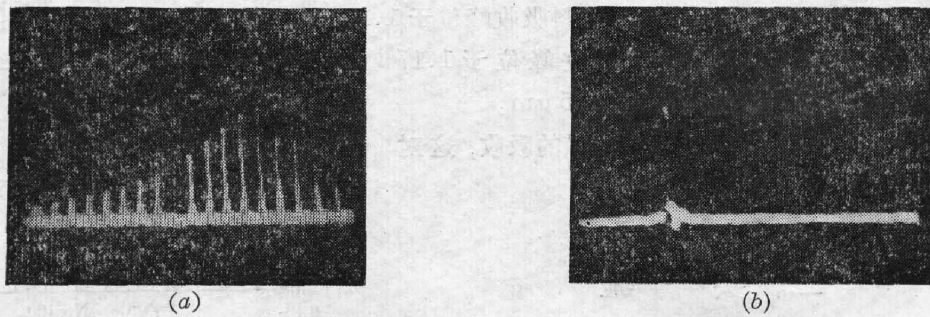


图 4 锁模脉冲系列(a)和选出的单脉冲(b)的示波图形。(b)中的单脉冲正是系列(a)中被选掉的脉冲

Fig. 4 Oscillogram of the mode-locking picosecond train (a) and the selected single pulse (b). The pulse (b) is selected out of the train (a)

时间零点和激光系统的时间分辨率。实验装置示于图 5 中。

从锁模激光器中选出的单个微微秒激光脉冲($\lambda=1.06\mu\text{m}$), 首先由分束器 S 分成两部分。

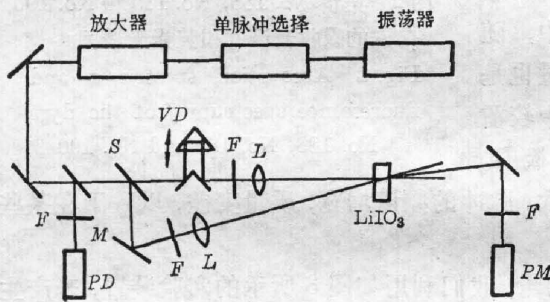


图 5 自相关函数测量实验装置
Fig. 5 Experimental set-up of autocorrelation function

其波矢分别为 k_1 和 k_2 , 两光束光强相等。一光束 (k_1) 经过光延迟线 VD , 射到 2mm 厚的 LiIO_3 晶体上。而另一光束 (k_2) 经反射镜 M 后, 又与第一束光重新在 LiIO_3 晶体上会合。晶体加工成一类非共线相位匹配形式。调整晶轴和二次谐波光束之间的夹角, 使晶体满足相位匹配条件 $k_1+k_2=k$ 。 k 为二次谐波的波矢。当只有一束光照射到晶体上时, 不产生倍频光 ($\lambda=5300\text{\AA}$)。仅当两光束在空间和时间上在晶体中同步时, 才能在两束光的角平

分线的方向上产生波长为 $\lambda=5300\text{\AA}$ 的倍频光。入射光强和倍频光强分别用光电管 PD 和光电倍增管 PM 接收。所得到的积分信号由信号转换器和微处理机进行处理(图中未划出)。光延迟线 VD 可以使两个入射的红外脉冲在时间上保持同步或相对延迟。通过调节光延迟线 VD , 可以精确的测出两光束的自相关强度随延迟时间 t_D 的函数变化。下面的公式给出自相关函数:

$$S(t_D) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t-t_D) I_2(t) dt, \quad (1)$$

其中 I_1 和 I_2 分别为两光束的强度分布轮廓。在本实验中, 两者的强度分布是相同的。 $S(t_D)$ 是延迟时间为 t_D 时, 倍频信号的强度。如果两束 $\lambda=1.06\mu\text{m}$ 的红外脉冲到达晶体的时间是错开的话, 这时就无 $\lambda=5300\text{\AA}$ 的绿光产生。通过调整光延迟线 VD , 使两束光越来越多的在晶体中重叠, 同时测量所产生的绿光强度, 就可以获得自相关强度曲线。测量结果绘于图 6 中。

图 6 中每个测量点的值是 15 次测量的平均值。通过测量点的误差线为测量的均方根误差。实曲线为一高斯函数曲线, 可见高斯曲线能很好的拟合测量数据。这充分说明我们

用的激光脉冲的再现性很好。曲线的半宽度给出微微秒脉冲的持续时间为 2.7 ps。曲线的峰值所对应的时间为 $t_D=0$ ，即为泵浦和探测脉冲相对延迟时间的零点。给出的相对延迟时间零点的精度为 0.2 ps。曲线后沿的斜率给出激光系统的时间分辨率为 0.9 ps。因为红外脉冲和其倍频绿脉冲，在频率上相差很大，且在空间上是分开的，同时光电倍增管对 $\lambda=5300 \text{ \AA}$ 的光十分灵敏。所以本实验没有背景干扰、高灵敏度，测量十分方便。

3. 吸收恢复时间的测量

由测定的吸收光谱和荧光光谱可见 $O-O$ 跃迁波长都比 Nd^{3+} 的 $1.06 \mu\text{m}$ 激光跃迁波长更长。在这种情况下，当采用钹激光器激发时，染料分子将被激发到 S_1 态的振动基态稍高一点的某个 Franck-Condon 态上。由于 S_1 态内的弛豫总比 S 态间的弛豫更快，因而仍按二能级模型来考虑这些分子内的光谱动力学过程。详细的速率方程分析已在文献 [2] 中作了描述，并给出结果公式：

$$\ln \ln(T(t)/T_\infty) = \ln(\alpha_0 L) - t/\tau_a, \quad (2)$$

式中， $T(t)$ 和 T_∞ 分别为强光作用后当 $t_D=t$ 和 ∞ 时，样品的透过率。 L 为样品厚度， α_0 为当 $t=\infty$ 时的吸收系数（或未漂白吸收系数），而 τ_a 即为可饱和吸收恢复时间。按推导它与可饱和吸收系数有如下关系：

$$\alpha(t) = \alpha_0(1 - e^{-t/\tau_a}). \quad (3)$$

可见， τ_a 即为在强光作用下可饱和吸收系数 $\alpha(t)$ 恢复到未漂白吸收系数 α_0 的 $(1-1/e)$ 时所经过的时间。对于二能级系统，它也是 S_1 激发单态的寿命。

我们利用双脉冲的方法，根据 (2) 式测定 τ_a 。实验中，从锁模钹玻璃激光系统中产生的脉宽为 2.7 ps 的单脉冲，被分成两束：一束强的，用来作为激发脉冲，使分子吸收达到饱和；而另一束被衰减约为前者的 10^{-3} ，作为探测脉冲。这两个脉冲具有同样的偏振方向。经过

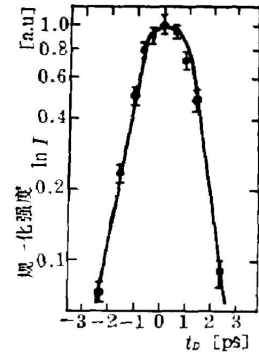


图 6 自相关函数测量点与高斯函数曲线的拟合

Fig. 6 The measurement points of autocorrelation function fits with Gaussian curve

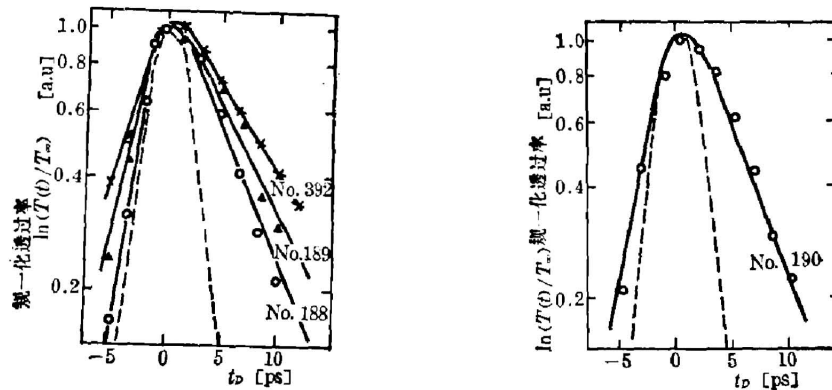


图 7 溶解于 1, 2-二氯乙烷中的四种染料的透过率 $\ln(T(t)/T_\infty)$ 对延迟时间 t_D 的半对数关系曲线

Fig. 7 The curve of transmission $\ln(T(t)/T_\infty)$ of four dyes in 1, 2-dichloroethane as function of delay time t_D

精确地调整使之在样品上完全重合。通光延迟线可调节第二个脉冲相对于第一个脉冲的时间延迟。通过在样品前后放置的光电管来测定每次触发后,到达样品的探测光强和从样品透过的探测光强以及透过的泵浦光强。这些数据经过微处理机处理后,直接地给出 $T(t)$ 的结果,它通常取 15 次测量的平均值。

图 7 给出了 $\ln(T(t)/T_\infty)$ 对延迟时间 t_D 的关系。按公式 (2), 曲线后沿的斜率直接给出吸收恢复时间 τ_a 。对四种染料测得的吸收恢复时间分别为: $\tau_a(188) = 5.5 \pm 0.5$ ps, $\tau_a(189) = 6 \pm 0.6$ ps, $\tau_a(392) = 8.5 \pm 0.8$ ps 和 $\tau_a(190) = 5.5 \pm 0.5$ ps。这四种染料的饱和吸收恢复时间都是很短的,但它们在 $1.06 \mu\text{m}$ 处的吸收截面较小,所以染料在腔内的饱和功率密度大大高于五甲川染料。

本工作是在慕尼黑技术大学物理系的 W. Kaiser 教授领导下完成的。染料样品由 K. H. Drexhage 教授提供。感谢与 B. Kopainsky 博士的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] B. Kopainsky, W. Kaiser; *Opt. Commun.*, 1980, **32**, No. 3 (Mar), 450.
- [2] 邱佩华等;《中国激光》, 1983, **10**, No. 3, 143.
- [3] M. A. Duquay *et al.*: *IEEE, J. Q. E.*, 1970, **QE-6**, No. 6 (Nov), 725.
- [4] R. C. Eckardt, C. H. Lee; *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **15**, No. 12 (Dec), 425.
- [5] R. C. Carman, J. Fleck *et al.*: *IEEE, J. Q. E.*, 1972, **QE-8**, No. 6 (Jun), 586.
- [6] D. Von Der Linde; *IEEE, J. Q. E.*, 1972, **QE-8**, No. 3 (Mar), 328.
- [7] D. Von Den Linde, O. Bernecker *et al.*; *Opt. Commun.*, 1970, **2**, No. 5 (Oct), 215.

Optical spectrum of new ultrafast saturable absorption dyes and measurement of their relaxation time

QIU PINHUA

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 26 August 1982, revised 29 November 1982)

Abstract

In this paper, the optical spectrum of several new infrared ultrafast saturable absorption dyes, the measurement of their relaxation time in picosecond region are mainly described and the experimental technology are discussed. The time resolution of the set-up has been determined being shorter than 1ps by the autocorrelation measurement. The measured absorption recovery time of four kinds of the dyes are from 5 to 9 ps. Their photochemical stability is much better than Kodak 9860.