

染料溶液中微微秒超荧光光谱 的动力学研究*

刘一先 钱列加 马海明 李富铭
(复旦大学物理系)

提 要

本文介绍采用时间分辨的频率上转换法研究染料溶液中微微秒超荧光光谱动力学过程的装置和实验结果。实验研究了超荧光的脉宽压缩, 荧光中心波长的位移和增益带宽对泵浦光参量以及染料溶液浓度的依赖关系。

关键词: 超荧光; 时间分辨频率上转换方法; 锁模 Nd:YAG 激光器。

一、前 言

关于超荧光(SF)的特性, 许多作者从理论上和实验上进行了研究^[1~4], 但对于SF脉宽的压缩机理以及其光谱的动力学过程目前仍处于探索阶段, 还缺乏系统的理论知识和实验数据。应用于研究SF特性的方法通常有条纹照相机方法和时间分辨的频率上转换方法等两种, 后者则是一种具有很高时间分辨的, 灵敏的和无荧光背景的方法。

我们使用一台对撞脉冲锁模 Nd:YAG 激光器和一台主-被动锁模 Nd:YAG 激光器作为泵浦光源并采用时间分辨的频率上转换方法对 Rh6G 乙醇溶液中的 SF 进行了实验研究。实验表明, 当 $C=4 \times 10^{-4} M$ 时, SF 的阈值大于 $3.5 \times 10^9 W/cm^2$; SF 的脉宽随泵浦光功率的增加而变窄, 在相同泵浦光功率下则随染料浓度的增加开始变窄, 达到最佳浓度后, 则随浓度的继续增加而变宽。当泵浦功率 $\sim 4.7 \times 10^9 W/cm^2$ 时的最佳浓度 $\sim 5 \times 10^{-4} M$, 这时荧光脉宽几乎与泵浦光一致, 而且几乎与泵浦光同时发射; 在浓度为 $4 \times 10^{-4} M$, 泵浦光功率大于 $4 \times 10^9 W/cm^2$ 时的典型脉宽为 $\sim 15 ps$; 荧光强度的峰值位置相对泵浦光的延迟时间 $\Delta\tau$ 随泵浦光功率的增加而减小; 当泵浦光功率固定时, 则 $\Delta\tau$ 随染料浓度的增加开始减小, 在达到最佳浓度后则随浓度的继续增加而增加。在我们的实验条件下 $\Delta\tau$ 值从 $48 ps$ 减小到 $\sim 5 ps$; SF 光谱随染料浓度增加其中心波长移向长波, 增益带宽变窄。SF 光谱的分裂随泵浦功率的增加而加深。

二、实 验 装 置

图 1 为我们的实验装置草图。泵浦光源应用了两台锁模 Nd:YAG 激光器, 一台是自制的对撞脉冲锁模激光器, 其基波光脉宽 $\sim 8 ps$; 另一台是 Quantel 公司生产的主-被动锁模激光器, 基波光脉宽 $\leq 35 ps$ 。输出的锁模激光用 KDP_1 晶体产生二次谐波光并由双色

收稿日期: 1987年8月26日; 收到修改稿日期: 1988年1月30日

* 本文曾在中国光学学会 1985 年年会上宣读。

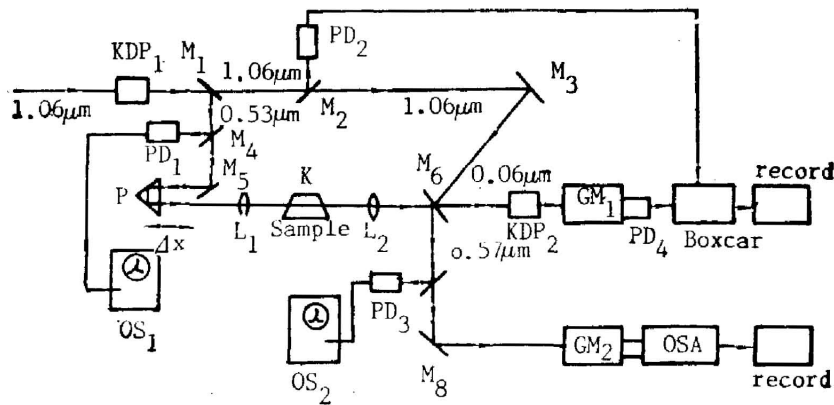


Fig. 1 Experimental set-up

镜 M_1 分离基波光与二次谐波光, 被反射的 $0.53 \mu\text{m}$ 光束再用 M_4 镜分取一部分由快速光电二极管 PD_1 接收后送到显示记录系统, 监视泵浦光的能量。 M_5 为 $0.53 \mu\text{m}$ 全反射镜并与棱镜 P 构成光学延迟线, 光学延迟线由步进电机驱动。透过 M_4 镜的 $0.53 \mu\text{m}$ 光束经过光学延时系统后由透镜 L_1 聚焦到样品池 K 中, K 的有效吸收长度为 10 mm , 样品池的两个通光面相互之间有一夹角并相对于泵浦光为倾斜设置, 为图中所示。由样品产生的 SF 光束经 L_2 会聚透镜会集并通过双色镜 M_6 后射入 KDP_2 晶体, 从双色镜 M_1 透射的 $1.06 \mu\text{m}$ 基波光用 M_2 镜分取部分光由 PD_2 光电二极管接收, 用于同步触发 Boxcar 取样积分器, 而透过 M_2 镜的 $1.06 \mu\text{m}$ 光束经 M_3 镜进行光路转折, 并由双色镜 M_6 反射后与 SF 光束共线射入 KDP_2 晶体, 产生和频信号, 和频信号经光栅单色仪 GM_1 色散后, 由 PD_4 接收并送到 Boxcar 中取样积分, 最后由记录仪记录信号, 改变光学延迟线的位移就可测得 SF 的脉宽, 以及 SF 的极大值位置相对于泵浦光的延迟时间。当采用单次运转的对撞脉冲锁模激光器时, 我们采用了双通道记录系统方式, 信号采用了归一化形式, 每个数据点采用 5 次实验数据的平均值。为了观测 SF 信号的输出能量和光谱输出特性, 由 M_6 反射的部分 SF 光用 M_7 镜分取一部分由 PD_3 接收并送到显示记录系统。而透过 M_7 的 SF 光经 M_8 镜反射进入光栅单色仪 GM_2 , 色散后耦合到 OSA 系统中进行观测。

三、实验结果与讨论

1. SF 光强与泵浦功率的关系

图 2 表示 Rh6G 乙醇溶液, 浓度为 $C=4 \times 10^{-4} M$, 发射的荧光光强随泵浦光功率的变化关系, 在泵浦光功率 $< 2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ 时的荧光强度由自发辐射确定, 而当泵浦光功率 $> 3.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ 时, I_{SF} 随 P_w 的增加而快速增加, 并且朝前将发射的 SF 收缩在 $\Delta\Omega \sim 1 \times 10^{-8} \text{ sr}$ 的立体角内; 如泵浦光功率继续增加, 将会看到 I_{SF} 到达一极大值后, 随泵浦光功率的继续增加而下降^[2], 这主要是染料分子的第一单重激发态的粒子对 SF 的再吸收, 使得 SF 光强减弱。由于实验条件的限制, 我们在实验中未观察到这一现象。

2. SF 脉宽与泵浦光功率的关系

维持染料溶液浓度 $C=4 \times 10^{-4} M$, 泵浦光的能量也基本相同, 改变泵浦光的脉宽, 测得的 SF 的脉冲形状和宽度如图 3a 和 3b 所示。图中曲线为 SF 的中心波长与 $1.06 \mu\text{m}$ 在

KDP 晶体中产生的和频信号, $\lambda_f = 3682\text{\AA}$, Δt_f 为对应的 SF 的脉宽。图 3a 中泵浦光脉宽 $\Delta t_p \sim 6\text{ps}$, 对应的泵浦光功率 $P_w \geq 4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, 而图 3b 为 $\Delta t_p \sim 8\text{ps}$, 对应的 $P_w \sim 3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, 比较图 3a 和 3b 中的曲线可知, 当泵浦光功率增加时可获得较窄脉宽的 SF 光, 这与 A. Penzkofer 等人^[3]的理论分析是一致的。

3. SF 脉宽与染料溶液浓度 C 的关系

维持泵浦光的功率 $\sim 4.7 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, 改变染料溶液的浓度 C , SF 的脉宽 Δt_f 随浓度 C 变化的曲线表示在图 4 中。

图中曲线清楚地表明 Δt_f 最初随 C 的增加而减小, 当达到一极小值时, 则随 C 的增

加而增加。对于这一现象, 实验发现在一定的泵浦光功率下, 染料浓度超过最佳值后其荧光脉冲通常由两个峰叠加而成, 其总的脉宽是随浓度的增加而加宽, 这可能是, 在确定的泵浦光功率和样品池长度下, 只有在某一染料浓度时, 泵浦光才能经过的整个路径并有最大限度的染料分子得到激发, 而且同时参予 SF 过程, 从而脉宽最窄。如超过这一浓度后, 只有染料池前端的染料分子受到泵浦光的有效激发, 而样品池后端的染料分子则没有充分被激发, 当前端染料分子朝光传播方向发射荧光时, 就可能被染料池后端的染料分子所吸收, 然后再由后端的染料分子再次产生荧光辐射, 这时的荧光在时间方面是落后于前端染料分子发射的荧光, 因而形成两个荧光峰的叠加, 使得总的荧光脉宽加宽。这说明在一定的泵浦功率下, 适当调整染料浓度可以获得最窄的 SF 脉宽, 在我们的实验中获得了几乎与泵浦光相同脉宽的 SF 光。SF 光的脉宽压缩是与染料溶液中自聚焦细丝的生命, 或染料分子的定向弛豫有关, 其 SF 的脉宽上限对应于染料分子的定向弛豫时间^[4]。

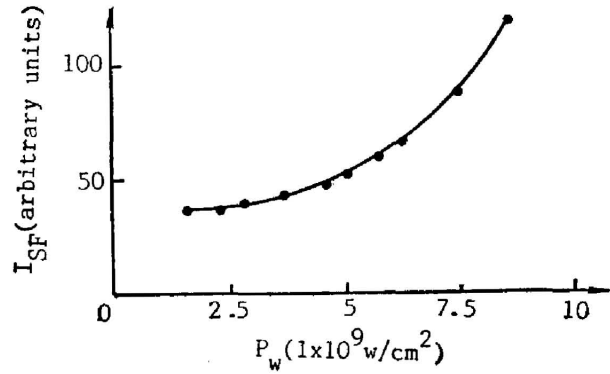


Fig. 2 SF intensity versus pump pulse power, $C = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$

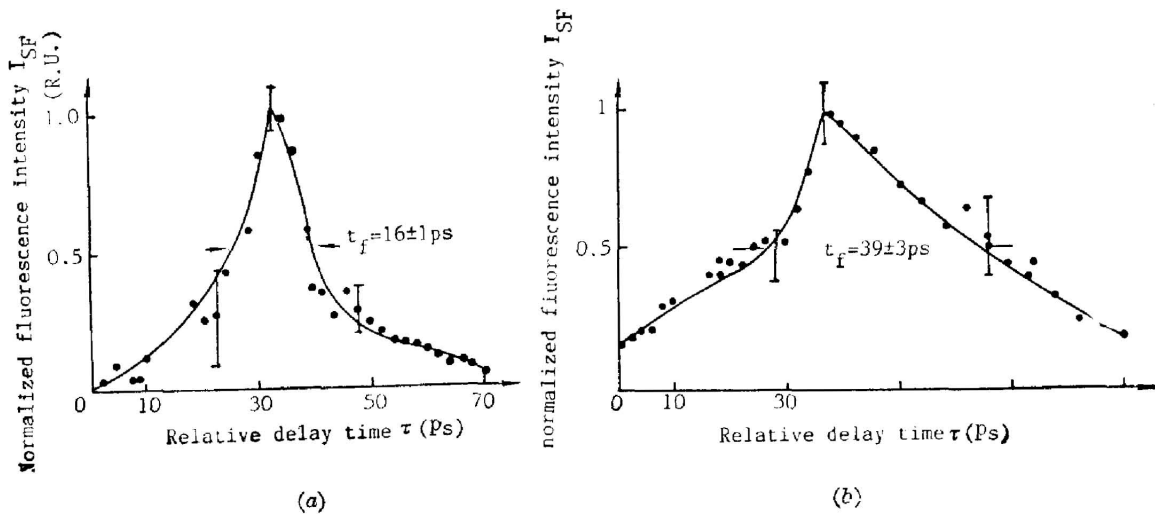


Fig. 3 SF pulse width Δt_f versus pump pulse power P_w :

(a) $C = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$, $P_w \geq 4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, $\lambda_f = 3682\text{\AA}$;

(b) $C = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$, $P_w \geq 3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, $\lambda_f = 3682\text{\AA}$

4. SF 的弛豫过程及 SF 寿命与浓度 C 的关系

SF 的弛豫通常是非单一指数形式的, A. N. Rubinov 等人^[4]由实验证明 SF 存在双指

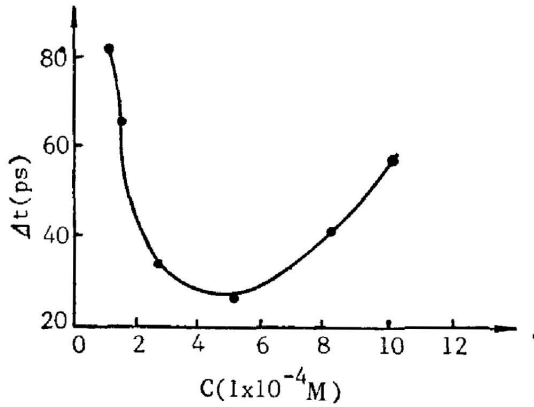


Fig. 4 SF pulse width Δt_f versus dye concentrations C

数弛豫过程, 即快弛豫和慢弛豫两个过程, 而且与所用溶剂分子的特性有着密切关系, 对于纯乙醇的快速转动弛豫时间近似为 $1\sim 2$ ps, 因此, 在我们的实验条件下, 如果忽略其快速弛豫部分的影响, 并定义从 SF 的极大值弛豫到极大值的 $1/e$ 的时间为荧光寿命, 则对于 $C=8\times 10^{-4} M$, SF 的典型弛豫过程如图 5 所示, 对应的荧光寿命为 ~ 25 ps, 荧光寿命与 C 的关系表示在图 6 中, 由图可知荧光寿命随着 C 的增加而缩短。

5. SF 极大值位置与泵浦光功率的关系

通常认为 SF 具有两种类型, 一类是 SF 的极大值相对泵浦光具有一延迟时间, 这种类型是在较低泵浦光功率下产生的, 当泵浦光功率增加到一定值时则会产生另一类 SF, 这时 SF 是与泵浦光同步出现的, 即其脉宽和极大值位置均与泵浦光一致^[4]。在我们的实验条件下, 由于泵浦光功率不够高, 我们仅观察到接近于第二种类型的 SF, SF 的极大值位置与泵浦光之间的相对延迟 ~ 5 ps, 如图 7a 所示, 由图可看出, 这时 SF 的脉宽也几乎与泵浦光脉宽相等, 对应的泵浦光功率 $P_w=4.7\times 10^9 W/cm^2$ 。图 7b 对应的 $P_w\geq 1\times 10^9 W/cm^2$, 这时 SF 的极大值位置相对泵浦光延迟 ~ 48 ps。图 7 反映随着泵浦光功率的增加, SF 极大值的位置相对于泵浦光的延迟也减小, 同时 SF 的脉宽变窄, 产生这一现象的内禀机理还正在探索中。当泵浦功率维持 $4.7\times 10^9 W/cm^2$, 改变 Rh6G 溶液的浓度, SF 极大值位置相对泵浦光的延迟时间 $\Delta\tau$ 表示在图 8 中, 曲线表明, 泵浦光功率一定时, 产生 SF 光具有一最佳浓度, 这时发射的 SF 光具有最窄的脉宽和最小的延迟时间。

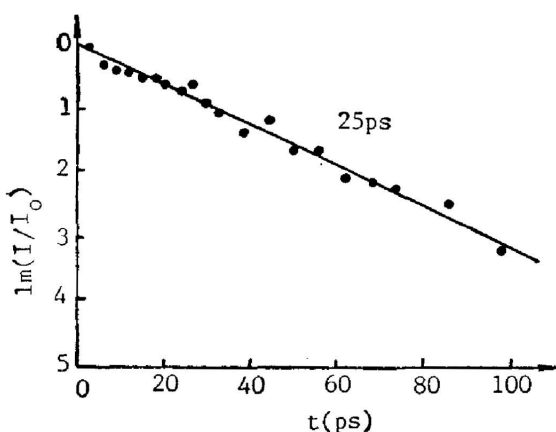


Fig. 5 Relation process of the SF of Rh 6G in ethanol: $C=8\times 10^{-4} M$, $\lambda_{SF}=5675\text{\AA}$

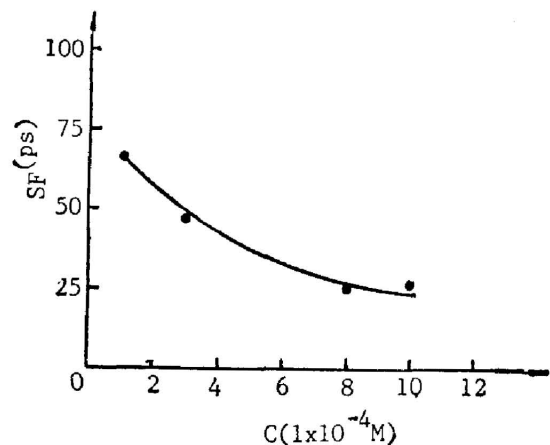


Fig. 6 Lifetime of the SF of Rh6G in ethanol versus the dye concentrations

6. SF 的光谱特性与泵浦光功率和染料浓度的关系

SF 的光谱特性随泵浦光功率的不同而异, 图 9a 和 9b 表示了我们所观察到的典型结

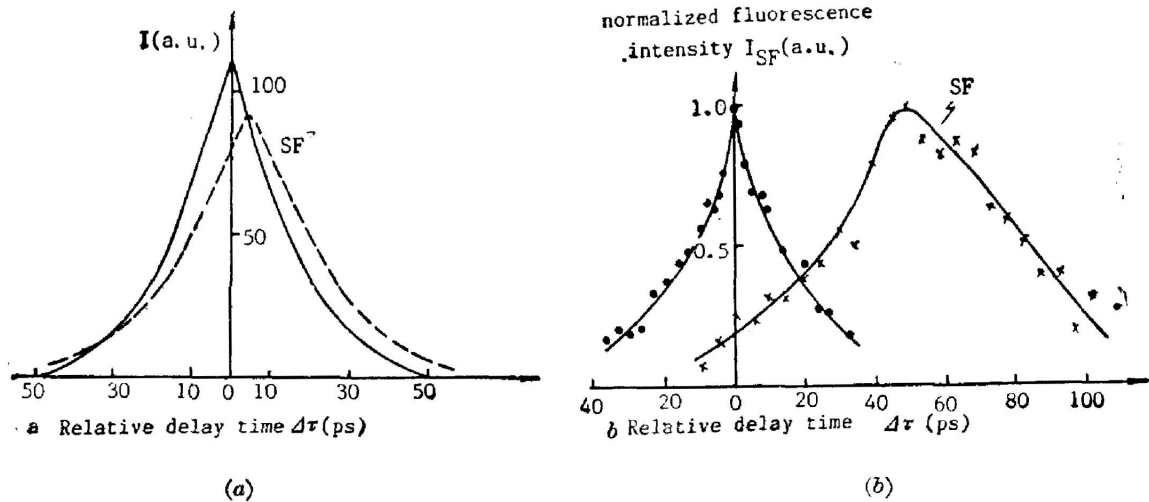


Fig. 7 Kinetics of the SF maximum of Rh6G in ethanol
 (a) $C=5 \times 10^{-4} M$, $P_w=4.7 \times 10^9 W/cm^2$; (b) $C=3 \times 10^{-4} M$, $P_w \geq 1 \times 10^9 W/cm^2$

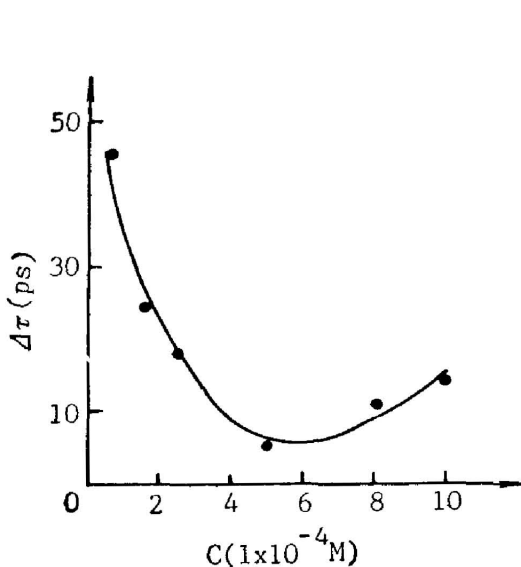


Fig. 8 Relative delay time between SF maximum of Rh6G in ethanol and pump pulse versus dye concentrations: $P_w=4.7 \times 10^9 W/cm^2$

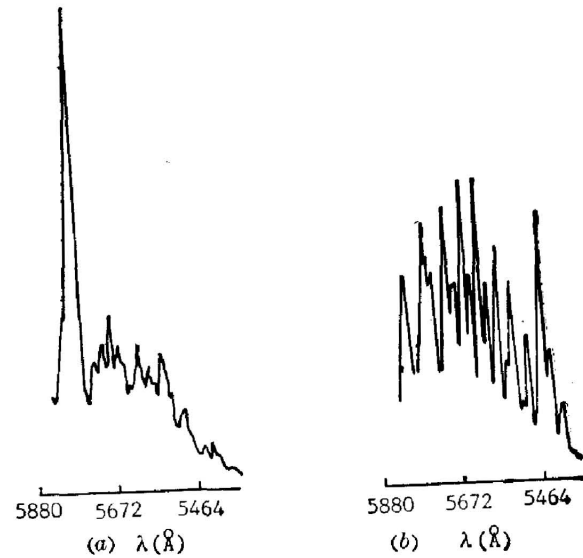


Fig. 9 Spectral property of the SF versus pump pulse power
 (a) $P_w \geq 1 \times 10^9 W/cm^2$; (b) $P_w > 5 \times 10^9 W/cm^2$

果。图 9a 的 $P_w \geq 1 \times 10^9 W/cm^2$ ，而图 9b 的 $P_w > 5 \times 10^9 W/cm^2$ 。比较图 9a 和 9b，可看出在高的泵浦光功率条件下，SF 光谱产生明显的分裂，实验发现光谱分裂的程度，随泵浦光功率的增加而增加。

Rh6G 乙醇溶液中发射的 SF 的中心波长 λ_0 。其荧光增益带宽 $\Delta\lambda$ 随染料溶液浓度 C 的变化关系表示在图 10 中。图中曲线表明， λ_0 随 C 的增加而移向长波端，而其荧光增益带宽则随 C 的增加而变窄，因此，通过调整染料的浓度也可以获得不同波长范围的 ps 光源。

我们在实验中还观测到在相同染料浓度和相同泵浦功率条件下，对于 SF 的不同光谱线，其 SF 脉宽和极大值位置相对泵浦光的延迟时间也不一样，通常为 中心波长对应的脉宽

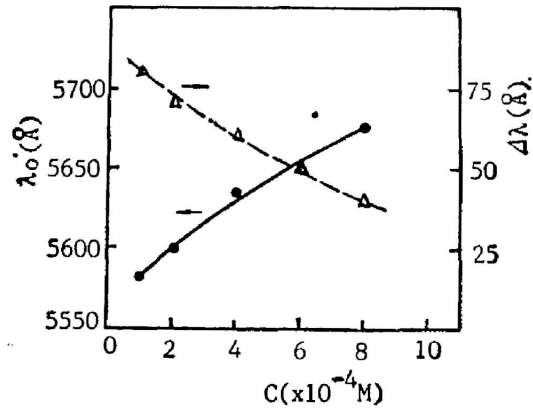


Fig. 10 Centre wavelength λ_0 and gain band $\Delta\lambda$ of the SF versus dye concentrations C

和延迟时间较小,这一现象反映了染料分子中各能级的跃迁几率的差异。

四、结 束 语

实验表明用 SF 方法,可以获得脉宽被压缩了的宽带 ps 光源,而用时间分辨的频率上转换法研究 SF 的光谱动力学过程是有力的手段。

参 考 文 献

- [1] A. N. Rubinov *et al.*; *Opt. Comm.*, 1974, **12**, No. 2 (Oct), 188~190.
- [2] A. Penzkofer, W. Falkenstein; *Opt. Quant. Electr.*, 1978, **10**, No. 5 (Sep), 399~423.
- [3] W. Falkenstein, A. Penzkofer, W. Kaiser; *Opt. Comm.*, 1978, **27**, No. 1 (Oct), 151~156.
- [4] A. N. Rubinov *et al.*; *Appl. Phys.*, 1983, **30B**, No. 2 (Feb), 99~104.

Kinetic investigations of picosecond superfluorescence spectra in dye solutions

LIU YIXIAN, QIAN LIEJIA, MA HAIMING AND LI FUMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 26 August 1987; revised 30 January 1988)

Abstract

An experimental setup of time resolved frequency up-conversion employed for studying picosecond superfluorescence (SF) spectra kinetics processes in dye solutions was reported and the experimental results was given in this paper. The dependence of the SF pulse width compression, the shift of the SF centre wavelength and the gain band on pump pulse parameters and dye concentrations were studied experimentally.

Key words: superfluorescence; time resolved frequency up-conversion method; Mode-locked Nd:YAG laser.