

染料分子电子激发态振动失相过程 的非相干光时延四波混频研究

米 辛 张瑞华 姜 谦 周海天 叶佩弦

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

提 要

本文对噁嗪(Oxazine)、甲酚紫(cresyl violet)染料分子的吸收带和吸收边进行了非相干光时延四波混频(TDFWM-IL)的详细研究, 得到了有关失相参量的数据, 并利用非相干光时延四波混频的多能理论解释了实验结果和失相参量的物理意义。

关键词: 振动失相, 非相干光, 四波混频。

一、引 言

近年来染料分子中单电子激发态振动弛豫过程研究一直是化学物理和激光物理学科中的前沿课题, 引起了普遍的关注和兴趣^[1]。现有的用于探测超快振动弛豫过程的激光光谱技术主要有时间分辨荧光光谱^[2], 双脉冲^[3]和三脉冲^[4]泵浦探测技术, 瞬态偏振光谱^[5]等。目前由于超短光脉冲技术的发展, 利用这些时域中的检测技术已经能够在小于100 fs的时间尺度内对染料分子激发态的振动失相、能量弛豫等过程作直接的瞬态研究。但是超短脉冲激光的应用直接受到复杂、昂贵仪器条件的限制, 其时间分辨率受脉冲宽度的限制, 加上色散等因素影响, 时域中的超短脉冲方法有一定局限性。此外, 象共振瑞利型光混频^[6], 偏振光谱^[7], 以及光学烧孔^[8], 这些频域的技术用于分析弛豫参量得到的结果是间接的。近几年来的一些理论和实验工作^[9~11]表明, 利用宽带激光作光源的非相干光四波混频或光子回波效应可直接探测物质中的超快弛豫过程, 取得由光源的相干时间决定的超高时间分辨率。这就为利用毫微秒激光甚至连续激光探测 ps 和 fs 时间尺度的超快过程提供了新的非线性光谱术。本文介绍了用非相干光时延四波混频测量噁嗪、甲酚紫染料乙醇溶液和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜吸收带和吸收边的失相参量, 利用多能级理论^[15]分析了实验结果, 解释了失相参量的物理意义。

二、实验装置和测量方法

图1是非相干光时延四波混频的实验系统。非相干光来自一台自制的平面镜腔结构的宽带染料激光器 DL_1 , 用脉冲调 QNd:YAG 激光器的二次谐波泵浦, 输出脉冲宽度 ~ 7 ns, 重复频率为10Hz, 通过选择适当的输出镜反射率和染料浓度调整宽带染料激光的中心波长

λ_0 和带宽 $\Delta\lambda$, 实验中通常 $\Delta\lambda > 100 \text{ \AA}$, 即时间分辨 $< 0.1 \text{ ps}$ 。为了对样品进行低温研究, 实验装置还包括一套液氮温区的恒温系统, 温度在 $80 \sim 300 \text{ K}$ 范围内连续可调。

宽带染料激光经分束片 BS_1 分成 E_1 和 E_2 两束光作为泵浦光。其中 E_1 经过棱镜延时系统后与 E_2 成很小的角度 ($< 2^\circ$) 聚焦在样品上。角度的选择应保证两束泵浦光在样品中有尽可能大的相互作用区。探测光 E_3 来自脉冲单频染料激光器 DL_2 其波长与泵浦光中心波长一致。按照简并四波混频相位匹配条件, 当 E_3 沿着 E_2 的反方向入射时, 信号光 E_s 沿着 E_1 相反的方向传播。 E_s 经光电倍增管 PM 接收后, 送入 EG & G 4203 型信号平均器。用 HP-85 型微计算机完成数据采集和处理, 并控制用于延时 (精度 $\sim 0.005 \text{ ps}$) 的步进电机驱动器。

本文研究的这类染料分子, 失相时间一般非常小, 与非相干光源提供的时间分辨率属同一数量级。因此信号强度随延时的变化曲线不是一个简单的指数形式^[1,2]。其失相时间的数据与样品的吸收谱及泵光的功率谱有关。图 2 给出掺噁嗪和甲酚紫染料的 PMMA 膜的吸收谱线。为拟合实验数据, 不同的实验均需测量泵浦光的功率谱。另外, 为确定实验中使

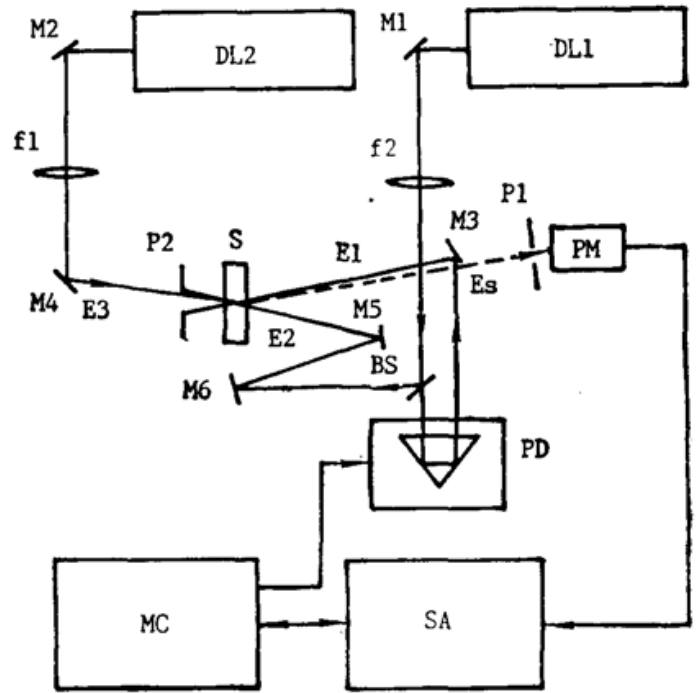


Fig. 1 Experimental setup for TDFWM-IL
 $M_i (i=1, 2, \dots)$ —mirrors; BS —beam splitter; DL_1, DL_2 —dye lasers; f_1, f_2 —lenses; P_1, P_2 —pin hole; S —sample; PM —photomultiplier tube; PD —prism delay; SA —signal averager; MC —microcomputer.

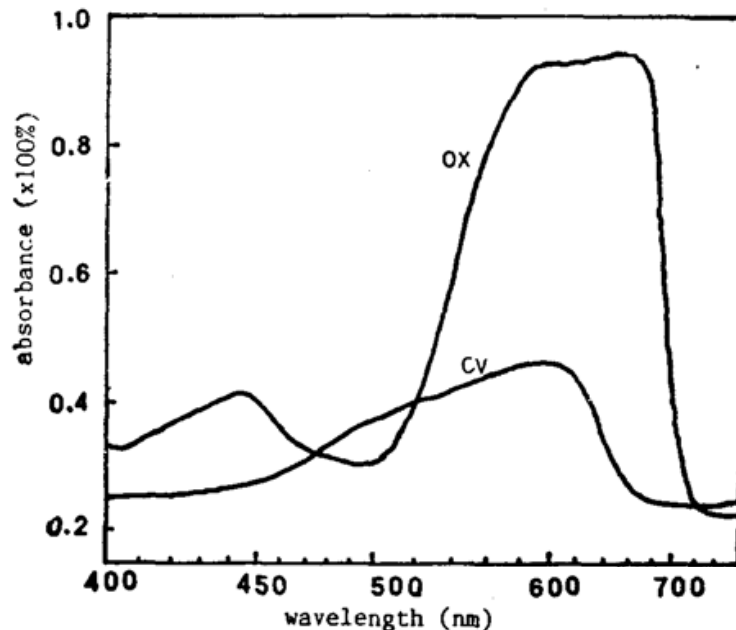


Fig. 2 Absorption spectra, OX—for oxazine in PMMA, CV—for cresyl violet in PMMA

用泵浦光能量的大小,对不同的样品和激光波长,需要首先测量信号强度与泵浦光总能量的实验曲线,从而知道泵浦光的饱和能量值,实验中使用的泵浦光能量应严格低于此值。

三、实验结果

1. 失相参量的测量与泵浦光中心波长关系

实验在 80~300 K 温度范围详细地测量了掺噁嗪染料的 PMMA 薄膜的四波混频信号强度与两束泵浦光相对延时的关系曲线。泵浦光中心波长为 5910 Å 和 6820 Å,在上述温度范围内,发现信号强度与延时关系曲线相对于零延时是对称的,由此推断系统在该温区主要为均匀加宽。按照二能级理论公式分析。

$$I_s(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S_0(\omega) \left[(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2^2) \right]^{-1} \exp(i\omega\tau) \right|^2, \quad (1)$$

式中 $S_0(\omega)$ 是光源功率谱, ω_0 、 T_2 分别是二能级系统的共振频率和失相时间。把实验测量

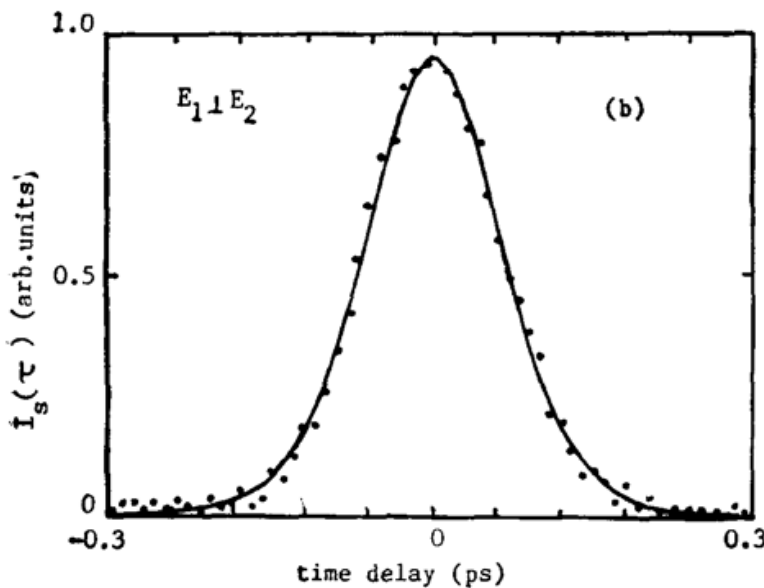


Fig. 3 Experimental data of TDFWM-IL of oxazine in PMMA AT 300 K

Solid line is a fit with the formula (3.1) with $T_2=0.1\text{ps}$

得到的功率谱代入(1)式,然后调节参数 T_2 去拟合实验数据。从最佳拟合可确定 T_2 。图 3 给出掺噁嗪染料分子的 PMMA 膜的实验数据(图中圆点),样品厚度 $d \sim 50 \mu\text{m}$, 温度 $T = 300 \text{ K}$, $\lambda_c = 5910 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda \approx 90 \text{ \AA}$, 图中实线是(1)式取 $T_2 = 0.1 \text{ ps}$ 时的拟合曲线,拟合结果是令人满意的。当 $T \approx 80 \text{ K}$ 时,得到与室温相同的失相参量, $T_2 = 0.1 \text{ ps}$ 。当把泵浦光中心波长调至 $\lambda_c = 6820 \text{ \AA}$ 时,在 $T = 80 \text{ K}$ 和 $T = 300 \text{ K}$ 条件下,得到的失相参量相同 $T_2 = 0.17 \text{ ps}$ 上面的实验结果说明实验中测量得到的失相参量只与泵浦光中心波长有关,而与样品温度无关。

2. 失相参量的测量与热栅效应关系

实验还研究了噁嗪染料的乙醇溶液。图 4 是两束泵浦光取平行偏振和交叉偏振条件下分别得到的实验结果。其染料浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ M}$, 染料盒厚度 $d = 2 \text{ mm}$, 泵浦光的 $\lambda_c = 5640 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda = 70 \text{ \AA}$, 泵光总能量每脉冲为 1 mJ , 发现在泵浦光取平行偏振和交叉偏振的两种不同情况下,除了前一种情况下信号强度大大强于后者外,信号随延时的改变是相同的,这说明热栅效应对失相参量测量没有什么影响。

3. 系统存在非均匀加宽的影响

在甲酚紫膜吸收带的实验中, $\lambda_c = 6150 \text{ \AA}$, 其失相参量在 80~300 K 温度范围没有改变,信号强度随延时 τ 的变化 $I_s(\tau)$ 相对零延时是对称的。在甲酚紫膜的吸收边实验中,

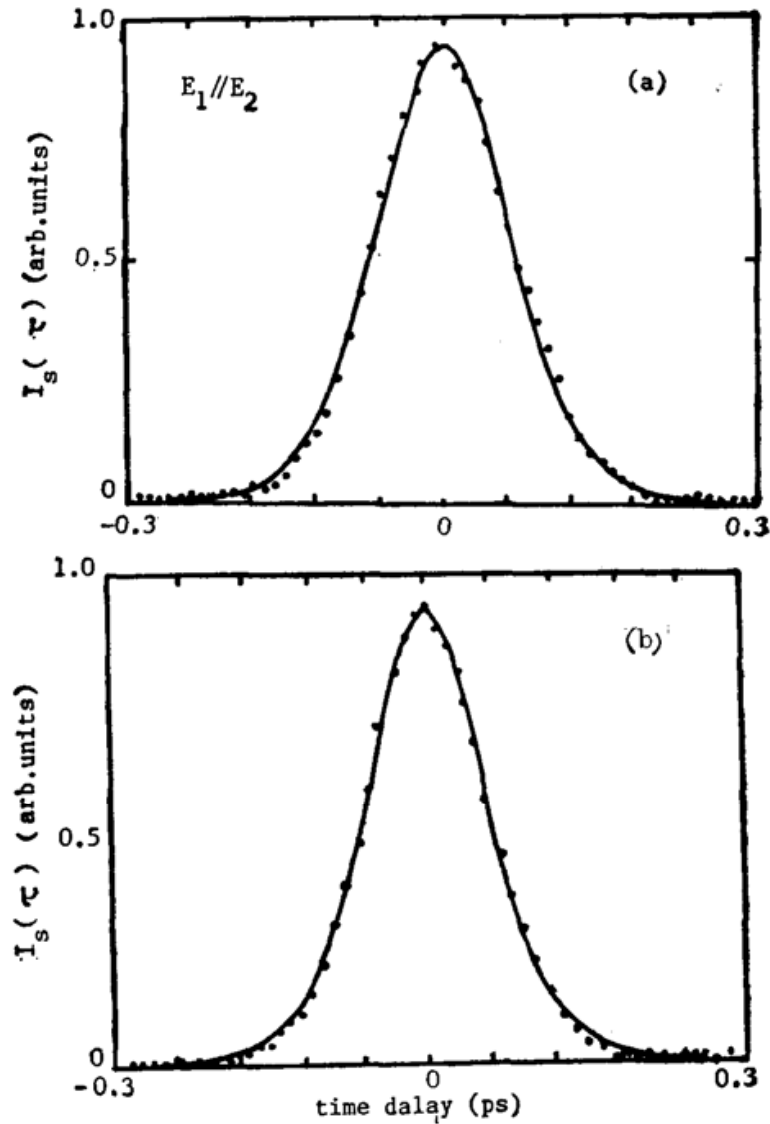


Fig. 4 Experimental data of TDFWM-IL of oxazine in alcohol solution for the case (a) $E_1 // E_2$, and (b) $E_1 \perp E_2$.

Solid lines in (a) and (b) are the fit with the formula (3.1) with $T_2=0.08$ ps

$\lambda_c = 6320 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda \simeq 300 \text{ \AA}$, $T = 300 \text{ K}$ 时, $I_s(\tau)$ 是对称的, 而在低温 80 K 时, $I_s(\tau)$ 表现为非对称。因而此时需要考虑非均匀加宽的影响。为了确定信号强度的零延时位置, 实验把探测光分成两束, 并在两个位相正配方向同时探测, 记录两组信号 $I_s(\tau)$ 和 $I'_s(\tau)$, 这两组信号曲线的交点即为零延时位置。在考虑非均匀加宽时, 二能级理论的拟合公式为^[13]

$$\begin{aligned}
 I_s(\tau) \propto & \left[\int_{-\infty}^{+\infty} S_0(\omega) d\omega \int_0^{\infty} \frac{\cos \omega\tau/T_2 + \sin \omega\tau(\omega_3 - \omega_0)}{[(\omega_3 - \omega_0)^2 + (1/T_2^2)][(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2^2)]} \right. \\
 & \left. \cdot \exp[-(\omega_0 - \omega_0^{(0)})^2/\delta\omega^2] d\omega_0 \right]^2 \\
 & + \left[\int_{-\infty}^{+\infty} S_0(\omega) d\omega \int_0^{\infty} \frac{\cos \omega\tau(\omega_3 - \omega_0) - (\sin \omega\tau/T_2)}{[(\omega_3 - \omega_0)^2 + (1/T_2^2)][(\omega - \omega_0) + (1/T_2^2)]} \right. \\
 & \left. \cdot \exp[-(\omega_0 - \omega_0^{(0)})^2/\delta\omega^2] d\omega_0 \right]^2, \quad (2)
 \end{aligned}$$

式中 ω_3 是探测光频率, $\omega_0^{(0)}$ 是二能级系统非均匀加宽的中心共振频率。

图 5 是甲酚紫膜吸收边 80 K 条件下的实验结果, 实线是 $T_2 = 0.25 \text{ ps}$, $\delta\nu T_2 = 0.4$ 时 (2) 式的理论曲线, 其中 $\delta\nu = (\delta\omega/2\pi)$ 。从 $T = 300 \text{ K}$ 的对称曲线 $I_s(\tau)$, 得到 $T_2 = 0.2 \text{ ps}$

和 $\delta\nu=0$ 。这个结果说明,即使系统存在相对于均匀加宽比较弱的非均匀加宽时,例如 $\delta\nu=$

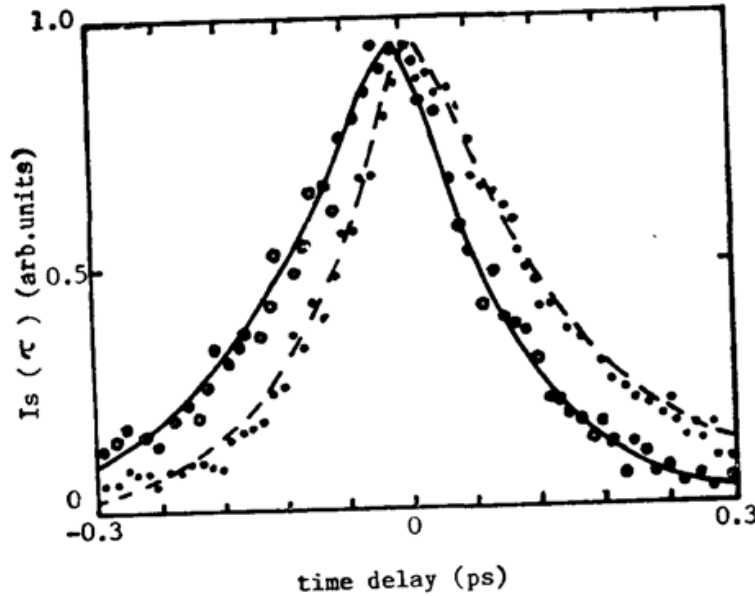


Fig. 5 Experiment data of TDFWM-IL of cresyl violet in PMMA at 80K.

Solid and dashed lines are the fit with the formula (3.2) with $T_2=0.25\text{ps}$ and $\delta\nu\cdot T_2=0.4$

$0.4/T_2$, $I_s(\tau)$ 与 τ 的曲线仍然会发生峰位移动,并呈现明显的非对称性。

4. 失相参量的物理意义

值得注意的一个实验事实是除甲酚紫吸收边实验外,在 $T=80\text{K}$ 测量到的 $I_s(\tau)$ 与 τ 的归一化关系曲线,与室温时得到的结果相同。从而用二能级理论拟合实验数据得到的失相时间在 $80\text{K}\sim 300\text{K}$ 范围内不随温度改变。然而由于振动弛豫对温度变化是很敏感的,那么失相时间在这么宽温度范围不变是令人难以理解的。这一现象进一步证明作者曾在红宝石吸收带的实验中得出的结论^[14],用非相干光时延四波混频的二能级理论去处理吸收带的实验结果不恰当的。接着作者针对由振动跃迁构成的吸

收带,首次提出了非相干光时延四波混频的多能级理论^[15],或成功地解释了红宝石吸收带的实验结果。根据这个多能级的理论,信号强度 $I_s(\tau)$ 与延时 τ 的关系是

$$I_s(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S_0(\omega) \exp(i\omega\tau) \sum_j g(\omega_j) [(\omega - \omega_j)^2 + (1/T_{2j}^2)]^{-1} \right|^2, \quad (3)$$

式中 ω_j , T_{2j} , $g(\omega_j)$ 分别为多能级系统中第 j 个跃迁的共振频率,失相时间和权重因子。如果注意到积分号中的求和因子正比于样品吸收谱 $F(\omega)$ 。

$$\sum_j g(\omega_j) [(\omega - \omega_j)^2 + (1/T_{2j}^2)]^{-1} \propto F(\omega), \quad (4)$$

于是,(3)式可以写成

$$I_s(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S_0(\omega) F(\omega) \exp(i\omega\tau) \right|^2. \quad (5)$$

由(5)式可以看出,当多个分立结构组成的吸收谱由于均匀加宽而变成一个连续吸收带时, $I_s(\tau)$ 与 τ 的关系曲线将反映整个吸收带的整体性质,而不反映单个分立跃迁的失相行为。即在这种情况下,不可能得到个别分立跃迁的失相数据。

显然,如果用吸收谱 $F(\omega)$ 代替二能级理论(1)式中的洛伦兹因子 $[(\omega - \omega_i)^2 + (1/T_2^2)]^{-1}$,则可得到与(5)式相同形式的公式。这就表明,依然可以用二能级公式(1)去分析吸收带的实验结果,但其中的洛伦兹因子要用系统总的吸收谱 $F(\omega)$ 代替。这也说明如果用二能级理论公式分析实验结果得到的失相时间仅仅是一个有效的失相时间,它不代表个别跃迁的真实失相过程,而反映连续吸收带的整体失相行为。

前面的实验结果在这样的认识前提下便不难理解,由于染料膜的吸收谱在 $80\text{K}\sim 300\text{K}$ 范围内几乎是不变的,因此由(5)式可知,测量得到的 $I_s(\tau)$ 与 τ 的关系曲线自然就不应随温度变化。从而有效失相时间也不应随温度改变。

另一方面,即使在等效意义下使用二能级公式分析实验数据,由于实际的吸收谱 $F(\omega)$ 不是一个洛伦兹线型,因此也只是近似的。

在多能级理论上已经证明^[13],上述等效二能级模型同样可用以近似考虑非均匀加宽的影响。这时可用(2)式分析处理实验结果,但其中的 T_2 和前面一样要理解为等效的失相时间。在甲酚紫膜吸收边 80 K 温度的实验,正好出现这种情况,观测到信号 $I_s(\tau)$ 的峰值移动和非对称性,这是因为零声子线附近低温条件下非均匀加宽因素相对变大。由于在 80 K 温度下,不同跃迁仍然是重叠的,因此得到的失相参量仍然是有效失相时间。

五、结 论

利用非相干光时延四波混频详细地测量了噁嗪,甲酚紫染料分子吸收带和吸收边的失相参量。实验结果再次表明,多能级理论较二能级理论更适合于处理吸收带的实验结果。同时从非相干光时延四波混频的多能级理论出发,论证了测量得到的失相参量不是个别分立跃迁的失相时间,而是一个有效的失相时间,它代表整个吸收带的总体效果,从而阐明了吸收带情况下,所得到的失相参量的正确的物理意义。此外,在低温情况下,在甲酚紫吸收边进行的实验,也验证了我们所建立的非相干光时延四波混频的多能级理论在处理非均匀加宽影响时的正确性。

参 考 文 献

- [1] G. R. Fleming, A. E. Siegman; *«Ultrafast Phenomena»*, Vol. 5 (Springer Berlin, 1986).
- [2] F. Wondrazek, A. Seilmeier *et al.*; *Chem., Phys. Lett.*, 1977, **46**, No. 3 (Mar), 527.
- [3] A. J. Taybor, D. J. Erskine *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **103**, No. 3 (Jan), 430.
- [4] A. M. Weiner, S. DeSilvestri *et al.*; *J. O. S. A. (B)*, 1985, **2**, No. 4 (Apr), 654.
- [5] G. Angel, R. Gagel *et al.*; *Chem. Phys.*, 1989, **131**, No. 1 (Mar), 129.
- [6] T. Yajima, H. Souma; *Phys. Rev. (A)*, 1978, **17**, No. 1 (Jan), 309.
- [7] J. J. Song, J. H. Lee *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1978, **17**, No. 4 (Apr), 1439.
- [8] B. L. Fearey, T. P. Carter *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, No. 19 (Sep), 3590.
- [9] S. Asaka, H. Nakatsuka *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1984, **29**, No. 4 (Apr), 2286.
- [10] R. Beach, S. R. Hartmann; *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**, No. 7 (Aug), 663.
- [11] N. Morita, T. Yajima; *Phys. Rev. (A)*, 1984, **30**, No. 5 (Nov), 2525.
- [12] R. Zhang, Q. Jiang *et al.*; *Chin. Phys. Lett.*, 1987, **4**, No. 12 (Dec), 557.
- [13] R. Zhang; *Doctoral Thesis*, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 1989
- [14] R. Zhang, X. Mi *et al.*; *Opt. Commun.*, 1988, **67**, No. 6 (Aug), 446.
- [15] X. Mi, H. Zhou *et al.*; *J. O. S. A. (B)*, 1989, **6**, No. 2 (Feb), 184.

Study of vibrational dephasing processes of dye molecules in excited electronic states by time-delayed four-wave mixing with incoherent light

MI XIN, ZHANG RUIHUA, JIANG QIAN, ZHOU HAITIAN AND YE PEIXIAN

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Received 25 April 1990; revised 6 August 1990)

Abstract

In this paper time-delayed four-wave mixing with incoherent light is applied for the study of vibrational dephasing processes of some dye molecules in excited electronic states. The information on subpicosecond dephasing time in absorption band of oxazine in PMMA and in solution, and in absorption edge of cresyl violet in PMMA has been obtained. A detailed physical interpretation of the observed dephasing time is given on the basis of our multi-level theory of time-delayed four-wave mixing with incoherent light.

Key words: vibrational dephasing, incoherent light, four-wave mixing.