

# 双光子激发钠分子荧光寿命的测量\*

鲍振川 潘永乐 丁良恩 潘佐棣 马龙生

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

中国科学院上海光学精密机械研究所、华东师范大学量子光学(联合)开放研究实验室

## 提 要

本文研究了钠分子高位三重态荧光寿命的测量方法。利用倍频晶体模拟等频双光子激发过程和对荧光衰变曲线求卷积的数值计算方法,有效地消除了测量仪器响应函数的影响,测量了  $\text{Na}_2$  高位三重态  $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$  的荧光寿命。

关键词: 双光子, 荧光寿命。

## 一、引 言

分子的荧光寿命可以由理论计算获得,而更多的是由各种实验手段获取。目前常用的有时间相关光子计数法<sup>[1,2]</sup>。其优点是准确度高,速度快,但仪器造价高,非一般实验室所具备。另一种常用的方法则是用短脉冲光激发待测样品<sup>[3]</sup>,用快速光电器件和相应的显示仪器来检测表观荧光衰变曲线,然后再根据检测系统对光脉冲的响应函数拟合出真实荧光衰变曲线。陈文驹等人曾用该方法以单光子激发样品,拟合求出了 Rh6G 和 KI 混合水溶液的荧光寿命。人们对钠分子的研究已做了许多工作,但至今还没有看到有关  $\text{Na}_2$  高位三重态荧光寿命的报道。本文采用后一种实验方法做了这方面的工作。由于实验中需利用双光子激发来研究  $\text{Na}_2$  高位  $g$  态,因而对文献 [3] 的方法分别从理论和实验方法上作了进一步的修正,测量了  $\text{Na}_2$  高位三重态  $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$  的荧光寿命。

## 二、原 理

当分子在脉冲光的激发下,吸收一个光子从基态跃迁到激发态,然后自发辐射跃回基态,分子表观荧光衰变曲线为<sup>[3]</sup>:

$$D(t) = \int_0^t AG(t') \exp[-(t-t')/\tau] dt', \quad (1)$$

式中  $G(t)$  为检测系统对激光脉冲的响应函数,  $A$  为常数,  $\tau$  为分子激发态的荧光寿命。

在分子吸收双光子的情况下,其跃迁几率与激光强度的平方成正比,若不考虑仪器函数的影响,分子真实荧光衰变曲线可表为:

$$F(t) = \int_0^t AI_s^2(t') \exp[-(t-t')/\tau] dt', \quad (2)$$

式中  $I_s(t)$  为激发光强度。若计及仪器对激光脉冲的响应函数  $G_D(t)$  的影响,则  $D(t)$  不能

简单地以(1)式表示,必须对上式进行修正。考虑对(2)式进行拉普拉斯变换:

$$F(p) = \mathcal{L}[F(t)] = \mathcal{L}\left\{\int_0^t AI_s^2(t')\exp[-(t-t')/\tau]dt'\right\} = L_D(p)M(p). \quad (3)$$

式中  $L_D(p)$  和  $M(p)$  分别为  $I_s^2(t)$  和  $A \exp[-(t-t')/\tau]$  的拉普拉斯变换式。此时,根据用统拉变换分析系统传递函数的方法<sup>[4]</sup>,双光子激发的分子荧光检测系统可等价成三个传递系

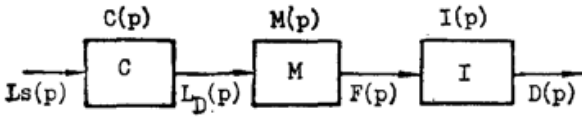


Fig. 1 The equivalent diagram of measuring system for molecule by two-photon excitation

的串联,即将基频光变为倍频激光的倍频系统  $C$ ,吸收倍频光(即吸收双光子)的分子样品系统  $M$  和检测仪器系统  $I$  (包括光电器件和显示仪器),如图 1 所示。图中  $C(p)$ 、 $M(p)$  和  $I(p)$  分别为各系统的传递函数,  $L_s(p)$ 、 $F(p)$  和  $D(p)$  分别为入射激光强度  $L_s(t)$ , 双光子激发分子荧光强度  $F(t)$  和检测系统探测到的分子表观荧光强度  $D(t)$  的拉氏变换式。

于是可得

$$\begin{aligned} D(p) &= I(p)F(p) = I(p)[M(p)L_D(p)] \\ &= [L_D(p)I(p)]M(p) = G_D(p)M(p). \end{aligned} \quad (4)$$

式中,  $G_D(p) = L_D(p)I(p)$  为仪器对倍频激光脉冲的响应函数  $G_D(t)$  的拉氏反变换:

$$D(t) = \mathcal{L}^{-1}[G_D(p)M(p)] = \int_0^t G_D(t')M(t-t')dt', \quad (5)$$

其中  $D(t)$ 、 $G_D(t')$  均可在实验中获得。 $G_D(t')$  即为倍频激光脉冲直接输入到检测仪器系统所得到的脉冲响应函数。而由(3)(4)式可知  $M(t)$  可表为:

$$M(t) = A \exp(-t/\tau), \quad (6)$$

所以(5)式可表为:

$$D(t) = \int_0^t AG_D(t')\exp[-(t-t')/\tau]dt'. \quad (7)$$

对(7)式进行非线性函数参数的拟合,即可求得荧光寿命  $\tau$ 。

由量子力学理论可导出,荧光谱线强度为<sup>[6]</sup>:

$$I_f = (64/3)\pi^4 CN_{\nu'}\nu^4 \bar{R}_e^2 \left[ \int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} d\tau \right]^2 S_{J',J''}. \quad (8)$$

上式中,  $\bar{R}_e^2$ ,  $\left[ \int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} d\tau \right]^2$  和  $S_{J',J''}$  分别对应于电子跃迁矩平均值, Franck-Condon 因子和 Honl-London 因子。

不同的电子激发态具有不同的势能函数和电子波函数,而不同态之间的跃迁其电子跃迁矩和  $F-C$  因子的大小、分布也不同,从而导致了荧光谱具有不同的特征。利用这些特征可对本文所涉及的  $\text{Na}_2$  高位激发态作出标识。

### 三、实 验

测量荧光寿命的实验装置如图 2 所示。用 Nd:YAG 泵浦可调谐染料激光器的光脉冲作为激发光,采用 DCM 染料,脉冲宽度 12 ns,重复频率 10 Hz,实验中调谐范围为 630~650 nm。钠样品池用电加热带在中心处加热,并用 ZK-1 型可控硅电压调整器自动控制温度,实验中温漂小于 5°C。

两滤光片由干涉滤光片和 QB24 蓝玻璃片组成, PMT(B) 为快速响应 R102 型光电倍增管, 其上升时间小于 1 ns, 用于测量荧光寿命, PMT(A) 用于选择激发波长。示波器为 100 MHz 的 CS-2100 型, 其上升时间为 3.6 ns, 用于显示来自 PMT(B) 的荧光寿命讯号和来自光电二极管放大器的时间坐标定位讯号, 其作用是让分别摄于两张底片上的仪器响应函数  $G_D(t)$  和荧光衰变曲线  $D(t)$  具有同一起始点, 以便能准确地测量  $G_D(t)$  与  $D(t)$  之间的延迟和波形展宽程度。棱镜将倍频激光与原基频激光分离开。

由于  $G_D(t)$  是仪器对倍频激光脉冲的响应函数, 测  $G_D(t)$  时, 钠样品池不加热, PMT(B) 向左旋转  $90^\circ$ , 倍频激光经反射镜 1, 衰减片后直接进入 PMT(B) 的阴极上 (如虚线所示), 并在示波器上显示  $G_D(t)$ 。与此同时, 来自光电二极管放大器的时间坐标定位信号也同时显示在示波器的荧光屏上, 用照相机摄下荧光屏上的图像 ( $27^\circ$  国产 135 黑白胶卷, 曝光 20 分钟)。

测量  $D(t)$  时, 拿掉反射镜 1, 加热钠样品池, 让激光器自动扫描, 以 PMT(A) 经 Boxcar 和 X-Y 记录仪选出合适的激发波长, 然后以 PMT(B) 接收荧光, 并将  $D(t)$  显示在示波器上。

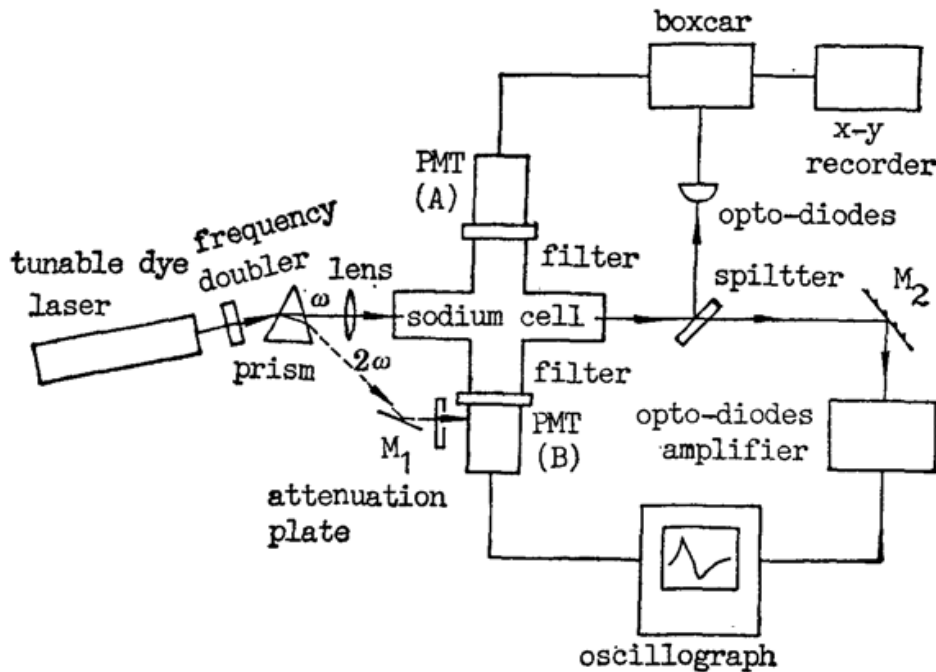


Fig. 2 The experimental setup for measuring  $\text{Na}_2$  fluorescence lifetime

测荧光谱的装置如图 3 所示。单色仪入射和出射狭缝均为 0.5 mm, 扫描范围从 490 nm  $\rightarrow$  460 nm。

#### 四、结果和分析

对于从实验中获得的  $D(t)$  及  $G_D(t)$  曲线, 以间隔  $\Delta t = 1$  ns 取分立数据点, 代入(8)式用计算机进行非线性参数拟合, 分别求出  $A$  与  $\tau$ 。表 1 给出了七条谱线荧光寿命的计算结果。

本实验使用的样品为  $\text{Na}_2$ , 其基电子态为  $X^1\Sigma_g^+$ , 双光子激发的中间近共振能级为  $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$  混合态。根据同核双原子分子双光子电子跃迁的选择定则、电偶极跃迁选择定则及实验波长范围, 本实验中样品分子在吸收双光子后可能的电子激发态为  $3^3\Sigma_g^+$ 、

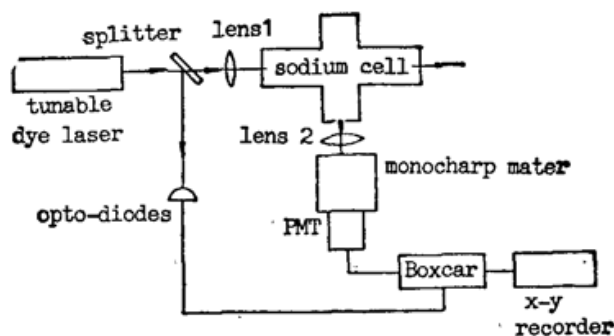
Fig. 3 The experimental setup for the measuring of  $\text{Na}_2$  fluorescence spectrum

Table 1 The simulated values of fluorescence lifetime

Excitation line wavelength ( $\text{\AA}$ )	6350.9	6382.7	6424.6	6436.3	6451.6	6463.8	6474.3
Fluorescence lifetime (ns)	10.7	8.7	12.1	10.3	10.8	9.7	9.7
Experimental temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	330	330	30	330	330	330	330

$4^3\Sigma_g^+$ 、 $2^3\Pi_g$  和  $3^3\Pi_g$ , 如图 4 所示。根据实验所测波长和 Boltzman 分布, 利用文献 [7, 8] 中的分子常数, 应用 Dunham 公式用计算机进行搜寻, 标识本实验所涉电子激发态为  $2^3\Pi_g$  态。为了进一步确定振-转量子数, 本文选取了其中二条谱线应用前面讨论的荧光谱法, 利用文献 [7, 9] 中  $2^3\Pi_g$  态和  $a^3\Sigma_u^+$  态的势能数据用计算机计算了荧光谱的理论曲线, 并与实验谱进行对照<sup>[6]</sup>, 标识结果如表 2 中所示。

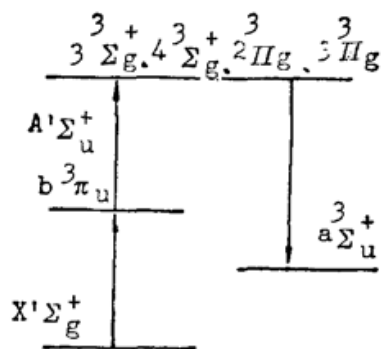


Fig. 4 The relevant energy levels in the experiment

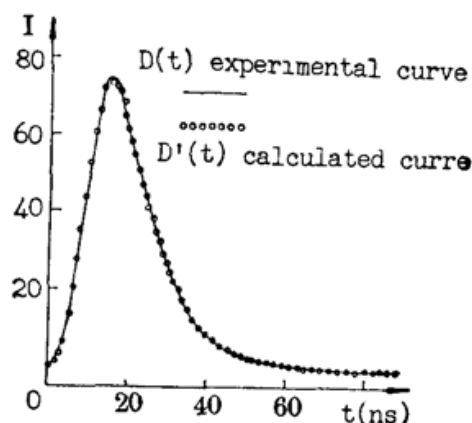
Fig. 5 The fluorescence decay curves by measuring and simulation.  
(Wavelength of the excitation line is  $6463.8 \text{ \AA}$ )

图 5 给出了实验观测值与根据 (7) 式拟合得到的荧光衰变曲线。从整体上看, 根据理论公式计算拟合的曲线与实验曲线在本实验的条件下还是符合得较好, 差别主要由于激光输出能量的不稳定, 使显示在示波器上的  $D(t)$  和的拉氏变换式  $G(t)$  的纵向抖动幅度很大, 而拍照曝光时间较长, 使摄得的照片为示波器上多次显示曲线的叠加, 因而所得曲线较粗, 且上升沿与下降沿粗细程度差别较大, 为准确读数取值带来了困难。

Table 2 The simulated quantum values for the rovibrational levels

Fluorescence lifetime(ns)	10.7	9.7
Excitation line wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	15745.9	1547.8
$2^3\Pi_g v, J$	41, 62	37, 31
$A^1\Sigma_u^+ v, J$	17, 62	16, 32
$b^3\Pi_u v, J$	20, 62	20, 32
$X^1\Sigma_g^+ v, J$	4, 61	6, 31

## 参 考 文 献

- [1] G. Baumgartner *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **107**, No. 1 (May), 13~17.  
 [2] W. Preuss *et al.*; *Z. Phys. (A)*, 1985, **320**, No. 1 (Jan), 125~133.  
 [3] 陈文驹, 林美荣, 姜宏丽;《光学学报》, 1985, **5**, No. 10 (Oct), 904~909.  
 [4] (德)弗里西弗罗等;《电子调节技术入门》, (刘端江译, 水利电力出版社, 北京 1984), 20.  
 [5] 鲍振川;《华东师范大学硕士论文》, 1989.  
 [6] 江长宁;《华东师范大学硕士论文》, 1990.  
 [7] X. Xie, R. W. Field *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **134**, No. 1 (Mar), 119~128.  
 [8] G. Herzberg;《*Molecular Spectra and Molecular Structure*》, (D. Van Nostrand Company, Princeton New Jersey, 1957), Vol. 1, p. 109.  
 [9] Li Li, R. W. Field; *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, **117**, No. 2 (Jun), 245~282.

Measurement of  $\text{Na}_2$  fluorescence lifetime by two-photon excitation

BAO ZHENCHUAN, PAN YONGLE, DING LIANGEN, PAN ZUODI AND MA LONGSHEN

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062 Joint Laboratory for Quantum Optics, Shanghai Institute of Optics &amp; Fine Mechanics, Academia Sinica and East China Normal University)

(Received 5 November 1990; revised 9 January 1991)

## Abstract

This paper studies the measuring method of fluorescence lifetime for the high-lying triplet state of  $\text{Na}_2$ . The response function influence on the measuring apparatus has been eliminated effectively by simulating the equiprequent two-photon excitation process with the frequency doubler and numerically calculating the convolution of the fluorescence decay curve. Then, the fluorescence lifetime of the high-lying triplet state  $2^3\Pi_g-a^3\Sigma_u^+$  in  $\text{Na}_2$  has been measured.

**Key words:** two-photon, fluorescence lifetime