

用非相干光激发布居光栅技术研究物质的纵向弛豫过程

周达君 李润华 郑玉洲

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州 510275)

摘 要 详细分析了用非相干光时延四波混频研究物质纵向弛豫过程的原理和技术关键, 从实验上测定了几种染料分子的纵向弛豫时间并作了讨论。

关键词 纵向弛豫, 非相干光, 时延四波混频, 布居栅。

1 引 言

分子激发态的纵向弛豫时间 T_1 的测定可以采取多种方法, 如荧光寿命测量, 双共振激励, 泵浦探针, 时间相关光子计数等。上述各种方法大都基于一个相似的原理, 即直接将粒子泵浦到待测的激发态上, 测量该态的粒子数密度随时间的衰减规律。而所采用的激发和探测光源一般是超短光脉冲以满足时间分辨的需要。如果采用长脉冲激光, 则必须求解激光轮廓与信号关于时间的卷积函数, 才可能得到真正的分子纵向弛豫信息。

近年来开展的另一种探测物质纵向弛豫过程的手段, 是基于研究物质的瞬态相干过程, 用四波混频的技术, 借助超短激光脉冲或者所谓的非相干光即宽带的光脉冲去测量分子系统纵向弛豫时间 T_1 ^[1]。特别是采用非相干的长脉冲激光作为光源, 更具有技术上简单, 也不须求解信号的时间卷积函数, 处理上比较方便。同样基于研究物质瞬态相干过程, 了解物质的横向弛豫性质, 也由于其技术和设备简单的优点已有大量的工作。然而, 尽管用非相干光研究物质的超快弛豫过程在实验设备和技术上比较容易实现, 但在理论处理上和具体的实验措施上却是要很仔细的。

本文将较详细地分析这种手段应用于纵向弛豫研究时应注意的一些问题。并在此基础上, 测定了几种染料分子在不同的激发波长和不同的溶剂环境下的纵向弛豫时间 T_1 。

2 非相干光简并四波混频(时延简并四波混频)研究物质纵向弛豫过程

采用简并四波混频方法测量物质的横向和纵向弛豫时间, 有相同的光路配置, 如图 1 所示, 都是基于探测光场在分子系统中所激发起的光栅的时间行为。

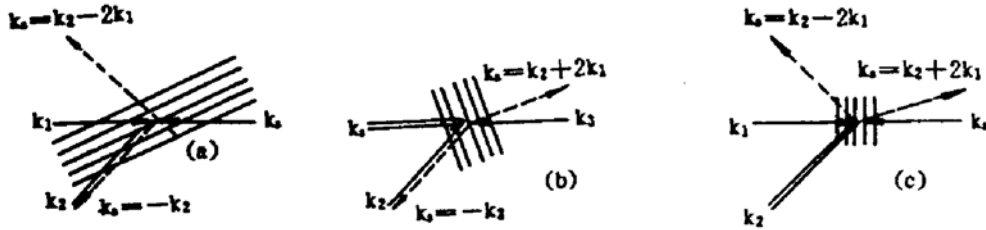


Fig. 1 Optical gratings for degeneration four-wave mixing

(a) excited by k_1 and k_2 , (b) excited by k_2 and k_3 , (c) excited by k_1 and k_3

在稳态的情况下，四波混频的信号强度正比于有效的非线性极化强度^[2]：

$$P_s(\omega)^{(3)} = \chi^{(3)}(\omega) : E_1(k_1)E_2^*(k_2)E_3(k_3) \\ = A(E_1 \cdot E_2^*)E_3 + B(E_3 \cdot E_2^*)E_1 + C(E_1 \cdot E_3)E_2^*$$

由上式可见，四波混频信号来自三个由括号中的两个激励光场激发的光栅对入射于此光栅的另一探测光束的散射。

在瞬态条件下，三个方向的光束分别以脉冲的形式、按一定时间顺序入射样品，第 1 束和第 2 束激励光脉冲先激发起光栅——包含被激发的分子系统的粒子布居栅和分子受极化形成的折射率栅。第 3 束探测光脉冲入射到光栅处，受到光栅散射，将按相位匹配条件，在第四个方向上产生信号。

如果使第 3 束激光充分滞后并固定入射时间，即： $t^m \gg \Delta\tau, \tau_c$ ，其中 t^m 为第 3 束光入射时间， $\Delta\tau$ 为第 1 和第 2 束光之间的延时， τ_c 为激发光场的相关时间。那么在 $\tau_c < T_2$ (横向弛豫时间) 的条件下，改变 $\Delta\tau$ ，得到信号强度随 $\Delta\tau$ 变化的信息，可以测得横向弛豫时间 T_2 。

如果使 $\Delta\tau = 0$ ，在 $\tau_c < T_1$ 的条件下，改变第 3 束激光入射时间，此时信号强度变化规律反映的将是已存在的光栅强度随时间变化的趋势，表征了光栅本身的寿命。如果光栅由粒子布居栅构成，则光栅寿命反映了分子系统激发态的纵向弛豫时间。

3 布居栅的形成

为了探测物质的纵向弛豫过程，必须首先在物质内部形成布居栅。这是分子被光场选择性激励后，在空间上周期性地分布在高激发态上。测量这种布居栅的时间特性，就可以了解高激发态的纵向弛豫过程。

光场对分子系统的激发，可以是共振激发到高激发态上，也可以是非共振地使分子产生极化，这种极化是由于光场与分子内部电荷系统相互作用，使分子的电荷空间分布变形、极化的结果，导致分子系统的折射率变化。这种变化在空间上跟布居数分布一样也是周期性调制的。染料分子是强的吸收介质，主要是共振吸收和极化。但对于不同偏振配置所激励的光栅，由于极化率 $\chi^{(3)}$ 的各向异性，光栅的表现形式很不一样。如果参与激励光栅的两光束为平行偏振，由于光场的相互干涉，合成的光场强度在空间受到周期性调制将在物质内激发起布居栅，由三阶非线性极化强度对称性可知，这相当于极化过程中，极化率各向同性部分导致强烈的吸收，主要在空间形成布居数光栅。如果两激励光场偏振方向互相垂直，介质受光场交叉分量极化的影响，反映介质各向异性部分在空间激发起分子取向的周期分布，产生感应双折射，形成空间折射率光栅。在垂直偏振配置条件下，空间的布居数密度不呈现出周期性的分布。在以下观察光栅形成的实验中光路延时和信号的选取方式上，根据前面的讨论，信号应该反映出分子系统的横向弛豫过程和光场的相关特性的综合信息。

3.1 平行偏振配置激励

实验中以染料 Rh700 为样品, 激光波长 λ 为 600 nm, 是从一准分子泵浦的染料激光器获得, 光谱线宽和相关时间分别为 5.6 GHz 和 117.7 ps^[3]。三束光的偏振方向为相互平行的线偏振光。固定光束 1 入射时间 t_1 不变, 而使光束 3 到达样品时间 t_3 分别小于、等于或大于 t_1 , 然后, 连续改变光束 2 到达样品的时间 t_2 , 所得到与光束 2 反向的位相共轭光信号强度随 t_2 变化曲线示于图 2。

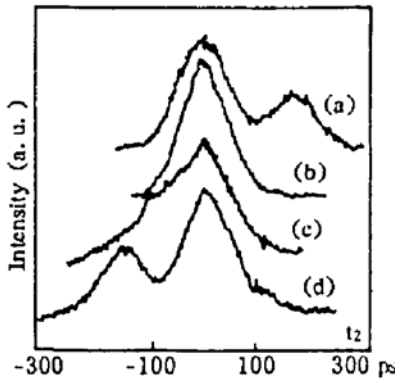


Fig. 2 Phase conjugate signals v. s. t_2 with configuration of parallel polarization

(a) $t_1 = 0, t_3 - t_1 = \Delta\tau = 166$ ps, (b) $t_1 = t_3 = 0$, (c) $t_1 = 0, t_3 - t_1 = \Delta\tau = -100$ ps, (d) $t_1 = 0, t_3 - t_1 = \Delta\tau = -166$ ps

图 2 显示当 $\Delta\tau \neq 0$ 时存在两个峰值, 而峰值位置随光束 1 与光束 3 光程差而变化, 两峰值位置之时间差等于光束 1 与光束 2 之光程差对应的的时间差。两个峰的半宽度都相等, 约为激光的相关时间。这些参数表明, 这是分别由光束 1 与光束 2 形成的相干峰和由光束 2 与光束 3 形成的相干峰。而 $\Delta\tau = 0$ 时, 只存在一个峰, 峰的半宽度比相关时间约小 1.4 倍, 这是由光束 1、光束 2、光束 3 形成的相干峰。由于染料分子系统的光学失相时间在 0.1~1 ps 量级, 远小于光场的相干时间, 所以两个峰的波形是对称的, 并不显示分子系统的光学失相信息。在这种偏振配置下, 光场在分子系统中激励的光栅包含布居栅和折射率栅, 通过简单的分析, 可以将第一个峰归属于光束 1 与光束 2 激励的光栅, 而第二个峰归属于光束 2 与光束 3 激励的光栅。

3.2 互相垂直偏振配置

保持上述光路, 只在光束 2 中插入一块半波片, 使其偏振方向旋转 90° , 并重复上面的实验过程, 得到如图 3 所示的结果, 这时曲线只有一个峰。同样经过分析后将其归属于光束 1 与光束 2 激起的光栅对光束 3 产生的散射。而在互相垂直偏振配置条件下, 光束 2 与光束 3 未能激励起有效的光栅。因此可以判定, 光束 1 与光束 2 所激发起的光栅中, 布居栅和折射率栅兼而有之, 而光束 2 与光束 3 所激发的光栅主要是布居栅。两种光栅的纵向弛豫机制有所不同, 布居栅纵向弛豫时间 T_1 反映了激发态布居数的寿命和布居栅的扩散速率, 取向光栅的形成是由于光场使分子沿偏振方向极化, 感应出偶极矩, 光场进一步对感应矩施加力矩, 力图使分子旋转并与外电场保持方向一致, 这种取向在空间是周期的。当外场取消, 取向趋于混乱, 光栅消失, 表现为分子系统的取向弛豫过程。

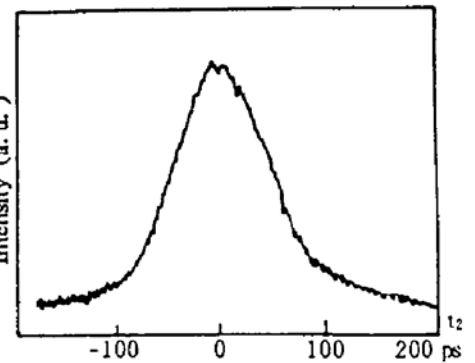


Fig. 3 Phase conjugate signals v. s. t_2 with configuration of vertical polarization ($t_1 = 0, t_3 - t_1 = \Delta\tau = 166$ ps)

4 光场相关时间的选取

用非相干光时延四波混频研究物质超快弛豫过程, 光场相关时间是一个十分重要的因素。为了测量横向弛豫时间 T_2 , 光场相关时间 τ_c 要满足 $\tau_c < T_2$, 并且越小越好。但为了测量纵向弛豫时间 T_1 , 则要求 $T_2 < \tau_c < T_1$, 但与 T_1 相比, τ_c 并非越小越好, 原因是虽然 τ_c 越小, 分辨率越高, 但由于这时有用部分的信号的幅度也越小^[1], 而在四波混频实验中, 噪声水平

一般都比较高, 当信号幅度较小的情况下, 很容易被噪声涨落所干扰, 所以, 选取恰当的光场相关时间成为一个很重要的技术问题, 在非相干光时延四波混频的理论处理中, 信号可描述为^[1]:

$$I(t) \propto B + C(t, \tau_c) + S(t, T_1),$$

其中 B 项为一个与时延 t 无关的常数背景项; C 项为一个由光场相互干涉形成的相干峰, 其轮廓为 $|f(t)|^2$, 其宽度正比于光场的相关时间 τ_c 。 $|f(t)|$ 是光场随机统计变量的自相关函数。所以反映纵向弛豫的信号主要是存在于 $S(t)$ 项中, 是以 T_1 为时间常数的单指数衰减项。当 τ_c 远小于 T_1 时, 信号描述为:

$$I(t) \propto 1 + 3|f(t)|^2 + (2\tau_c/T_1) \exp(-t/T_1).$$

如果光场的自相关函数 $f(t)$ 是高斯型:

$$f(t) = \exp(t^2/AT^2),$$

则信号描述为:

$$I(t) \propto 1 + 3 \exp[-2(t/AT)^2] + 2.5 (AT/T_1) \exp(-t/T_1).$$

可见, 从信号的有效部分 $S(t)$, 即 $\exp(-t/T_1)$ 中, 可以求得时间常数, 即布居栅纵向弛豫时间 T_1 。

由于光场的相关时间与激光线宽之间关系为 $\tau_c \propto \Delta\nu^{-1}$, 所以为了选取恰当的相关时间, 采用改变染料激光器中调谐光栅面积的方法来改变染料激光输出的光谱线宽^[3]。图 4 是在三种不同的相关时间激光激发条件下, 测量 Rh700 染料的纵向弛豫时间所获得的信号强度与光束 1 光脉冲入射时间 t_1 的关系曲线。可以看到, 图中的曲线(b)的效果最好, 光场相关时间为 53 ps, 曲线(a)由于分辨率低而有用的信号被掩盖; 曲线(c)由于噪声涨落较大而干扰了信号的规律。在实际测量中, 都采用 53 ps 相关时间的分辨率。曲线(b)中的虚线, 是为了将相干峰轮廓勾画出来, 便于观察到有用的纵向弛豫信号。

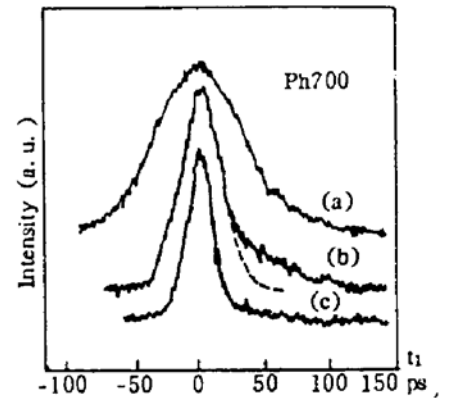


Fig. 4 Longitudinal relaxation of Rh700 measured with various time-resolution
(a) $\tau_c = 117.7$ ps, (b) $\tau_c = 53$ ps, (c) $\tau_c = 24.4$ ps

5 几种染料纵向弛豫时间 T_1 的测量结果及讨论

研究介质纵向弛豫过程所采用的实验光路与文献[4]研究介质横向弛豫过程的实验系统是相似的, 只是研究对象改为染料溶液。光束 1 与光束 3 在同一直线上反方向入射介质, 光束 2 与光束 1 成一小角度(约 $1 \sim 2^\circ$)同方向入射。作为激励光脉冲, 光束 2 与光束 3 同时到达样品, 连续改变作为探测光脉冲的光束 1 入射时间, 在光束 2 光路上放置一玻片, 以获得共轭信号 k_s 光脉冲强度与时延 t_1 的关系。三路光脉冲是从同一染料激光输出中通过分束器获得, 其强度相等, 偏振方向互相平行。

5.1 Rh700 激光染料溶液纵向弛豫时间 T_1 的测量

染料溶于甲醇中, 浓度为 10^{-4} M, 常温, 样品置于 1 cm 厚样品池中。激励波长分别为 $\lambda = 600$ nm、610 nm、620 nm 和 630 nm。得到类似于图 4(b)的结果, 对结果取半对数后, 计算纵向弛豫时间归纳于表 1。

Table 1. Longitudinal relaxation time of Rh700 at different exciting wavelength

exciting wave (nm)	600	610	620	630
relaxation time (ps)	346	333	323	329

在本工作中, 误差来源主要是光源的不稳定。信号经 Boxcar 平均后仍有 5%~10% 的涨落。从测量结果看出, 不同波长条件下, 染料纵向弛豫时间变化不大, 其差异落在误差范围之内。

5.2 DODCI 和 Sulforhodamin B 在不同溶剂中纵向弛豫时间测量

DODCI 和 Sulforhodamin 分别溶于甲醇和乙二醇中, 浓度均为 10^{-4} M, 常温。甲醇粘度 0.547 cp, 乙二醇粘度 16.04 cp。激发波长为 $\lambda = 590$ nm, 所测结果如表 2 和图 5、图 6 所示。对图中的信号衰减曲线取半对数(即时间坐标为线性, 纵向的强度坐标取对数), 可以在相干峰的拖尾的线性斜率中获取分子系统的纵向弛豫时间。可以看出, 两种染料的 T_1 在不同溶剂条件下有明显的差异。溶剂粘度在很大程度上影响布居栅的弛豫时间。

Table 2. Longitudinal relaxation time of DODCI and Sulforhodamin in different resolvers

sample	DODCI		Sulforhodamin B	
	methanol	ethylene glycol	methanol	ethylene glycol
relaxation time (ps)	154	341	167	321

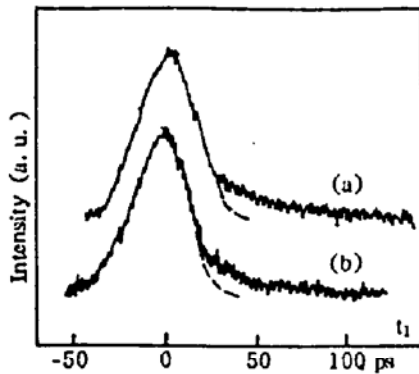


Fig. 5 Longitudinal relaxation of DODCI measured in different resolvers

(a) in ethylene glycol, (b) in methanol

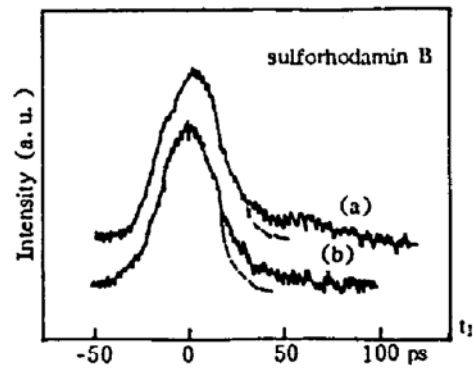


Fig. 6 Longitudinal relaxation of Sulforhodamin B measured in different resolvers

(a) in ethylene glycol, (b) in methanol

5.3 布居栅衰减规律

在瞬态四波混频中, 信号衰减遵从双指数规律; 在时延四波混频中, 遵从单指数规律, 纵向弛豫速率主要由能级寿命 T 决定, 光栅的扩散过程很慢, 在毫秒量级甚至更长的时间范围, 而 T 与分子能级结构和溶剂粘度有关。

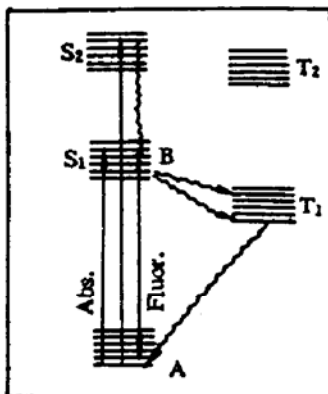


Fig. 7 Energy level diagram of dye

染料的能级结构如图 7 所示, 每个电子态由一组振转能级组成^[5], 当染料分子由于光场激发由基态 S_0 跃迁到受激的单重态 S_1 或 S_2 中各振动态上, 首先无辐射跃迁到 S_1 的最低能级 B , 此为内转换(图中弯曲线过程); 然后受激分子通过自发辐射从 B 态向基态中较高的振动态过渡, 最后无辐射跃迁到基态最低能级 A 上。当然受激分子亦可能由 S_1 单态向三重态 T_1 无辐射跃迁(称为系际交叉), 然后再由 T_1 向 S_0 基态无辐射跃迁。染料分子激发态的寿命 T 可表示为: $T^{-1} = k_r + k_{nr}$, 其中 k_r 是辐射衰减率, k_{nr} 是无辐射衰减率。

从整体上来看, 改变激发波长(600~630 nm, $\Delta\lambda = 30$ nm), 受

染料分子实际上仍处于同一电子激发态的相同振动能级上, 由于周围溶剂分子碰撞, 很快将能量传给周围溶剂分子, 达到平衡态(这就是内转换过程)。同一振动能级上, 分子系统这种内转换过程, 即非辐射跃迁速率大体相等, 实验测到的主要是内转换和从 S_1 态到 S_0 态的荧光辐射的综合过程, 所以改变激发波长得到的结果是一样的。

对于同一激发波长, 染料处于不同粘度的溶剂中, 其激发态寿命相差是较大的。染料分子是长链结构的有机分子, 这种共轭链上的某些键或基团的扭转控制了受激染料分子内转换过程的快慢, 而溶质-溶剂分子之间相互作用会直接影响共轭链上的键或基团的扭转, 相当于运动中受到的“摩擦”阻力, 溶剂的粘度相当于摩擦系数, 在高粘度溶剂中, 内转换过程迅速减慢, 而内转换过程的快慢将会直接影响染料分子激发态的寿命。甲醇与乙二醇的粘度相差很大, 所以在相差悬殊的溶剂环境中, 同一染料表现出差别极大的激发态寿命。这些机理已有专门的论述^[5], 本工作的结果与这些结论是吻合的。

参 考 文 献

- [1] Norio Morita, Takashi Tokizaki, Tatsuo Yajima, Time-delayed four-wave mixing using incoherent light for observation of ultrafast population relaxation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1987, 4(3): 1269~1275
- [2] 沈元壤著, 非线性光学. 中译本, 北京, 科学出版社, 1987, 271
- [3] 李润华, 周达君, 李庆行等, CARS 技术中泵浦激光光场相干特性的研究. *光学学报*, 1994, 14(1): 19~22
- [4] D. J. Zhou, G. Qiu, C. H. Fu *et al.*, Studies on optical dephasing of amorphous semiconductor with incoherent light. *Chese Journal of Laser(B)*, 1993, 2(5): 455~461
- [5] F. P. Schäfer, *Laser-Spectroscopy* (S. Haroche *et al.* eds. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. New York 1975). 39~45

Studies on Material Longitudinal Relaxation with Population Grating Excited by Incoherent Light

Zhou Dajun Li Runhua Zheng Yuzhou

(*Institute of Laser and Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

(Received 16 September 1994; revised 25 October 1994)

Abstract In this paper, the principle and key techniques for the studies on material longitudinal relaxation with incoherent light time-delayed four-wave mixing are presented. The longitudinal relaxation times of some dyes are measured experimentally and the results are discussed.

Key words longitudinal relaxation, incoherent light, time-delayed four-wave mixing, population grating.