

利用激光感应瞬态光栅研究超快弛豫现象*

吕振国 李庆行 余振新

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州)

摘要: 文中采用三能级速率方程和Maxwell方程理论导出可调谐激光感应瞬态光栅在第 i 能级上的衍射效率 $\eta_i(\Delta\omega)$ 与能级寿命 τ_i 的关系式, 并对衍射线型 $\eta_i(\Delta\omega)$ 进行讨论和分析。同时报导了我们对孔雀绿(Malachite Green)水溶液的纵向弛豫时间 T_1 的实验测量结果。

Study of ultrafast relaxation phenomena by a tunable laser induced transient grating

Lu Zhenguo, Li Qingxing, Yu Zhenxin

(Institute of Laser and Spectroscopy, Zhongshan University)

Abstract: The functional relationship between the diffraction efficiency $\eta_i(\Delta\omega)$ of a tunable-laser induced transient grating and the lifetime in i th energy level is derived from the theory of three-level rate equations and Maxwell equations. In this paper, the diffraction line shape $\eta_i(\Delta\omega)$ is analyzed and discussed. The experiment result of the longitudinal relaxation time T_1 associated with the S_0-S_1 electronic transition of Malachite Green solution is also reported.

* 本项研究受国家自然科学基金支持, 并在1989年12月重庆召开的中国光学学会第四届全国基础光学学术报告会上作过报告。

作者简介: 李道火, 男, 1943年出生。副研究员, 国家“七·五”攻关专题负责人。现从事激光气相合成新材料研究。

李建国, 男, 1953年出生。工程师。现从事电子学专业。

赵秉纯, 男, 1936年出生。高级工程师。现从事光学专业。

赵华珍, 女, 1947年出生。工程师。现从事激光技术专业。

仲志英, 女, 1939年出生。高级工程师。现从事电子学专业。

刘昌好, 男, 1966年出生。实习研究员。现从事物理专业。

刘宗才, 男, 1955年出生。工程师。现从事激光技术专业。

浦坦, 男, 1953年出生。工程师。现从事激光技术专业。

花春贵, 男, 1936年出生。工程师。现从事激光技术专业。

收稿日期: 1990年6月19日。

一、引言

尽管目前人们利用对碰脉冲锁模(CPM)染料激光器和进一步使用脉冲压缩技术,已获得6fs量级脉冲^[1],但把这些飞秒量级脉冲用到激光光谱学技术上仍然有许多困难,所以,研究和发 展激光频域技术是非常重要和必要的。

本文详细地描述了近年来在非线性激光光谱学领域中发展起来的一种技术——可调谐激光感应光栅频域技术^[2]。该技术是在频域范围内实施的。在研究物质超快弛豫现象中,它获取的信息和在时域上的超短脉冲技术获取的信息等价,而其时间分辨率不受激光脉宽的限制。文中采用三能级速率方程理论和Maxwell方程理论,对该频域技术模型进行了推导,结果显示了该技术中的感应光栅在第*i*能级上的衍射效率 $\eta_i(\Delta\omega)$ 和能级寿命 τ_i 有关。文中给出了一些特定 τ_i 值时 $\eta_i(\Delta\omega)$ 随 $\Delta\omega$ 的变化关系,同时,指出了该技术的局限性。在实验中,我们选用的两束激发光 ω_1 和 ω_2 以及探测光 ω_3 都处在样品孔雀绿 $S_0 \rightarrow S_1$ 的吸收电子跃迁带内,并利用可调谐激光感应光栅技术对孔雀绿水溶液进行了测量,得到了该样品 S_1 能级的纵向弛豫时间 T_1 为1.40ps。

二、理论分析

如图1是用单色平面光波激发和探测的三能级系统。能级1和能级2由于受各种加宽机理影响而被加宽,两激发光波 ω_1 和 $\omega_2 = \omega_1 - \Delta\omega$ 都处在能级0和能级2跃迁吸收带内(即共振激发)。

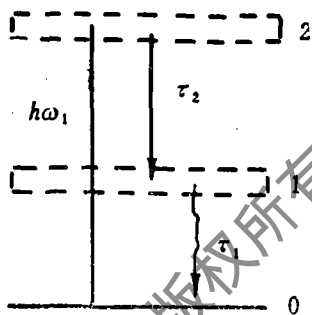


图1 带弛豫时间的三能级系统

现假设两激发场为:

$$E_1(r,t) = \text{Re}E_1 \exp [i(\omega_1 t - \vec{K}_1 \cdot \vec{r})] \hat{e}_{e,x} \quad (1)$$

$$E_2(r,t) = \text{Re}E_2 \exp [i(\omega_2 t - \vec{K}_2 \cdot \vec{r})] \hat{e}_{e,x} \quad (2)$$

两激发场同时入射在该三能级系统中而产生的时间平均强度为:

$$I(r,t) = I_1 + I_2 + \text{Re} \{ (c/4\pi)(E/\mu)^{1/2} E_1 E_2^* \exp [i(\Delta\omega t - \vec{K}_g \cdot \vec{r})] \} \quad (3)$$

式中, $I_i = (c/8\pi)(E/\mu)^{1/2} |E_i|^2$ 是第*i*束激发光

强, $\vec{K}_g = \vec{K}_1 - \vec{K}_2$ 是感应光栅波矢。式中忽略了频率为 $2\omega_1$ 、 $2\omega_2$ 和 $\omega_1 + \omega_2$ 这些快速振荡元。在忽略相干效应时,可用下列速率方程组表示该系统:

$$\frac{dN_2(r,t)}{dt} = \frac{\sigma_{e,x}}{h\omega_1} I(r,t) N_0(r,t) - \frac{1}{\tau_2} N_2(r,t) \quad (4)$$

$$\frac{dN_1(r,t)}{dt} = \frac{1}{\tau_2} N_2(r,t) - \frac{1}{\tau_1} N_1(r,t) \quad (5)$$

$$\frac{dN_0(r,t)}{dt} = \frac{1}{\tau_1} N_1(r,t) - \frac{\sigma_{e,x}}{h\omega_1} I(r,t) N_0(r,t) \quad (6)$$

$$N = N_0(r,t) + N_1(r,t) + N_2(r,t) \quad (7)$$

式中, $N_0(r,t)$ 、 $N_1(r,t)$ 和 $N_2(r,t)$ 是对应各能级上的粒子数布居密度; $\sigma_{e,x}$ 是在激发波

长上的吸收截面, N 为粒子布居总密度值。

假如在激发过程中仅激发了基态分子的一小部分, 则可近似认为:

$$N_0(r, t) \approx N \quad (8)$$

把(8)式代入(4)式和(5)式中求解出 $N_1(r, t)$ 和 $N_2(r, t)$, 而后把 $N_1(r, t)$ 和 $N_2(r, t)$ 代入(7)式, 可得下列关系:

$$N_2(r, t) = \frac{N\sigma_{ex}\tau_2}{h\omega_1} \left[I_1 + I_2 + \operatorname{Re}(c/4\pi)(E/\mu)^{1/2} E_1 E_2^* \cdot \frac{\exp i(\Delta\omega t - \vec{K}_{gr} \cdot \vec{r})}{1 + i\Delta\omega\tau_2} \right] \quad (9)$$

$$N_1(r, t) = \frac{N\sigma_{ex}\tau_1}{h\omega_1} \left[I_1 + I_2 + \operatorname{Re}(c/4\pi)(E/\mu)^{1/2} E_1 E_2^* \cdot \frac{\exp i(\Delta\omega t - \vec{K}_{gr} \cdot \vec{r})}{(1 + i\Delta\omega\tau_1)(1 + i\Delta\omega\tau_2)} \right] \quad (10)$$

$$N_0(r, t) = N - \frac{N\sigma_{ex}\tau_0}{h\omega_1} \left[I_1 + I_2 + \operatorname{Re}(c/4\pi)(E/\mu)^{1/2} E_1 E_2^* \cdot \frac{(1 + i\Delta\omega\tau_{12}) \exp i(\Delta\omega t - \vec{K}_{gr} \cdot \vec{r})}{(1 + i\Delta\omega\tau_1)(1 + i\Delta\omega\tau_2)} \right] \quad (11)$$

式中, $\tau_{12}^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}$, $\tau_0 = \tau_1 + \tau_2$ 为基态恢复时间, $1/\tau_1$ 和 $1/\tau_2$ 分别为能级1和能级2的弛豫速率。

对于一束同时入射的探测光束, 将被该系统的感应光栅衍射。根据平面波的Maxwell方程理论, 对上述系统进行推导计算, 可得该感应光栅在第*i*能级上的衍射效率 $\eta_i(\Delta\omega)$ 为^[3]:

$$\eta_i(\Delta\omega) = |\Delta N_i \sigma_{pi} L / 2|^2 \quad (12)$$

式中, ΔN_i 是被探测的能级粒子数密度变化振荡元的振幅值, $\Delta\omega$ 是两束激发光频率差值, σ_{pi} 是在探测波长上被探测能级的吸收截面, L 是样品池厚度。

把(9)、(10)和(11)式代入(12)式中, 则可得:

$$\eta_2(\Delta\omega) = [N\sigma_{ex}\sigma_{p2} L / h\omega_1]^2 I_1 I_2 \tau_2^2 |1 / (1 + i\Delta\omega\tau_2)|^2 \quad (13)$$

$$\eta_1(\Delta\omega) = [N\sigma_{ex}\sigma_{p1} L / h\omega_1]^2 I_1 I_2 \tau_1^2 |1 / [(1 + i\Delta\omega\tau_1)(1 + i\Delta\omega\tau_2)]|^2 \quad (14)$$

$$\eta_0(\Delta\omega) = [N\sigma_{ex}\sigma_{p0} L / h\omega_1]^2 I_1 I_2 \tau_1^2 |1 + i\Delta\omega\tau_{12} / [(1 + i\Delta\omega\tau_1)(1 + i\Delta\omega\tau_2)]|^2 \quad (15)$$

由此可知, 只要从实验中得到探测光 ω_3 在探测能级2感应光栅时的衍射效率 $\eta_2(\Delta\omega)$ 随 $\Delta\omega$ 的变化关系, 就可以求出能级2的寿命 τ_2 。图2给出了 τ_2 等于某些特定值时, 衍射效率 $\eta_2(\Delta\omega)$ 随 $\Delta\omega$ 的变化曲线。图中曲线显示出了该技术的局限性即: 样品能级上的寿命越短, 则对应能级上感应光栅衍射光强就越弱。并且用该可调谐感应光栅频域技术, 只能得到样品中某能级上的纵向弛豫时间 T_1 , 横向弛豫时间 T_2 却无法求出。

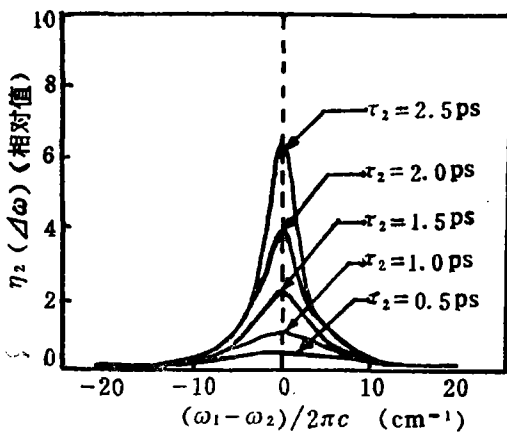


图2 对 τ_2 等于某些特定值时, 衍射效率 $\eta_2(\Delta\omega)$ 随 $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ 的变化曲线

三、实验装置与技术

如图3所示, 用XeCl准分子激光($\lambda = 308\text{nm}$)泵浦两台若丹明B染料激光器, 这两台染料激光器的波长调谐范围为 $588\text{nm} \sim 644\text{nm}$, 输出脉宽为 10ns , 线宽为 0.18cm^{-1} , 脉冲频率为 10pps ; 其中一台染料激光器的输出激光被分成两束后, 分别被用来作激发光 ω_1 和探测光 ω_3 , 在实验中, 当波长 $\lambda_1 = \lambda_3 = 6136.50\text{\AA}$ 时, 入射在样品上的激发光 ω_1 和探测光 ω_3 的单脉冲输出能量分别为 $690\mu\text{J}$ 和 $86\mu\text{J}$; 另一台染料激光器的输出激光被用来作为激发光 ω_2 , 当 λ_2 在 $6125.0\text{\AA} \sim 6150.0\text{\AA}$ 范围内调谐变化时, 其入射在样品上的单脉冲输出能量在 $620\mu\text{J} \sim 700\mu\text{J}$ 范围内变化。实验中, 两束正交偏振的激发光 ω_1 和 ω_2 共线反向传播, 分别经透镜 L_1 ($f_1 = 34\text{cm}$)和 L_2 ($f_2 = 10\text{cm}$)会聚在样品池内同一点上, 而探测光 ω_3 (偏振方向和两激发光偏振方向都成 45° 角)则以和激发光 ω_1 传播方向成 θ 角会聚($f_3 = 17\text{cm}$)入射在样品池内同一焦点上。这里 θ 角要满足准Bragg条件, 本实验 θ 可算得约为 10° 左右。三束光重合焦点处光斑直径 $\leq 0.2\text{mm}$ 。样品池用盖玻片和载玻片制成, 通光厚度为 1mm 。样品为溶于水中的Malachite Green, 浓度为 $3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, 光电接收器的信号用来作为示波器和Boxcar的外触发信号, 同时还输给X-Y记录仪, 以便监视实验过程中准分子激光器能量变化情况; 另外用能量计监视激发光束 ω_2 在调谐过程中的能量变化。衍射信号 ω_3 经单色仪由光电倍增管接收后, 输入示波器监视和Boxcar中处理, 最后用X-Y记录仪记录。

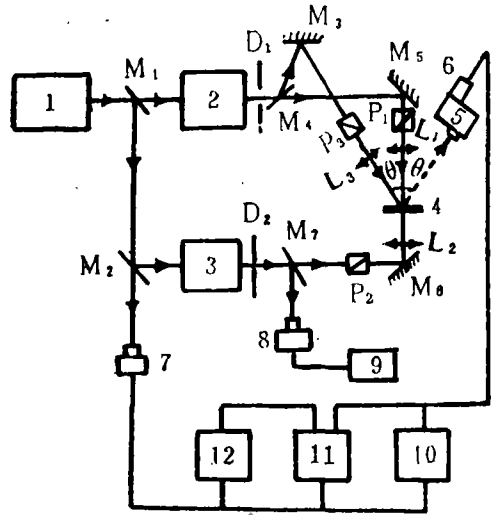


图3 实验装置图

- 1—准分子激光器 2,3—染料激光器
- 4—样品池 5—单色仪 6—倍增管
- 7,8—光电探头 9—数字显示器 10—示波器 11—Boxcar 12—X-Y记录仪
- M—透反镜 D—光闸 L—会聚透镜 P—偏振片

四、实验结果和讨论

由于孔雀绿及其它的同类染料分子在低粘滞系数的溶液中(如在水中)具有十分短的纵向和横向弛豫时间^[4], 故对其典型弛豫现象的观测是很有示范意义的。图4是孔雀绿水溶液的吸收谱, 其电子跃迁 $S_0 \rightarrow S_1$ 吸收带的峰值在 $6100\text{\AA} \sim 6200\text{\AA}$ 范围内, 因此, 我们在实

选中其中一束激发光的固定波长 λ_1 为6136.5 Å, 则探测光 λ_3 也为6136.5 Å; 而另一束激发光波长 λ_2 在6125.0 Å~6150.0 Å范围内调谐变化。由于两激发光束 ω_1 和 ω_2 同时入射在样品中时, 除了出现感应粒子布居光栅外, 有时还有感应热光栅存在, 则此时探测光束 ω_3 的衍射光 ω_3 就包含了两种感应光栅的信息, 这就使我们测量有关能级寿命这个问题复杂化了。我们在实验中发现, 当激发光束 ω_1 和 ω_2 为两束互相完全正交的偏振光, 且探测光 ω_3 的偏振方向和两束激发光偏振方向都成45°角时, 可以完全忽略感应热光栅对衍射光 ω_3 的影响, 即此时背景光几乎为零。这个结论和文献[5]报导的结果是一致的。实验时, 对探测光 ω_3 被感应粒子布居光栅衍射的光强 I_s 随 $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ 的变化关系进行了逐点记录, 如图5所示。图中“ I ”为逐点记录的实验值, 样品为孔雀绿水溶液, $\lambda_1 = 6136.5 \text{ Å}$, $\lambda_2 = 6125.0 \sim 6148.0 \text{ Å}$ 。利用公式(13)对图5中实验点用计算机进行数值拟合, 所得拟合曲线为图5中的

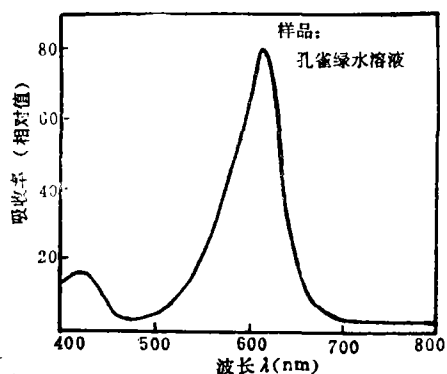


图4 孔雀绿水溶液的吸收曲线

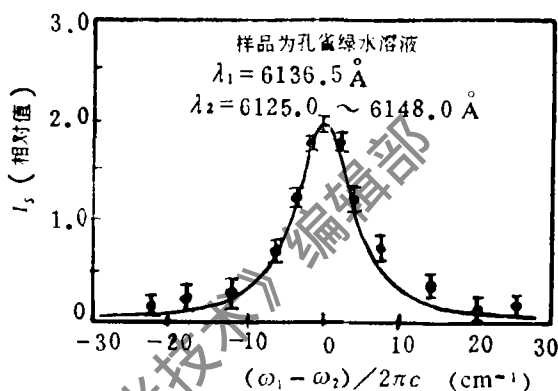


图5 被激光感应光栅衍射的光强 I_s 随 $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ 变化情况

实线。该实线对应的 τ_2 为1.40ps, 所以就得到了孔雀绿水溶液 S_1 能级的纵向弛豫时间 T_1 为1.40ps。文献[6, 7, 8]先后报导了利用其它激光光谱学方法来测量孔雀绿水溶液 S_1 能级的 T_1 值, 其测量结果都在1.00ps~2.00ps之间; 由此验证了本文报导的测量技术和取得的实验结果是十分准确可靠的。

最后, 作者特别感谢符昌海老师对本工作的帮助。

参 考 文 献

- [1] Fork R L, Cruz C H B, Becker P C *et al.* Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation. *Opt Lett*, 1987; 12(7): 483~485
- [2] Trebino R, Barker C E, Siegman A E. Tunable-laser-induced gratings for the measurement of ultrafast phenomena. *IEEE J Q E*, 1986; 22(8): 1413
- [3] Siegman A E. Proposed picosecond excited-state measurement method using a tunable-laser-induced grating. *A P L*, 1977; 30(1): 21~23
- [4] Sundström V, Gillbro T. Effects of solvent on TMP photophysics, Transition from no barrier to barrier case, induced by solvent

应用共振跃迁下能级集居数变化现象测定激光波长

王松岳

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要: 应用激光激发共振跃迁下能级集居数减少, 同时发射负信号荧光现象, 测定与铀原子605.134nm跃迁共振的激光波长, 本方法与文献[4]的方法结合, 可准确可靠测定与一切原子或离子实际存在跃迁共振的激光波长。

Determination of the laser wavelength by the phenomena of laser-excited population change on the resonant transitional lower level

Wang Songyue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: The laser wavelength resonated on the 605.134nm transition in atomic uranium was determined by means of the phenomena of laser-excited population decrease and emitted minus fluorescence signal on the resonant transitional lower level. By combining the methods in this work with that in Ref. [4], laser wavelengths resonated on the actually existential transitions in all the atoms and ions might be determined accurately and veraciously.

properties. *J Chem Phys*, 1984, 81(8): 3463~3473

- [5] 费浩生, 张云, 韩力 *et al.* 用喇曼增强非简并回波混频测量喇曼模的横向弛豫时间. *物理学报*, 1989, 38(12): 2054
- [6] Stavola M, Mourou G, Knox W. Picosecond time delay fluorometry using a jitter-free Streak camera. *Opt Comm*, 1980, 34(3): 404
- [7] Trebino R, Siegman A E. Subpicosecond relaxation study of malachite green using a three-laser frequency-domain technique. *J Chem Phys*, 1983, 79(8): 3621~3626
- [8] 吕振国, 符昌海, 李庆行 *et al.* 共振混频过程的超快弛豫现象研究. *激光技术*, 1990, 14(5): 10

收稿日期: 1990年6月1日。

收到修改稿日期: 1990年12月26日。