

差分透过率光谱技术在超快速现象研究中的应用*

张 云 赵 峰 杨 昆

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨, 150001)

摘要: 首先概述了飞秒光谱技术在超快速现象研究中的应用, 然后详细地介绍了一种重要的飞秒光谱技术——差分透过率光谱用于测量分立的分子系统的激发态动力学和用于测量晶体中激子的衰变动力学原理、实验技术, 并介绍了一些研究实例。最后讨论了差分透过率光谱技术在超快速过程研究中所遇到的困难及解决的办法。

关键词: 飞秒光谱 超快速现象 差分透过率光谱

The application of differential transmission spectroscopy in studying ultrafast phenomena

Zhang Yun, Zhao Feng, Yang Kun

(Dept. of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

Abstract: In this paper, the application of femtosecond spectroscopy in studying ultrafast phenomena is summarized first. Then, applications of differential transmission spectroscopy, one of important femtosecond spectroscopy, in studying ultrafast relaxation process are described in details, including the principle and experimental technique of detecting dynamics of excited states for isolated molecular system and the annihilation dynamics of excitons in crystals. Some examples are given. Finally, some problems met in studying ultrafast process by differential transmission spectroscopy and their solutions are discussed.

Key words: femtosecond spectroscopy ultrafast process differential transmission spectra

引 言

自 1981 年世界上第一台飞秒脉冲激光器问世以来, 随着飞秒激光技术的飞速发展, 1987 年就已经产生了最短 6fs 的激光脉冲。近年来, 随着光脉冲功率的大幅度提高、接收探测技术的不断完善以及各种飞秒光谱方法的应用发展, 已使人们对微观世界, 特别是超快速的飞秒过程有了崭新的认识 and 了解。这在飞秒光谱技术出现前是根本无法想象的, 也是办不到的。

一、飞秒光谱技术应用概况

飞秒光谱技术作为一种崭新而有效的研究手段, 已广泛地用于物理学、化学、生物学等领域, 用来观测各种原始过程和超快速现象。

在物理学领域, 在原子与分子物理中, 飞秒光谱技术已用于超快速过程的研究, 这些过程通常发生在 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ s 的时间范围内。比如分子内部的能量弛豫过程、电子跃迁、振动弛豫等过程^[1], 用于研究分子的光解离时间特性等^[2], 即飞秒光谱技术已用于分子的激发态动力学过程的研究中。材料科学领域, 在有机、无机半导体材料以及超晶格、多量子阱结构的材

* 黑龙江省自然科学基金资助。

料的超快速现象的研究中,飞秒光谱技术已用于激子的能量弛豫和转移过程^[3,4],光吸收饱和,高密度电子-空穴等离子体的激发^[5,6],非平衡载流子的扩散和迁移,电子态发射谱以及表面相变的动力学过程的研究^[7,8]。

在超短光脉冲与金属材料相互作用产生的瞬态现象的研究中,可用飞秒光谱技术探测电子态费米能级近域的瞬态反射率的变化,从而提供有关电子温度的信息^[9]。最终揭示光与金属相互作用的非平衡态的动力学行为。

在超快速的光电子学领域,飞秒光谱技术已用于研究超快速光电子器件的材料的传输特性,光电导开关的时间特性等^[10,11]。

在化学和生物化学领域,飞秒光谱技术可用来实时测定化学反应或生化反应中态-态反应之间的时间特性,反应物分子的时间演变特性,研究化学反应动力学,生物分子的光解离动力学过程等^[12~15]。

总之,由于飞秒光谱技术在众多的学科和领域中的应用以及取得的重大进展,而受到了国内外越来越多科学家的重视,现已发展成为国际上一个新的热点领域。

目前,用于超快速现象研究的飞秒光谱技术从方法上看,可分为偏振光谱技术,四波混频技术,荧光光谱技术^[2,5],双光子吸收技术^[17],多光子电离技术^[18],发射光谱技术^[19],喇曼光谱技术^[1,7],泵浦探测技术^[20~22]等。这些方法在纳秒及皮秒光谱中早已为人们所熟知和使用,但是,这些方法在采用了飞秒激光做光源研究超快速现象中重新焕发了光彩。其中,应用最广泛、发展最成熟也是最重要而有效的方法是泵浦探测技术中的差分透过率光谱技术。至于其它的飞秒光谱技术或者是由于理论描述上的困难,或者是由于实验技术上的困难,我们不做介绍。下面我们详细介绍差分透过率光谱技术及其在超快速现象研究中的应用。

二、差分透过率光谱技术在超快速过程研究中的应用

所谓差分透过率光谱是首先利用一束飞秒脉冲(适当波长)去激发样品,对于分立的分子系统,目的是使分子激发到某一激发态,对于晶体材料是为了在晶体中产生激子。然后用另一束波长连续可调的,时间上适当延迟的飞秒光脉冲去探测激发态上的粒子或激子的衰变行为,记录探测波长在某一瞬时的差分透过率光谱($\Delta T/T_0 \sim \lambda$ 关系曲线),其中 $\Delta T = T - T_0$, T 为有泵浦光存在时探测光的透过率, T_0 为无泵浦光作用时探测光的透过率。根据差分透过率光谱谱图,可以获悉漂白峰和诱导的激发态吸收的情况。然后选择一个固定的探测波长(例如可选在漂白峰的位置),研究这个探测波长处差分透过率 $\Delta T/T_0$ 随延迟时间的变化情况,即可获得漂白峰的衰减情况,从而获得相应的激发态动力学信息。

1. 差分透过率光谱研究分立的分子激发态动力学原理

差分透过率光谱之所以能够探测分立的分子系统的激发态动力学过程,可用如图1所示的原理图加以说明。

设初始时刻样品分子全部处于基态(称为0能级),其上粒子数为 N_0 ,当一束飞秒光脉冲作用到样品上时,使一部分粒子激发到某一激发态(称为1能级),设其上粒子数为 N_1 ,此能级可能是某一激发电子态的某一振动能级,延迟一段时间后,此能级由于振动弛豫,其上的粒子数全部(延迟时间足够长)或部分(延迟时间较短)弛豫到振动的基态,设为1能级。为简单起见,可假设1能级上的粒子数全部弛豫到振动的基态1能级,此时当一束飞秒探测脉冲作用到样品上时,0能级和1能级上的粒子均可吸收探测光子发生跃迁。设跃迁所至的能级分别

称为 2 或 3 能级。设能级 0 和能级 1 对探测光的吸收截面分别为 σ_0 和 σ_1 , 样品在无泵浦光和有泵浦光作用时对探测光的吸收系数分别为 α_0 和 α_1 , 样品有效长度为 L 。在某一延迟时间 Δt 的差分透过率为:

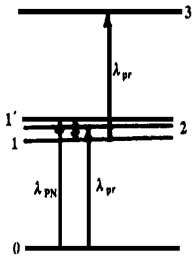


Fig. 1 The diagrammatic sketch of pump-probe measurement of relaxation processes

$$\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0 \quad (1)$$

由于 $T_0 = I_{透}/I_{\lambda} = e^{-\alpha_0 L} \quad (2)$

$$T_1 = I'_{透}/I_{\lambda} = e^{-\alpha_1 L} \quad (3)$$

又 $\alpha_0 = N_0 \sigma_0 \quad (4)$

$$\alpha_1 = \sigma_0(N_0 - N_1) + N_1 \sigma_1 \quad (5)$$

联立(1), (2), (3), (4), (5) 式得:

$$\Delta T/T_0 = e^{-(\sigma_1 - \sigma_0)N_1 L} - 1 \quad (6)$$

将此式进行 Taylor 展开, 并取一级小近似则有:

$$\Delta T/T_0 = (\sigma_0 - \sigma_1)N_1 \Delta t \quad (7)$$

当 $\sigma_0 > \sigma_1$ 时, 即基态吸收大于激发态吸收时, $\Delta T/T_0 > 0$, 此时 0 能级被漂白, 出现漂白信号。当 $\sigma_0 < \sigma_1$ 时, 即基态吸收小于激发态吸收, $\Delta T/T_0 < 0$, 此时激发态能级 1 吸收光子, 称为诱导的激发态吸收信号。

选择某一固定的探测波长, 如选在漂白峰位置, 测量 $\Delta T/T_0$ 随延迟时间的变化情况, 通过曲线拟合即可得到能级 1 弛豫的情况。

2. 差分透过率光谱用于研究激子的衰变动力学原理

当超短光脉冲作用到有机、无机半导体材料及超晶格多量子阱材料时, 在其中产生的激子及其激子布居数密度 n 可用如下的速率方程描述:

$$dn/dt = \sigma \cdot n_g(t)I_L(t) - \Gamma(t)n^2 - K(t)n \quad (8)$$

式中, $\Gamma(t)$ 代表双分子淬灭过程的激子衰减速率常数, $k(t)$ 代表激子间无相互作用的单分子衰减速率常数。方程右边第一项是泵浦速率, $I_L(t)$ 为激发光强, $n_g(t)$ 为基态粒子数密度, σ 为基态吸收截面, 对于 δ 函数激发脉冲, 上述方程的解在 $t > 0$ 时为:

$$n/n_0 = \{ \exp[- \int_0^t dt' k(t')] \} / \{ 1 + n_0 \int_0^t dt'' \Gamma(t'') \exp[- \int_0^{t''} dt' k(t')] \} \quad (9)$$

式中, n_0 是最初的激子密度 ($t = 0$ 时)。当双分子过程的衰减速率比单分子衰减速率大很多时, 可证明, 差分透过率 $\Delta T/T_0$ 给出了正比于激子 n 的项和一个常数项之和^[20] (常数项通常是由于瓶颈态的出现, 如三重态, 光生载流子和/或陷阱态, 寿命比观察到的时间范围大很多)。

方程(9)的解依赖于双分子过程和单分子过程衰减率。当样品中无能量的受主时, $k(t)$ 被认为是一个常数 k , 另一方面, $\Gamma(t)$ 既可以是一个常数项 γ , 也可以是一定的时间依赖关系的速率 $\gamma' t^{-1/2}$, 这取决于引起淬灭的激子的相互作用的机制^[23]。常数的衰减速率反应了激子在晶体内徙动时所导致的激子淬灭^[20], 同时平方根倒数的时间依赖关系描述激子之间长程的电偶极-电偶极相互作用导致的激子淬灭, 或者是以运动扩散方式引起的激子淬灭。

当 $\Gamma(t) = \gamma, k(t) = k$ 时, 与时间有关的激子密度为^[24, 25]:

$$n/n_0 = \exp[- kt] / \{ 1 + (n_0 \gamma/k)(1 - \exp[- kt]) \} \quad (10)$$

当 $\Gamma(t) = \gamma' t^{-1/2}, k(t) = k$ 时, $n/n_0 = \exp[- kt] / \{ 1 + (2n_0 \gamma'/k^{1/2}) \text{erf}[(kt)^{1/2}] \}$ (11)

式中, $\text{erf}[x] = \int_0^x du \exp[-u^2]$ 。

对于不同的情况, 可分别用(10), (11) 式对某一探测波长处的 $\Delta T/T_0$ 的瞬态衰变时间曲

线拟合,即可得到相应的激子的衰变过程的信息。

3. 差分透过率光谱的实验技术

实验装置如图2所示。由含有4个棱镜系列以补偿群速度在腔内色散的碰撞脉冲锁模环型染料激光器发出的光脉冲被拥有6个通道的铜蒸汽(CVL)所泵浦的放大器放大后,其脉冲能量约为3μJ,波长为620nm,运行频率为10kHz。放大后时间上被加宽了的脉冲再经过4个棱镜系列所组成的系统后被压缩到50~60fs,输出光被分成两束,一束在通过可变的光学延迟线后用于泵浦光,另一束被聚焦在乙烯乙二醇喷嘴上来产生连续的脉冲光用于宽带探测。泵浦光的强度由一个半波片、偏振器联合控制。采用多通道分析仪和机械开关(用于遮挡泵浦光)来测量差分透过率光谱,即 $\Delta T/T_0$ 随波长 λ 变化的关系曲线。测量固定探测波长处瞬态透过率差分,即 $\Delta T/T_0$ 随延迟时间的

变化关系,采用的是一种位相敏感的探测技术。具体方法是使透过的探测光经单色仪后由光电探测器接收,其输出被反馈到锁向放大器中,于是和泵浦光(其斩波频率为1~2kHz)同步的信号被记录下来,同时再用一个玻璃片的微弱反射使部分泵浦光的平均能量被监控。

4. 研究实例——差分透过率光谱技术在超快速驰豫过程研究中的应用

差分透过率光谱在研究分立的分子激发态动力学和晶体中激子的衰变动力学过程中十分活跃,已经取得了许多重要的成果。1987年Greene和Millard^[21]用此技术研究了β酞菁(β-H₂Pc)多晶薄膜中激子衰变动力学性质,发现诱导的激发态吸收信号最初的衰减速率可以由与时间 $t^{-1/2}$ 成正比的激子-激子淬灭速率来描述,并测出了具体的数值。

1988年美国亚历山大光学中心的Ho和Peyghombarian研究了氟-铝-酞菁(F-Al-Pc)多晶薄膜的激子衰变动力学,不仅发现了漂白峰信号的衰减是由两个过程所构成,一个是激子-激子淬灭过程,另一个是激子-声子耦合过程,而且还获得了这两个过程的衰减时间常数^[22]。

1992年日本东京大学的Akira Tarasaki^[20]等人继续了Greene和Ho等人的研究工作。他们研究的是另一种金属钒配位在酞菁环的中心形成的各种形态的化合物VOPc的激发态动力学性质,发现这种 $x^{(3)}$ 最大的酞菁钒化合物(在目前已知的所有不同金属配位在酞菁环中心形成的化合物中,酞菁钒化合物的 $x^{(3)}$ 最大),处于不同的分子堆积形态时,其激发态动力学性质是不同的。他们分别研究了分立的分子系统的激发态动力学性质,包括 $(t-B_n)_{1,1}$ VOPc处于氯仿溶液中和同样的分子稀薄地掺杂在聚苯乙烯薄膜中,还研究了三种由于制备方法不同而

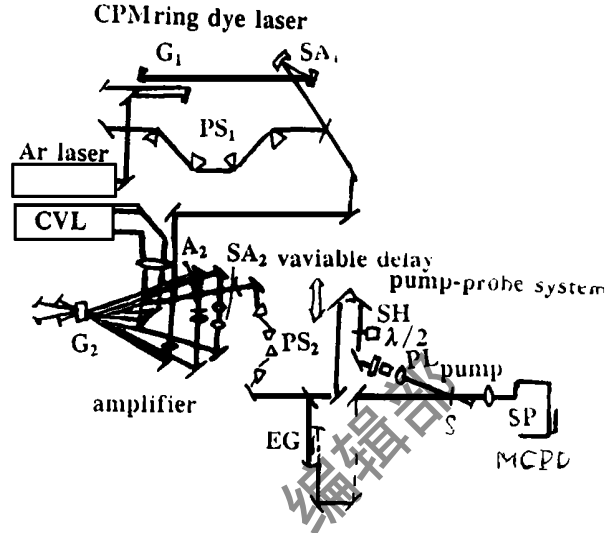


Fig. 2 Femtosecond laser system for pump-probe spectroscopy
CVL—copper vapor laser G₁—gain dye jet (rhodamine 6G/ethylene glycol, 2×10^{-3} mol/L, 300μm) SA₁—saturable absorber jet (DODC/ethylene glycol, 1.5×10^{-3} mol/L, 50μm) G₂—gain dye flow cell (rhodamine 640/H₂O with 20 vol% of Ammonyx LO, 3×10^{-3} mol/L, 3mm) SA₂—saturable absorber jet (malachite green/ethylene glycol, 1×10^{-2} mol/L, 500μm) EG—ethylene glycol jet (1mm) PS₁—four-prism sequence made of silicate glass PS₂—four-prism sequence made of high-index glass (SF11) SH—mechanical shutter λ/2—half-wave plate PL—Glan-Thompson polarizer SP—spectrometer MCPD—multichannel photodiode array

晶体形态各异的多晶薄膜的激子的衰变动力学性质。研究发现,其激发态或激子衰变动力学强烈的依赖于分子的堆积形态。对于分立的分子系统,他们不仅确定了激发态衰减的时间常数,还确定了几种可能的衰变途径;对于三种不同堆积形式的晶体薄膜中的不同类型的激子,他们不仅确定了其衰变的过程和衰变的时间常数,而且还分析了各种可能的衰变机制。

另外,差分透过率光谱技术与其它技术相结合也取得了很重要的研究成果。如荷兰的 Rogier 和 Roudolf 等人把差分透过率光谱技术与表面等离子体极化声子共振技术相结合^[26,27],研究了超短光脉冲与金属和金属超导体材料相互作用产生的瞬态现象。从 1987 年至 1995 年,他们研究了一系列的金属如 Au, Ag, Cu 等金属薄膜和金属超导体薄膜材料在电子态费米能级近域瞬态反射率的变化,不仅探测出了电子-电子之间,以及电子-声子之间的能量转移过程和弛豫时间常数,而且还提供了有关电子温度的信息。这对人们了解超短光脉冲与金属或金属超导体相互作用产生的非平衡态动力学行为极为重要^[28,29]。

三、困难与对策

目前,差分透过率光谱技术在研究有关的超快速弛豫过程中遇到了两方面的困难,一是理论方面,由于对很多材料的结构了解不够,有关的电子跃迁或振动弛豫的性质还没有完全理解,相应的理论模型很难建立或完善;二是实验技术方面,由于接收探测设备的不完备,使得被测量中的噪声淹没了的信号很难探测到。相信随着人们对微观世界的进一步认识和了解,随着探测手段的进一步完善,这一重要的飞秒光谱技术将发挥越来越大的作用。

参 考 文 献

- 1 Schwenter Xu N, Chergui M. *J Chem Phys*, 1994; 401(9): 37381
- 2 Klinenr D A V, Alfano J C, Barbara P E. *J Chem Phys*, 1993; 98: 5375
- 3 Minoshima K, Taji M, Misawa K *et al.* *Chem Phys Lett*, 1994; 218: 67
- 4 Wynne K, Galli C, Hochrasser R M. *J Chem Phys*, 1994; 100(7): 4797
- 5 Deveanel B, Clerot F, Regreny A *et al.* *Phys Rev B*, 1994; 49(19): 13560
- 6 Shbata T, Iwai S, Tokizaki T. *Phys Rev B*, 1994; 49(19): 13255
- 7 Vanalle E, C'bert J, Alexandrou A *et al.* *Phys Rev B*, 1996; 53(24): 16172
- 8 Zhang J Z, Dneil R H, Robert T W *et al.* *Chem Phys Lett*, 1994; 218(5/6): 479
- 9 Groenereld R H M, Sprik R, Lagendijk A D. *Phys Rev B*, 1995; 51(17): 11433
- 10 Jacobsen R H, Bukelund K, Holst T *et al.* *J A P*, 1996; 79(5): 2649
- 11 Ennen H, Schneider J, Pomnenke G *et al.* *A P L*, 1983; 43: 943
- 12 Herek J L, Materny A, Zewail A H. *Chem Phys Lett*, 1994; 228: 15~ 25
- 13 Scherer N F, Ziegler L D, Fleming G R. *J Chem Phys*, 1992; 96: 5542
- 14 Klinenr D A V, Alfano J C, Barbara P F. *J Chem Phys*, 1993; 98: 5373
- 15 Banin U, Ruhman S. *J Chem Phys*, 1993; 98: 4391
- 16 Ziglen L D, Fan R, Sestresiers A E *et al.* *J Chem Phys*, 1994; 100(3): 1823
- 17 Bezel I V, Chekalin S V, Matreets Y A *et al.* *Chem Phys Lett*, 1994; 218(5/6): 475
- 18 Baronavski A P, Dwirutski J C. *Chem Phys Lett*, 1994; 221(5/6): 419
- 19 Yanaguchi S, Hamaguchi Hiro-o, *Chem Phys Letts*, 1994; 227(9): 255
- 20 Terasaki A, Hosoda M, Wacha T *et al.* *J Phys Chem*, 1992; 96(25): 10534
- 21 Greene B I, Orenstein J, Millard R R. *Phys Rev Lett*, 1987; 58: 2750
- 22 Ho Z Z, Peyghambarian N. *Chem Phys Lett*, 1988; 148(2/3): 107
- 23 Dekter D L. *J Chem Phys*, 1953; 21: 836
- 24 Bergman A, Levin M, Hortner J. *Phys Rev Lett*, 1967; 18: 593
- 25 Kobayashi T, Nagakura S. *Mol Phys*, 1972; 24: 695
- 26 Schoenlein R W, Lin W Z, Fujimoto J G *et al.* *Phys Rev Lett*, 1987; 58(16): 1680

半导体泵浦连续波 Cr: LiSAF 可调谐激光器的研究*

杜戈果 毛艳丽 阮双琛 陈国夫 侯 洵

(瞬态光学技术国家重点实验室, 西安, 710068)

摘要: 报道半导体泵浦连续波运转的 Cr: LiSAF 激光器。在泵浦入射功率为 148mW 时, 得到 2mW 的连续波输出。输出波长为 866nm。当在腔内放置色散元件后, 其调谐范围是 835.5~893.8nm。并对实验结果进行了分析。

关键词: Cr: LiSAF CW 可调谐激光器

A diode-laser pumped CW Cr: LiSAF tunable laser

Du Geguo, Mao Yanli, Ruan Shuangchen, Chen Guofu, Hou Xun

(State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an, 710068)

Abstract: A diode-laser pumped CW Cr: LiSAF tunable laser is reported. An output of 2mW with an incident pump power of 148mW, wavelength of 866nm and a tunable range of 835.5~893.8nm are obtained. The experimental results are discussed as well.

Key words: Cr: LiSAF CW tunable laser

引 言

掺铬六氟铝酸锶铈($\text{Cr}^{3+} : \text{LiSrAlF}_6 / \text{Cr: LiSAF}$) 激光器是一种新型近红外可调谐激光器, 1989 年美国 Lawrence Livermore 国家实验室首次报道^[1]。由于具有较宽的调谐范围(750~1000nm)、较长的上能级寿命(67 μs) 以及可用红光半导体直接泵浦等优点, 受到极大关注, 成为固体可调谐激光器中继钛宝石之后的又一颗新星。半导体泵浦的 Cr: LiSAF 激光器结构非常紧凑, 产生的近红外激光经过倍频, 产生最佳蓝色激光, 是水下通讯及探测的最佳“海水”窗口。近几年来, Cr: LiSAF 激光器发展迅速。国外已实现了多种方式泵浦的脉冲及连续多种工作方式的激光运转^[2~5]。国内也开始了对该晶体的研究。安徽光机所韦丽等人报道了闪光灯泵浦的 Cr: LiSAF 激光器^[6], 西安光机所阮双琛等人先致力于氙离子激光器泵浦 Cr: LiSAF 激光器的研究^[7], 现致力于半导体泵浦 Cr: LiSAF 激光器的研究。在实现脉冲泵浦的两镜腔、三镜腔激光运转以及连续泵浦的两镜腔激光运转基础上, 我们报道 AlGaInP 红光激光二极管

* 中国科学院院长基金资助。

27 Elsaye \ddot{a} Ali H E, Norris T B, Pessot M A *et al.* Phys Rev Lett, 1987; 58(12): 1212

28 Goereneveld RH M, Sprik R, Legendijk A. Phys Rev Lett, 1990; 64(7): 784

29 Brorson S D, Kazeroonian A, Moodera J S *et al.* Phys Rev Lett, 1990; 64(18): 2172

作者简介: 张 云, 女, 1963 年 9 月出生。讲师。现从事非线性光学及激光光谱学研究工作。