

用锁模超短脉冲串直接测量 BDN 染料的恢复时间

霍崇儒 赖瑞生 朱振和

(中国科学院物理研究所)

丁 陟 高

(北京工业学院)

1982 年 2 月 25 日收到

提 要

使用激发探测技术测定了在二氯乙烷和碘乙烷溶液中有机染料 BDN 的基态恢复时间, 实验中整个脉冲串的面积透射是作为激发、探测脉冲间延迟时间的函数测定的。所用的脉冲串是由被动锁模的 Nd:YAG 激光器产生的。实验结果与可漂白染料三能级模型速率方程的解相一致。

1. 过渡族金属镍络合染料 BDN (bis(4-dimethylaminodithiobenzil) nickel (I)), 在国内已由北京工业学院等单位研制出来。作为一种近红外调 Q 可饱和吸收染料, 由于其高度的光化学稳定性^[1,2], 广泛地被实用 YAG 调 Q 激光器所采用。但作为标志吸收饱和弛豫行为的重要参量——基态恢复时间, 国内却未曾测定。有关不同溶剂中 BDN 的基态恢复时间的国外报道^[3]虽可供参考, 但合成染料的实际工艺条件以及所选用溶剂质量都会最终地对恢复时间有显著影响。此外, 除染料的光化学稳定性之外, 用直接方法所测得的基态恢复时间一直为染料的研制者与用户所关心。

本文使用激发探测技术^[4]直接测定溶于二氯乙烷和碘乙烷中 BDN 染料的基态恢复时间。作为激发和探测的光束是被动锁模激光器所产生的脉冲串。串中各脉冲的间距为 5ns。脉冲的宽度用非共线二次谐波法测定 $\sim 30\text{ps}$ ^[5]

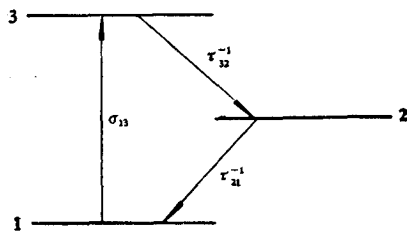


图 1

BDN 染料的三能级模型由图 1 表示。吸收波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的泵浦光后, 体系由基态

1 进入最低激发态 3. 吸收截面为 σ_{13} . 通过无辐射跃迁从单重态 3 以极快的速率 τ_{32}^{-1} 弛豫到三重态 2, 从三重态 2 弛豫至基态 1 的速率 τ_{21}^{-1} 便决定了染料的恢复速率. 染料的漂白就是染料分子从基态进入三重态 2 的过程^[1]. 这一系统的吸收恢复过程可由速率方程及初始条件来描述,

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -I_e(t)\sigma_{13}N_1(t)/h\nu + (N_0 - N_1(t))/\tau_{21}, \quad (1)$$

$$I_e(t) = \begin{cases} I_e & t \leq t_p, \\ 0 & t > t_p, \end{cases}$$

$$N_1(0) = N_0,$$

其中 $N_1(t)$ 为基态 1 的瞬时粒子数密度, I_e 是底宽为 t_p 的矩形光脉冲的光强, σ_{13} 是由基态 1 受激吸收跃迁至激发态 3 的吸收截面, 而 N_0 是参予饱和吸收过程的总粒子数密度. 由于单个锁模脉冲宽度 t_p 远小于染料的恢复时间 τ_{21} , 所以这是一种能量饱和类型. 可以不计脉冲的实际形状由底宽为 t_p 的矩形脉冲来代替实际锁模脉冲.

将方程(1)积分, 在 $t > t_p$ 的时间区域里得到

$$\begin{aligned} N_1(t) &= N_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t - t_p}{\tau_{21}}\right) \right] \\ &\approx N_0 [1 - \exp(-t/\tau_{21})]. \end{aligned} \quad (2)$$

我们实验所涉及的时间区域均为 $t \gg t_p$, 所以上式的近似号是成立的. 在得出(2)式时, 曾假定 τ_{21} 与 I_e 都是足够的大, 以致饱和条件 $N_1(t_p) = 0$ 是被满足的. 这表明在矩形脉冲泵浦过后的一瞬间, 参予饱和吸收的粒子 N_0 全部处于三重态 2.

与激发脉冲 I_e 有一适当延迟的探测脉冲 I_b , 入射到该染料样品上后经受的衰减由下式描述:

$$\frac{dI_b}{dz} = -I_b\sigma_{13}N_1(t). \quad (3)$$

若染料层足够薄, 入射的探测光强 $I_b(0)$ 又足够弱以致 $N_1(t)$ 不依赖 z , 则可积分方程(3)得

$$I_b(L) = I_b(0)e^{-\sigma_{13}N_1(t)L}, \quad (4)$$

其中 L 为染料层的厚度. $N_1(t)$ 中的变量 t 是以泵浦脉冲结束为起点的探测脉冲延迟量. 显然, 相对这一延迟的染料层透射率为

$$T(t) = I_b(L)/I_b(0) = e^{-\sigma_{13}N_1(t)L}. \quad (5)$$

定义 T_0 为 $t = \infty$ 时, 即无泵浦时的透射率, 则

$$T_0 = e^{-\sigma_{13}N_0L}. \quad (6)$$

若实验上可以测得

$$T(t)/T_0 = e^{\sigma_{13}N_0L \exp(-t/\tau_{21})}, \quad (7)$$

则取两次对数得到

$$\ln \ln (T(t)/T_0) = \ln (\sigma_{13}N_0L) - \frac{t}{\tau_{21}}. \quad (8)$$

在导出(7)式时曾使用了 $N_1(t)$ 的表示式(2). 方程(8)是一个关于 t 的直线方程; $\ln (\sigma_{13}N_0L)$ 为常数截距, 其斜率 $-\tau_{21}^{-1}$ 将决定染料的恢复时间. 方程(1)–(8)是染料三能

级模型的概括,也是本实验测量赖以进行的依据。

2. 实验装置如图 2 所示. 分束片 S_1, S_2 将来自锁模激光器的脉冲串分成激发束 I_e 与

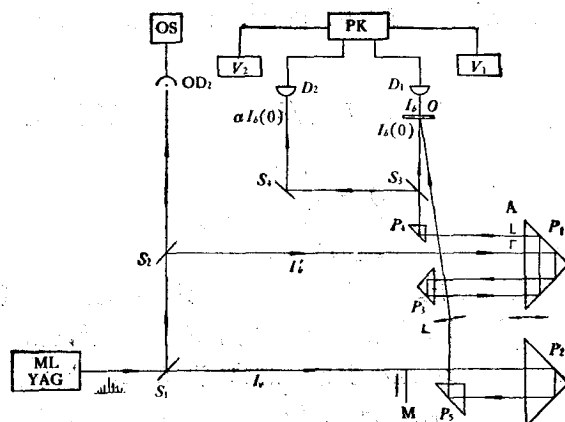


图 2

探测束 I'_e . 其强度比约为 1000:4. 稜镜 P_3 与可移动稜镜 P_1 组成光学可变延迟线. 通过这一可变延迟, 探测束能在约 2.5 ns 的范围内相对激发束作任意延迟. 被延迟的探测脉冲经全反稜镜 P_2 和分束片 S_3 , 一束 $I_b(0)$ 照射到样品 O 上后由光电二极管 D_1 检测其透射光 I_b , 一部分由 S_4 全反镜反至光电二极管 D_2 , 它与 $I_b(0)$ 之比为一固定比例常数. 两路信号同时输至脉冲峰值保持器 PK, 并分别由数字电压表 V_1 和 V_2 显示其脉冲峰值. 经分束片 S_2 透射的一路由同轴强流管 OD_1 及 C7-10A 示波器 OS 来监视锁模脉冲串的质量. 通过全反稜镜 P_2, P_3 的激发束经透镜 L 与探测束在染料样品盒 O 上交

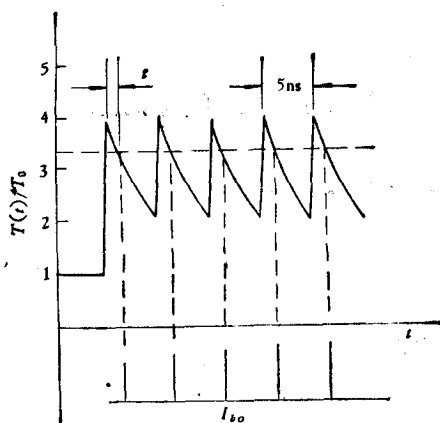


图 3

横轴下画出与激发脉冲有一相对延迟 t 的一部分探测脉冲串 I_{bo}

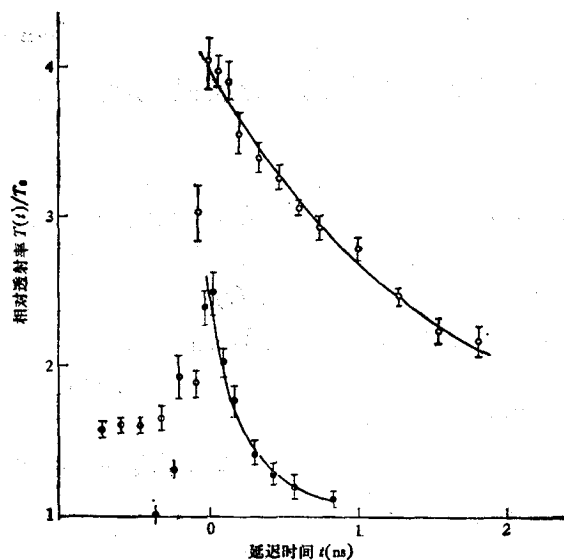


图 4

○ 为 BDN 二氯乙烷溶液;
● 为 BDN 碘乙烷溶液

于一点, 调节透镜的位置能获得两束光的理想重叠。两光束夹角约成 7° , 染料层厚 1mm。由于在探测光路置有限束光阑 A , 而且样品盒又处于透镜 L 的焦点以外, 则在样品上激发束的直径约为探测束直径的 2—3 倍。在可变延迟线移动的 20cm ($\approx 2.7\text{ns}$) 距离上光束中心的偏移小于 0.1mm。

BDN 染料(国产)的饱和光强约为每平方厘米几兆瓦的量级¹⁾, 而使用 9860 染料锁模的 YAG 激光器的脉冲功率将达到每平方厘米百兆瓦量级。故经脉冲串激发的染料透射率随时间的变化将如图 3 所示。透射率的各峰值位置对应激发脉冲的位置。同一脉冲串相对延迟一时间 t (即探测脉冲串) 后, 将感受到的透射率为 $T(t)$ 。当探测脉冲足够弱时, 透射光强与透射率成正比。由于慢响应的接受器 D_1 与 D_2 分别积分了透射束和入射束的功率, 所以其输出之比正比于这一延迟下的透射率 $T(t)$ 。利用挡板 M 遮断激发束后所测得的输出之比按定义显然正比于 T_0 。容易看出其比例常数是相同的。图 4 给出了 BDN 染料在两种溶剂中相对透射率 $T(t)/T_0$ 随延迟时间的变化。各实验点及误差范围均为激光器 10 次触发测量的结果。由于锁模激光器锁模质量及输出功率的起伏, 所以务必通过示波器来监视, 以保证“清洁的”脉冲串功率起伏不超过 10%。图 5 与图 6

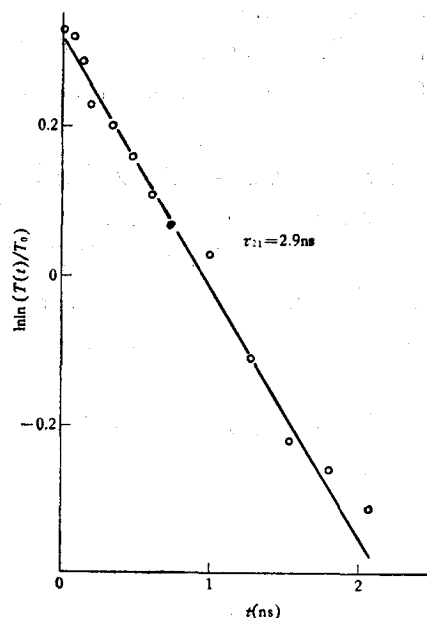


图 5 在二氯乙烷溶液中 BDN 的 $\ln\ln(T(t)/T_0)$ 随延迟时间的变化

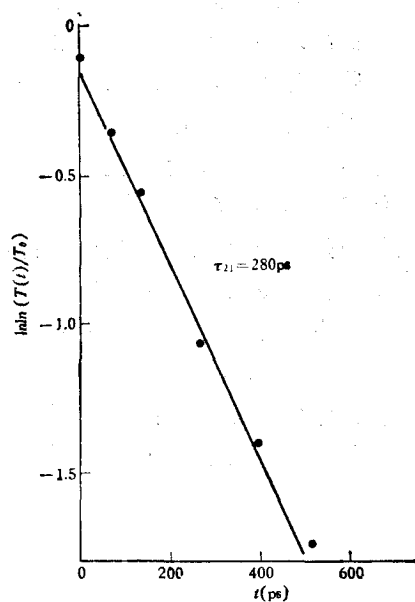


图 6 在碘乙烷溶液中 BDN 的 $\ln\ln(T(t)/T_0)$ 随延迟时间的变化

分别为以上相对透射率取两次对数得到。图中空心圆圈对应 BDN 在二氯乙烷中的数据, 而实圆点则为 BDN 在碘乙烷中的数据。两种溶剂中零延迟的相对透射率不同是溶液浓度不同所致。对二氯乙烷溶液配制使得液层厚 1mm 的染料盒弱光透射率为 20%, 零延迟的最高相对透射率 $T(0)/T_0 \approx 4$ 。而对碘乙烷溶液浓度则低些, 零延迟的最高相对透射率 $T(0)/T_0 \approx 2.5$ 。溶液浓度的选择主要被测试系统的线性范围所决定。样品透过率

1) 北京工业学院 431 教研室研究报告

太低 (BDN 太浓), 会使 $T(t)/T_0$ 过高而超出可靠的线性范围. 反之会使 $T(t)/T_0$ 偏低而影响测量精度.

图 5 和图 6 中的直线便是方程(8). 计算直线的斜率得到二氯乙烷和碘乙烷中的恢复时间分别为 $2.9 \pm 0.3\text{ns}$ 及 $280 \pm 30\text{ps}$. 溶液中的重离子碘大大地加快了恢复过程. 以上述恢复时间为参量根据(7)式在图 4 中画出相应的相对透射率的理论曲线. 显然, 在误差范围内实验结果是与三能级模型速率方程的解相一致的. 图中负延迟部分的实验点除表明对一定的负延迟量而言相当于无激发外 ($T(t)/T_0 = 1$), 是与脉冲的宽度、形状及染料的吸收细节有关的, 必须另作讨论.

3. 实验中的一些细节问题是应该注意到的. 为确认脉冲串各脉冲间隔里的本底噪声的影响, 曾在激光腔外分束片 S_1 前放置透射率为 20% 的高饱和功率染料 9860 的浓溶液, 试图降低这一噪声. 测量结果是在 $t = 2\text{ns}$ 处未加减噪 9860 的相对透射率 $T(t)/T_0$ 为 2.11, 而加有减噪 9860 时是 2.05 (二氯乙烷溶液情况). 这种差异是在测量误差范围内. 由此得知在完好锁模的情况下, 其本底噪声远低于 BDN 的饱和光强.

在大范围的光延迟中(约 80cm 的空间传播)光束的发散会带来系统的误差. 为排除这种误差, 实验中在各延迟点通过挡板 M 遮住激发束来求出各自的 T_0 , 并计算 $T(t)/T_0$.

通过在探测束中加入 1/5, 1/10 的衰减片来改变探测束的强度, 所获得的实测结果仍然是在实验误差范围内起伏. 这表明 4/1000 的探测激发比是足够小的, 以致在这样弱的探测水平下入射光与透射光保持线性关系.

实验中, 在探测束上设置有直径 1mm 的限束光阑 A 而且样品盒 O 处于透镜 L 的焦点之外. 这将保证样品上激发光束的直径大于探测光束的直径. 如果情况相反, 那么所测得的透射将总是有一部分通过未曾漂白弛豫的染料. 显然这将导致测试信噪比的降低.

透镜 L 的位置微调(在透镜所在的平面里)将保证两光束的空间重合(水平, 垂直两个方向). 两光束的等光程点是通过将 BDN 样品换上 9860 染料求得透射率的尖锐峰值(与 BDN 相比, 9860 染料的恢复时间极短)来确定的.

考虑样品盒各表面的反射损耗以及溶剂本身的吸收损耗, 只使透射率增加一个与延迟无关的因子. 这一因子在 $T(t)/T_0$ 的(7)式中是相消的.

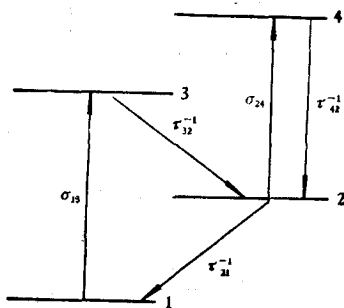


图 7

在研究 BDN 染料的饱和吸收时常用图 7 的四能级模型^[6]考虑激发态的吸收. 但只要假定 $\tau_{42} \ll \tau_{21}$, 则(7)式将变成

$$T(t)/T_0 = e^{(\sigma_{13}-\sigma_{24})N_0 \exp(-t/\tau_{21})}.$$

从中看出,除 σ_{13} 代之以 $(\sigma_{13} - \sigma_{24})$ 之外,其恢复行为是不变的.

感谢刘承惠、顾世杰同志的帮助与讨论.

参 考 文 献

- [1] K. H. Drexhage and G. A. Reynolds, *Opt. Commun.*, **10**(1974), 18.
- [2] B. Fan and T. K. Gustafson, *Opt. Commun.*, **15**(1975), 32.
- [3] R. C. Greenhow and A. J. Street, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-11**(1975), 59.
- [4] D. Von der Linde and K. F. Rodgers, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9**(1973), 960.
- [5] 林金谷等, 物理学报, **29**(1980), 406.
- [6] R. W. Eason, R. C. Greenhow, D. M. Goodall and J. F. Holzwarth, *Opt. Commun.*, **32**(1980), 113.

DIRECT MEASUREMENT OF RECOVERY TIME OF BDN DYE WITH THE PULSE TRAIN FROM MODE-LOCKED LASER

HUO CHONG-RU LAI RUI-SHENG ZHU ZHEN-HE
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

DING ZHI-GAO
(*Beijing Industry Institute*)

ABSTRACT

Ground state recovery time of organic dye BDN in the solvents dichlorethane and iodoethane was measured by means of the pump-probe technique. In this experiment, the integrated transmission of a whole pulse train was measured as a function of time delay between pumping and probing pulses. The pulse train used in the experiment is generated by a passively mode-locked Nd:YAG laser. The results obtained agree with solutions of the rate equations for the three level model of bleachable dye.