

ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

УДК 53.082.56

ШИРОКОПОЛОСНЫЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫЙ PUMP–PROBE-СПЕКТРОМЕТР НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРА С АКТИВНОЙ СРЕДОЙ НА КРИСТАЛЛЕ ХРОМ-ФОРСТЕРИТА

© 2019 г. И. В. Крюков^{a,*}, Н. Х. Петров^a, А. А. Иванов^a, М. В. Алфимов^a

^a Центр фотохимии РАН Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН
Россия, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1

*e-mail: igor.v.kryukov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.09.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Представлена установка для регистрации спектров фотоиндуцированного поглощения методом pump–probe (накачка–зондирование) с фемтосекундным временным разрешением, в которой в качестве лазерной системы используется регенеративный усилитель на кристалле хром-форстерита с основной гармоникой 1240 нм. Детально описаны две оптические схемы с накачкой на длине волны 620 нм и длиной волны 413 нм, которые позволяют проводить измерения в спектральном диапазоне от 280 до 1000 нм. Временное разрешение системы составляет 250 фс.

DOI: 10.1134/S0032816219040104

ВВЕДЕНИЕ

Импульсный фотолиз — это классический метод исследования элементарных фотохимических процессов [1], которые инициируются в исследуемом образце короткой вспышкой света (pump-импульс). Промежуточные короткоживущие продукты фотохимических реакций, запущенные pump-импульсом, можно регистрировать с помощью оптической абсорбционной спектроскопии, следя за поглощением зондирующего probe-импульса широкого спектрального состава. При этом можно выделить два способа исследования динамики спектра поглощения: 1) в последовательные моменты времени регистрируются спектры поглощения во всем исследуемом диапазоне длин волн (импульсная спектроскопия); 2) записываются переходные процессы на выбранной длине волны как функция времени (импульсная кинетическая спектрофотометрия, используемая для изучения кинетики распада возбужденных состояний).

Временное разрешение pump–probe-метода фактически определяется длительностью лазерного импульса накачки. В современных фемтосекундных установках для генерации pump-импульса обычно используется лазер на кристалле Ti:сапфира. В данной работе мы реализовали pump–probe-систему, построенную на основе лазера на кристалле хром-форстерита. По сравнению с Ti:сапфиром (основная гармоника 800 нм), в случае хром-форстерита (основная гармоника 1240 нм) уменьшается дисперсия в оптических

элементах, что позволяет избежать увеличения длительности импульса.

Излучение на длине волны 620 нм (2-я гармоника) может быть относительно просто получено на усилителе с активной средой на кристалле хром-форстерита. В случае Ti:сапфира 620 нм можно получить с помощью параметрического усилителя света, что сильно усложняет и удорожает систему. В большинстве работ по фемтосекундной pump–probe-спектроскопии в качестве накачки используется 2-я (400 нм) или 3-я (266 нм) гармоники от усилителя на Ti:сапфире [2, 3]. Эти диапазоны длин волн обеспечиваются 3-й и 4-й гармоникой усилителя на хром-форстерите соответственно. Следует отметить, что недавно мы показали возможность использования данного лазера для построения фемтосекундного флуорометра ап-конверсии [4].

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Рассмотрим более детально циклическую процедуру работы pump–probe-спектрометра. Усиленный фемтосекундный импульс генерирует континуум (белый свет), который делится на два одинаковых пучка: пробный и референсный. Оба пучка проходят через кювету с образцом. Пучок накачки (2-я, 3-я или 4-я гармоника лазера на хром-форстерите) совмещается с пробным пучком в кювете с образцом. При этом пучок накачки имеет больший диаметр, чем пробный пучок,

и полностью его перекрывает. При совпадении во времени пучка накачки и пробного пучка меняется интенсивность пробного пучка, которая отражает изменения поглощения в образце на разных длинах волн. Таким образом, изменяя временную задержку между накачкой и пробным пучком, мы можем измерить кинетику релаксации возбужденных состояний.

В канале накачки расположен оптический прерыватель, который синхронизирован с импульсом накачки. При открытом прерывателе импульс накачки возбуждает образец, и система считывает пробный $I_{\lambda \text{ probe}}$ и референсный $I_{\lambda \text{ ref}}$ пучки возбужденного образца. Когда прерыватель перекрывает накачку, образец не возбуждается, и система считывает пробный $I_{\lambda \text{ probe}}$ и референсный $I_{\lambda \text{ ref}}$ пучки без возбуждения образца. При этом фотоиндуцированные изменения оптической плотности ΔOD (поглощения) рассчитываются по следующей формуле:

$$\Delta OD = -\lg \left\{ \frac{(I_{\lambda \text{ probe}}/I_{\lambda \text{ ref}})_{\text{ex}}}{I_{\lambda \text{ probe}}/I_{\lambda \text{ ref}}} \right\}, \quad (1)$$

где $(I_{\lambda \text{ probe}}/I_{\lambda \text{ ref}})_{\text{ex}}$ — отношение интенсивности пробного и референсного пучков на определенной длине волны λ , измеренное после возбуждения образца; $I_{\lambda \text{ probe}}/I_{\lambda \text{ ref}}$ — отношение интенсивности пробного и референсного пучков на определенной длине волны λ , измеренное без возбуждения образца. После этого оптическая линия задержки делает следующий шаг, и цикл повторяется.

В качестве усилителя использовался фемтосекундный регенеративный усилитель на кристалле хром-форстерита (Cr:F), который состоит из генератора фемтосекундных импульсов, лазера накачки и регенеративного усилителя фемтосекундных импульсов. Задающий лазер генерирует импульсы длительностью 95 фс, средней мощностью 500 мВт, частотой повторения 85 МГц. В качестве накачки используется импульсный Nd:YAG-лазер, модель LQ629-100 фирмы “Солар ЛС” (Минск). Энергия в импульсе 10 Дж, частота повторения 100 Гц. Центральная длина волны усиленного фемтосекундного импульса составляет 1240 нм, ширина спектра по полувысоте 17 нм. Энергия в импульсе 440 мкДж, диаметр пучка на выходе из усилителя 8 мм. Излучение на выходе из усилителя горизонтально поляризовано.

Задающий лазер генерирует фемтосекундные импульсы с шириной спектра по полувысоте 22 нм и длительностью 95 фс. После усиления ширина спектра на полувысоте составляет 17 нм. Длительность усиленного импульса, измеренная с помощью коррелятора, составляет 134 фс.

Для того, чтобы охватить столь широкий диапазон длин волн (от 280 до 1000 нм), мы разработали систему, состоящую из двух оптических

схем. Для исследования процессов на длинах волн 500–1000 нм использовалась схема с генератором континуума с накачкой 1240 нм, для длин волн 280–570 нм — схема с генератором континуума с накачкой 620 нм. В установке можно быстро менять конфигурацию с одной схемы на другую.

Схема для исследования процессов в диапазоне 280–570 нм. Здесь в качестве накачки используется излучение 3-й гармоники фемтосекундного усилителя на кристалле хром-форстерита с длиной волны 413 нм (см. рис. 1).

Для генерации второй гармоники используется кристалл LBO (K_1) длиной 5 мм с просветляющим покрытием на длине волны 1240 нм, тип синхронизации — ooe. Угол $\varphi = 0^\circ$ и угол $\theta = 87^\circ$. Выбор кристалла LBO обусловлен наличием некритичного синхронизма на частоте излучения лазера, что позволяет использовать длинный кристалл без потерь в спектре и, соответственно, без существенного увеличения длительности импульса.

Излучение усилителя фокусируется в кристалле K_1 длиннофокусной линзой L_1 с фокусным расстоянием 50 см. Нелинейный кристалл располагается перед фокальной точкой (не в фокусе). Коэффициент преобразования во 2-ю гармонику 50% достигается при интенсивности около 50 ГВт/см² для основной длины волны 1240 нм. Можно получить и более высокий коэффициент преобразования — 60% и более, но из-за процесса самофокусировки при этом сильно ухудшается мода 2-й гармоники.

После кристалла излучение на основной частоте и частоте 2-й гармоники собирается линзой L_2 с фокусным расстоянием 30 см. Светоделитель CD_1 делит излучение 2-й гармоники: 10% направляется на линию задержки для генерации континуума, а остальные 90% идут к делителю CD_2 для генерации 3-й гармоники.

Светоделитель CD_2 разделяет излучение на основной частоте и частоте 2-й гармоники. Излучение 2-й гармоники отражается от CD_2 и попадает на вращатель плоскости поляризации (B). Вращатель — это два диэлектрических зеркала, расположенных под углом 90° , на которых происходит поворот поляризации на 90° , и излучение 2-й гармоники становится из вертикально поляризованного в горизонтально поляризованное. Излучение основной гармоники, пройдя зеркала M_2 – M_4 , попадает на светоделитель CD_3 . Излучение 2-й гармоники после вращателя B попадает на зеркала M_5 и M_6 , расположенные на оптическом столике. Эти два зеркала M_5 и M_6 формируют оптическую линию задержки, которая обеспечивает временную синхронизацию импульсов основной частоты и 2-й гармоники для генерации 3-й гармоники.

Излучения основной и 2-й гармоники вновь сходятся на светоделителе CD_3 и фокусируются в

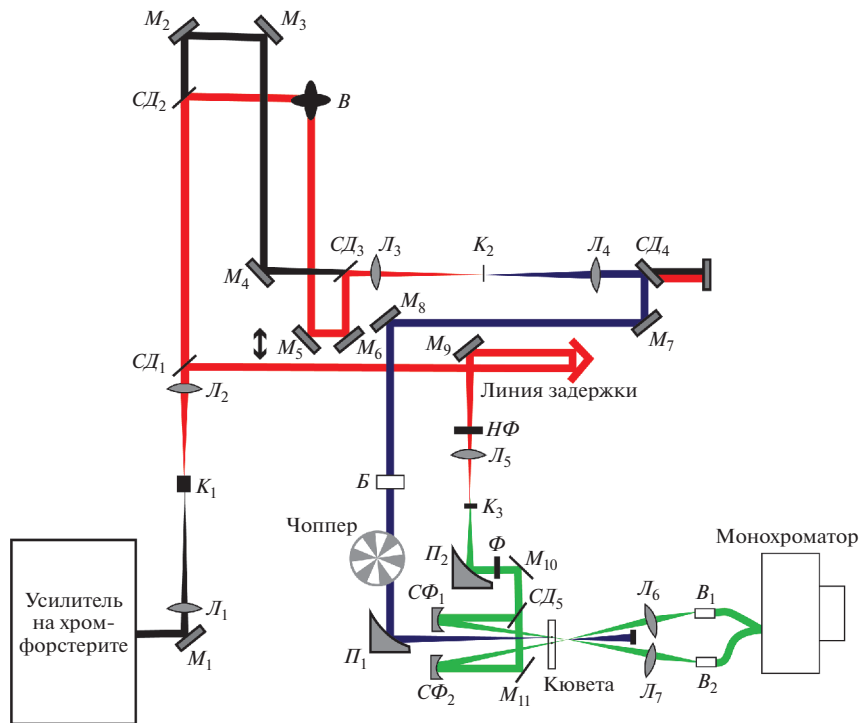


Рис. 1. Схема установки pump-probe с накачкой на длине волны 413 нм. M_1 – M_9 — диэлектрические зеркала на 1240 нм (M_1 – M_4), 620 нм (M_5 , M_6 , M_9), 413 нм (M_7 , M_8); M_{10} , M_{11} — алюминиевые зеркала; K_1 — кристалл LBO 5 мм, K_2 — кристалл ВВО 0.5 мм, K_3 — кристалл CaF_2 ; L_1 – L_7 — линзы с фокусным расстоянием 50 см (L_1), 30 см (L_2 , L_3), 20 см (L_4), 60 мм (L_5), 50 мм (L_6 , L_7); CD_1 – CD_5 — светоделители; B — вращатель плоскости поляризации; $\bar{B}$ — компенсатор Берека; Π_1 , Π_2 — параболические зеркала с фокусным расстоянием 203 мм (Π_1), 50 мм (Π_2); НФ — нейтральный фильтр; CF_1 , CF_2 — сферические зеркала с радиусом кривизны 250 мм; B_1 , B_2 — оптические волокна.

кристалле K_2 при помощи линзы L_3 с фокусным расстоянием 30 см для генерации 3-й гармоники. Нелинейный кристалл K_2 располагается перед фокальной точкой. Юстировка пространственного совмещения лучей осуществляется зеркалом M_4 и светоделителем CD_3 . Для генерации 3-й гармоники используется кристалл ВВО (K_2) длиной 0.5 мм. Тип синхронизма — *ооо*, угол $\theta = 24^\circ$ и угол $\varphi = 90^\circ$. Максимальная мощность 3-й гармоники составляет 65 мВт, что соответствует эффективности преобразования 15% и энергии в импульсе 65 мкДж. Поляризация излучения 3-й гармоники — вертикальная, длина волны 3-й гармоники 413 нм.

После кристалла K_2 излучение на частоте 3-й гармоники собирается линзой L_4 с фокусным расстоянием 20 см. Светоделитель CD_4 разделяет излучение на два пучка: излучение 3-й гармоники отражается, а излучение на основной частоте и излучение 2-й гармоники проходят через светоделитель CD_4 и блокируются защитным экраном.

Излучение 3-й гармоники после зеркал M_7 и M_8 попадает на компенсатор Берека ($\bar{B}$). Компенсатор позволяет изменять поляризацию излучения 3-й гармоники, сделав ее поляризацию гори-

зонтальной или вертикальной. После компенсатора Берека, пройдя через оптический прерыватель, излучение 3-й гармоники фокусируется в кювету с помощью параболического Al -зеркала Π_1 с фокусным расстоянием 203 мм.

Рассмотрим теперь канал, в котором генерируется континуум. Следует отметить, что континуум широко используется в параметрических генераторах света, для pump-probe-спектроскопии, и вопросам генерации континуума посвящено много работ (см., например, [5, 6] и ссылки в них). Излучение 2-й гармоники после светоделителя CD_1 попадает на оптическую линию задержки, 1 шаг которой соответствует временному шагу 0.78 фс. Максимальный ход оптической линии задержки составляет 2 нс.

Короткофокусной линзой L_5 с фокусным расстоянием 60 мм излучение 2-й гармоники фокусируется в кристалле фтористого кальция CaF_2 (K_3) толщиной 3 мм. Кристалл CaF_2 расположен на механическом столике для нахождения перетяжки, где генерируется континуум. Для генерации континуума необходимо точно подобрать энергию импульса. Это можно сделать с помощью нейтрального фильтра с переменной опти-

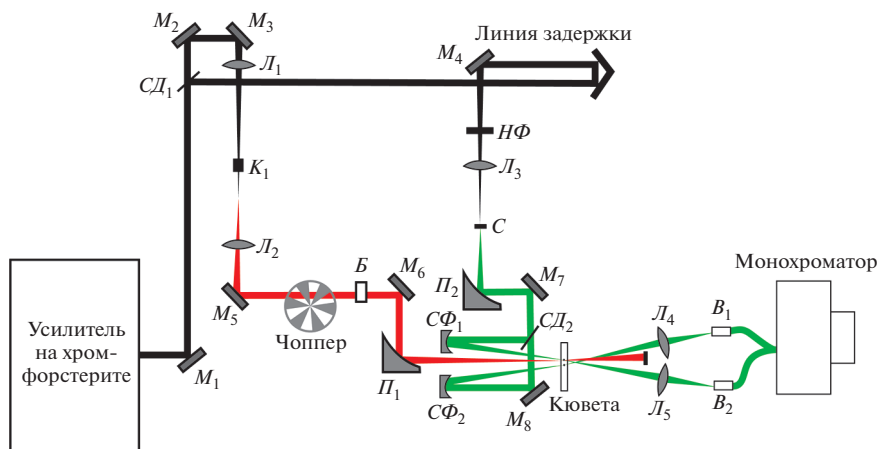


Рис. 2. Схема установки pump-probe с накачкой на длине волны 620 нм. M_1 – M_6 – диэлектрические зеркала на 1240 нм (M_1 – M_4), 620 нм (M_5 , M_6); M_7 , M_8 – алюминиевые зеркала; CD_1 , CD_2 – светоделители; L_1 – L_5 – линзы с фокусным расстоянием 50 см (L_1), 30 см (L_2), 60 мм (L_3), 50 мм (L_4 , L_5); K_1 – кристалл LBO 5 мм; B – компенсатор Берека; P_1 , P_2 – параболические зеркала с фокусным расстоянием 203 мм (P_1), 50 мм (P_2); $H\Phi$ – нейтральный фильтр; C – кристалл сапфира; CF_1 , CF_2 – сферические зеркала с радиусом кривизны 250 мм; B_1 , B_2 – оптические волокна.

ческой плотностью ($H\Phi$), расположенного перед линзой L_5 . Перемещая этот фильтр, можно плавно менять энергию в пучке излучения 2-й гармоники. Меняя положение фильтра $H\Phi$ и перемещая кристалл CaF_2 по перетяжке, можно добиться устойчивой генерации континуума и получения одноименного режима. Для генерации континуума фемтосекундными импульсами длительностью ≈ 100 фс необходима энергия – несколько микроджоулей.

С помощью параболического Al-зеркала P_2 с фокусным расстоянием 50 мм коллимируем пучок континуума. Излучение 2-й гармоники отрезаем фильтром Φ . Широкополосный светоделитель CD_5 разделяет пучок континуума на два одинаковых пучка: пробный и референсный. Два сферических зеркала CF_1 и CF_2 с радиусом кривизны 250 мм фокусируют пробный и референсный пучки в проточную кювету с образцом. Оптическая толщина кюветы составляет 1 мм.

После кюветы с образцом пробный и референсный пучки фокусируются линзами L_6 , L_7 с фокусным расстоянием 50 мм в два оптических волокна $\varnothing$ 200 мкм. По оптическим волокнам излучение попадает в монохроматор. Мы используем монохроматор модели М 266 (“Солар ЛС”, Минск), входная щель 200 мкм.

Для регистрации сигналов в широком спектральном диапазоне используются две CMOS-линейки Hamamatsu (1024 пикселя). CMOS-линейки работают в спектральном диапазоне от 200 до 1000 нм. Электронный блок позволяет регистрировать спектры с частотой следования импульсов 1 кГц. В нашем усилителе частота следования импульсов 100 Гц. После считывания все

данные передаются в компьютер и обрабатываются по формуле (1).

Пучок накачки модулируется оптическим прерывателем фирмы Thorlabs, модель MC 2000B. Для синхронизации всей системы используются TTL-импульсы от ячейки Поггеля в регенеративном усилителе. Эти импульсы запускают работу электронного блока, который генерирует синхронимпульсы, управляющие работой прерывателя и считыванием спектров.

Схема для исследования процессов на длинах волн 500–1000 нм. В качестве накачки используется излучение второй гармоники 620 нм, а для генерации континуума – излучение на основной частоте 1240 нм (рис. 2).

Усиленные фемтосекундные импульсы после поворотного зеркала M_1 попадают на светоделитель CD_1 , который отражает 10% излучения на генератор континуума, а прошедшая часть излучения используется для генерации 2-й гармоники.

Как и в первой схеме, для генерации 2-й гармоники использовался кристалл LBO длиной 5 мм K_1 с просветляющим покрытием на длине волны 1240 нм, тип синхронизации – ooe, угол $\varphi = 0^\circ$, угол $\theta = 87^\circ$.

Излучение усилителя фокусируется в кристалле K_1 длиннофокусной линзой L_1 с фокусным расстоянием 50 см. Нелинейный кристалл располагается перед фокальной точкой (не в фокусе). Коэффициент преобразования во 2-ю гармонику выбирается небольшим: 10–20%, так как энергии 40–80 мкДж достаточно для возбуждения образца. После кристалла излучение на основной частоте и частоте второй гармоники собирается линзой L_2 с фокус-

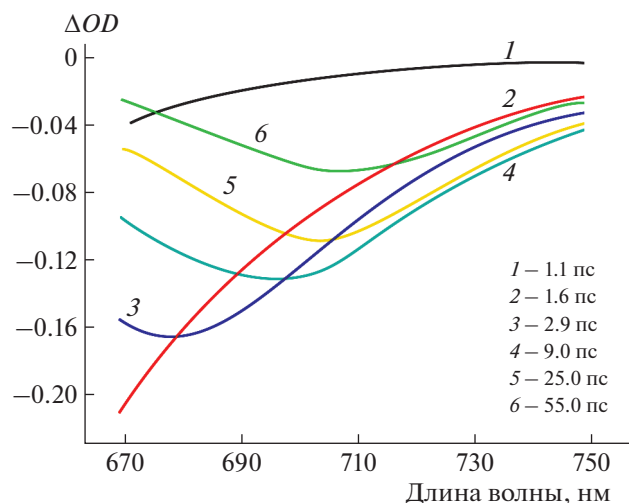


Рис. 3. Мгновенные спектры стимулированной эмиссии красителя Styryl 6 при разных временных задержках.

ным расстоянием 30 см. Диэлектрические зеркала M_5 и M_6 отражают только излучение 2-й гармоники 620 нм и пропускают излучение на основной частоте 1240 нм. После оптического прерывателя, пройдя через компенсатор Берека, излучение 2-й гармоники фокусируется в кювете с помощью параболического Al-зеркала P_1 с фокусным расстоянием 203 мм.

Рассмотрим теперь канал, в котором генерируется континуум. Излучение на основной длине волны 1240 нм после светоделителя CD_1 попадает на оптическую линию задержки. В этой схеме используется такая же линия задержки, как и в предыдущей схеме. Короткофокусной линзой L_3 с фокусным расстоянием 60 мм излучение на основной длине волны фокусируется в кристалле сапфира C толщиной 3 мм. Кристалл сапфира расположен на механическом столике для нахождения оптимальной перетяжки, где генерируется континуум.

Для генерации континуума необходимо точно подобрать энергию импульса. Это можно сделать с помощью нейтрального фильтра с переменной оптической плотностью ($H\Phi$), расположенного перед линзой L_3 . Перемещая фильтр, можно плавно менять энергию в пучке излучения на основной длине волны 1240 нм. Методика получения устойчивого режима генерации континуума такая же, как в предыдущей схеме.

С помощью параболического Al-зеркала P_2 с фокусным расстоянием 50 мм коллимируем пучок континуума. Широкополосный светоделитель CD_2 разделяет пучок континуума на два одинаковых пучка: пробный и референсный. Далее все повторяется, как в предыдущей схеме.

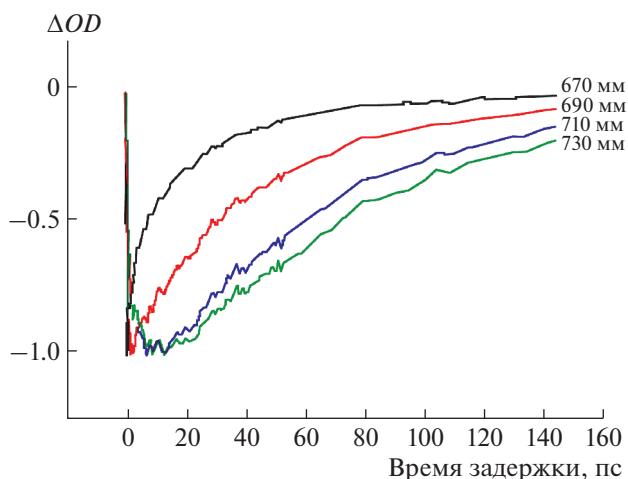


Рис. 4. Кривые затухания стимулированной эмиссии красителя Styryl 6 для разных длин волн.

Стимулированная эмиссия раствора красителя Styryl 6 в этаноле. Когда пробный пучок (континуум) проходит через объем образца с возбужденными молекулами, к фотонам пробного пучка добавляются фотоны стимулированной эмиссии. Это приводит к увеличению сигнала в канале пробного пучка и отрицательному сигналу изменения поглощения ΔOD , что можно использовать для демонстрации работы установки.

Для этого была измерена стимулированная эмиссия раствора перхлората 2-(4-(*p*-диметиламинофенил)-1,3-бутадиенил)-1,3,3-триметил-3Н-индолия (Styryl 6) в этаноле в проточной кювете с оптической толщиной 0,4 мм. Styryl 6 широко используется как лазерный краситель в импульсных и непрерывных лазерах [7]. Он поглощает в области 615 нм и флуоресцирует в полосе 670–760 нм. Другими словами, Styryl 6 подходит для демонстрации особенности системы на хром-форстерите, т.е. возможности использования схемы с накачкой на длине волны 620 нм (см. рис 2). Энергия в импульсе накачки составляла 1 мкДж. Измерения проводились с различным временным шагом. Первый интервал – шаг 100 фс и 50 точек, второй интервал – 1000 фс, 50 точек, третий интервал – 5000 фс, 18 точек. В каждой точке измерения усреднялось 1000 спектров.

Компьютер сохраняет трехмерный массив данных, при обработке которых можно определить как спектральное изменение поглощения, так и кинетическое изменение поглощения. В данном случае спектральное изменение поглощения – это мгновенные спектры стимулированной эмиссии, т.е. спектры излучения, полученные в различные промежутки времени после возбуждения [8].

На рис. 3 представлены мгновенные спектры стимулированной эмиссии раствора красителя Styryl 6 в этаноле при разных временных задержках.

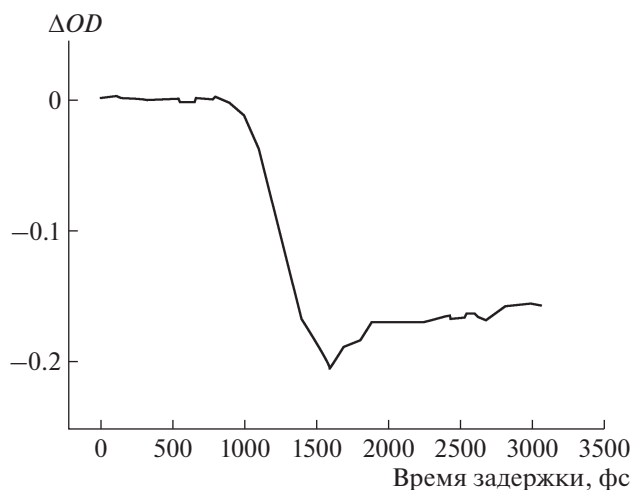


Рис. 5. Фронт кинетики стимулированной эмиссии красителя Styryl 6 на длине волны 670 нм.

На рис. 4 представлены нормализованные кривые затухания стимулированной эмиссии для длин волн: 670, 690, 710 и 730 нм. Как видно из графиков, в коротковолновой области спектра времена релаксации гораздо меньше, чем в длинноволновой области спектра, что хорошо согласуется с известной фотофизикой полярных растворов стирильных красителей [9].

На рис. 5 показан фронт нарастания кинетики стимулированной эмиссии на длине волны 670 нм для наглядной демонстрации того, что временное разрешение системы не превышает 500 фс.

Кроме того, для оценки временного разрешения системы было измерено импульсно-стимулированное рамановское рассеяние в этаноле [10, 11]. Измерения проводились в кювете с оптической толщиной 0.4 мм с накачкой на длине волны 413 нм, энергия в импульсе составляла 4 мкДж. Поляризация пучка накачки и континуума были одинаковы и имели *p*-поляризацию. Измеренная ширина кросс-корреляции по полувысоте составила 220–250 фс во всем спектральном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкополосный фемтосекундный pump-probe-спектрометр, построенный на регенеративном усилителе, в котором в качестве активной среды используется кристалл хром-форстерита, позволяет

проводить измерения в спектральном диапазоне от 280 до 1000 нм с фемтосекундным разрешением по времени. Уникальная особенность установки – возможность относительно простыми средствами получить накачку на длине волны 620 нм, что было экспериментально показано на примере измерения стимулированной эмиссии растворов стирильного красителя в этаноле. При этом накачка в области 400 нм обеспечивается за счет 3-й гармоники.

Таким образом, система может быть использована для исследования спектральной эволюции сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов различной природы в таких областях, как химическая физика, биология и медицина.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00751п).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985. Т. 2. С. 848.
2. Pommeret S., Naskrecki R., Van der Meulen P., Menard M., Vignerot G., Gustavsson T. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. P. 833.
3. Zamyatin A., Soldatova A., Rodgers M. // Inorganica Chimica Acta. 2007. V. 360. P. 857. doi 10.1016/j.ica.2006.06.031
4. Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В. // ПТЭ. 2018. № 4. С. 90. doi 10.1134/S0032816218040109
5. Nagura C., Suda A., Kawano H., Obara M., Midorikawa K. // Appl. Opt. 2002. V. 41. P. 3735.
6. Brodeur A., Chin S. L. // J. Opt. Soc. Am. B 1999. V. 16. P. 637.
7. Kato K. // IEEE J. Quantum Electr. 1980 V. QE-16(10). P. 1017.
8. Левишин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М.: Изд-во МГУ, 1989. P. 103.
9. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Shandarov Yu.A., Kryukov I.V., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Lobova N.A., Gromov S.P. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 647. P. 157.
10. Kovalenko S.A., Dobryakov A.L., Ruthmann J., Ernsting N.P. // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. P. 2369.
11. Lorenc M., Ziolk M., Naskrecki R., Karolczak J., Kubicki J., Maciejewski A. // Appl. Phys. 2002. V. B74. P. 19. doi 10.1007/s003400100750