

# HARPIA

## 综合光谱系统



HARPIA 综合光谱系统在紧凑的空间内可以完成多种复杂的时间分辨光谱的测量。整个系统提供了直观的用户体验，并且可以满足科研用户的日常维护需求。尽管它体积小，HARPIA 系统还是易于定制，可根据客户的具体测量需求定制。

系统的基本配置是 HARPIA-TA 瞬态吸收光谱仪，可拓展使用时间相关单光子计数和荧光向上转换 (HARPIA-TF)、第三光束传输 (HARPIA-TB) 和显微镜模块。自动化地切换不同的测量模式，仅需要极少用户操作。

在保持 ORPHEUS 系列产品的标准配置的基础上，每个模块都独立封装在一体成型的铝制外壳中确保出色的光学稳定性和最小的光路长度。作为功能强大且多样的一站式解决方案，HARPIA 光谱系统兼容 PHAROS 或 CARBIDE 飞秒激光器，同时可以配合 ORPHEUS 系列光参量放大器一起使用。另外，HARPIA 也支持钛蓝宝石激光器，配合 TOPAS 系列光参量放大器一起使用。

### 测量模式：

- 飞秒瞬态吸收和反射
- 飞秒瞬态吸收和反射显微镜
- 飞秒多脉冲瞬态吸收和反射
- 飞秒荧光上转换
- 使用 TCSPC 的皮秒至微秒荧光
- 强度相关瞬态吸收和反射，时间分辨荧光
- 时间分辨飞秒受激拉曼散射
- 闪光光解

## 标准配置

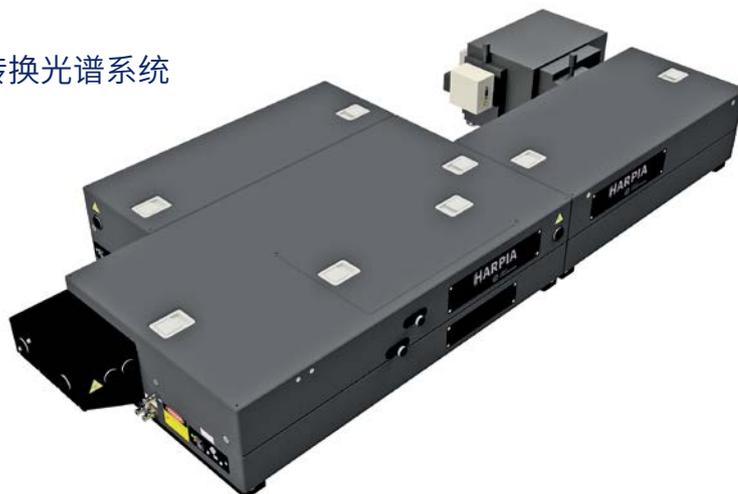
超快瞬态吸收, TCSPC 和荧光上转换光谱系统



超快多脉冲瞬态吸收光谱系统



超快多脉冲瞬态吸收, TCSPC 和荧光上转换光谱系统



# HARPIA | TA

## 超快瞬态吸收光谱仪

### 应用领域

- 光化学
- 光生物学
- 光物理学
- 材料科学
- 半导体物理
- 时间分辨光谱学



HARPIA-TA 超快瞬态吸收光谱仪的突出性能领先于同行业产品, 如  $0.05 \text{ mOD}$  ( $10^{-4} \Delta T/T$ ) 灵敏度, 以及在搭配 PHAROS / CARBIDE 激光器和 ORPHEUS-OPA 设备一起使用时, 重复频率可达  $1 \text{ MHz}$ 。高重复频率使得单脉冲能量可低至几个 nJ, 从而激发样品并且对瞬态吸收的动力学过程进行精准测量。

可提供多种探测装置和检测方式, 从最简单的探测单个波长的光电二极管探头, 到可以分辨光谱的白光超连续探针, 也结合了频谱分辨宽带检测。HARPIA-TA 具有集成数据采集和测量控制装置, 提供先进的功能, 例如:

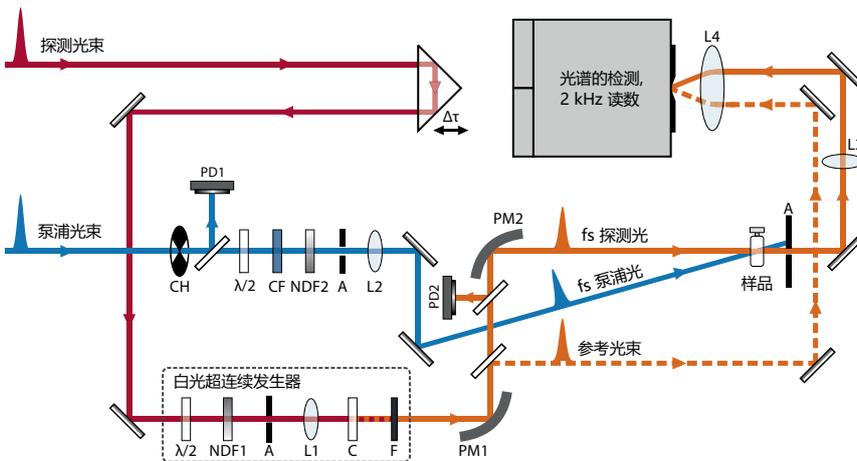
- 单个 (仅样品) 或多个 (样品和对照组) 集成光谱检测器;
- 直接集成外部摄谱仪;
- 泵浦光和探测光的自动位置跟踪和对准;
- 在瞬态吸收测量或瞬态反射功能测量之间直接切换。

使用线性丝杠 ( $20 \text{ mm/s}$ ) 或快速滚珠丝杠 ( $300 \text{ mm/s}$ ) 移动平台, 可提供多种延迟线选项, 可实现  $2 - 8 \text{ ns}$  脉宽测量范围的全覆盖。

HARPIA 内部集成了以下众多光机械单元和电子元件:

- 同步于外部触发信号的光学斩波器;
- 适配于泵浦光偏振方向的电动 Berek (贝雷克) 偏振补偿器;
- 电动平移超连续谱发生器用于  $\text{CaF}_2$  或  $\text{MgF}_2$ ;
- 自动样品移动装置, 可焦平面中平移样品, 从而避免局部样品过度曝光;
- 样品搅拌器;
- 光斑分析仪。

HARPIA 设计可以兼容多种低温恒温以及蠕动泵浦系统。还可以通过扩展单元来增加光谱仪的功能。

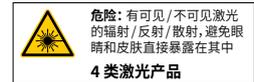


用于泵探针实验的 HARPIA-TA 光学布局

## 参数

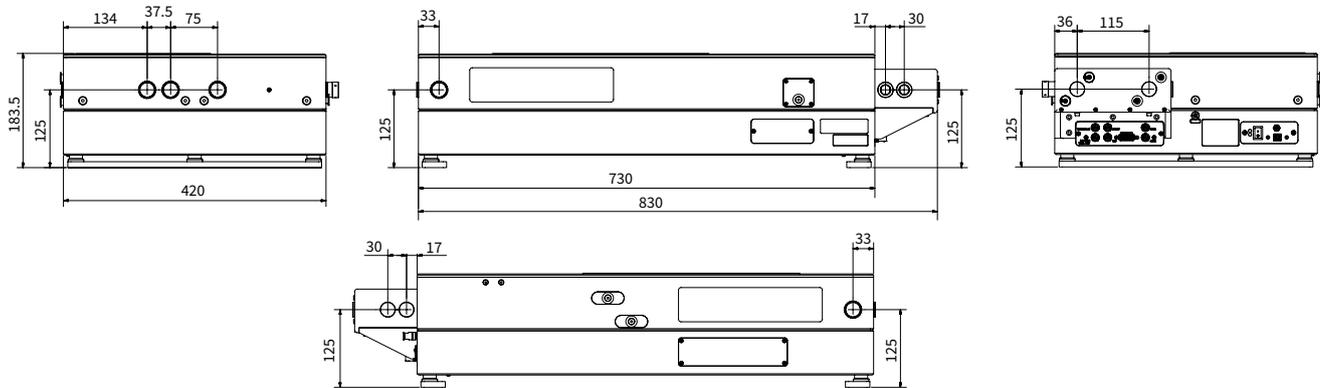
探测波长范围 1030 nm 泵浦白光产生超连续光谱	480 – 1100 nm
探测波长范围 515 nm 泵浦白光产生超连续光谱	350 – 750 nm
探测波长范围 800 nm 泵浦白光产生超连续光谱	350 – 1100 nm
多通道探测器的光谱探测范围	200 – 1100 nm, 700 – 1800 nm or 1.2 – 2.6 $\mu\text{m}$
单通道探测器的光谱探测范围	180 nm – 24 $\mu\text{m}$
延迟范围	4 ns, 6 ns or 8 ns
延迟分辨率	4.2 fs, 6.3 fs or 8.3 fs
激光重复频率	1 – 1000 kHz
时间分辨率	<1.4x 泵浦光或探测光脉宽 (以较长者为准)
尺寸, 长×宽×高	730 × 420 × 160 mm <sup>1)</sup>
样品室区域	205 × 215 mm

<sup>1)</sup> 无外部光谱仪。



定制的低温恒温器安装

## 轮廓图



HARPIA-TA 轮廓图

# HARPIA | TF

## 飞秒荧光上转换与 TCSPC 模块

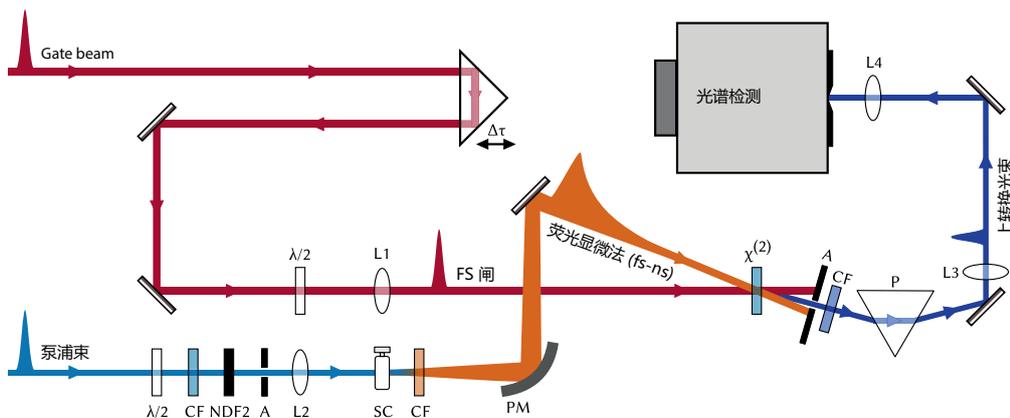
### 特征

- 飞秒上转换与 TCSPC 测量集成到紧凑的机身内
- 操作简单的日常维护
- 可作为 HARPIA-TA 附加组件工作或独立单元工作
- 荧光上转换模式和 TCSPC 模式之间的轻松转换
- 可兼容 PHAROS 激光系统, 支持 50 – 1000 kHz 工作重频
- 选配检测荧光上转换的模拟 PMT 探测器
- 光谱扫描和上转换晶体 / 棱镜的自动校正
- 从飞秒到纳秒量级的荧光动力学测量
- 完全控制以下泵浦光参数:
  - 偏振 (使用 Becker 偏振补偿器)
  - 强度 (使用手动或自动的连续可变中性密度滤光片)
  - 门控延迟 (使用光延迟线)
- 使用单色仪实现光谱分辨荧光检测
- 与 HARPIA-TA 系统配合使用时, 一个单色仪既可用于检测时间分辨吸收, 又可测量荧光, 无需更换探头。也可以选配其他的单色仪, 比如可获得更高 TCSPC 时间分辨率的双重减色单色仪。



HARPIA-TF 是集合了荧光上转换和 TCSPC 技术的时间分辨荧光测量模块。使用荧光上转换模式时, 样品的信号被混合在一个具有门控飞秒脉冲的非线性晶体中, 以获得高的时间分辨率, 该分辨率受门控脉冲的脉宽限制在 250 fs 内。对于荧光衰减时间超过 150 ps 的, 仪器可采用 TCSPC 模式 (时间相关的单光子计数) 模式, 测量 200 ps – 2 μs 时间范围内的运动轨迹。HARPIA-TF 模块支持 Becker&Hickl TCSPC 设备和探测器。

将这两种时间分辨荧光技术结合起来, 可以测量飞秒到 ms 毫秒级别的频率分辨荧光衰减曲线。使用高重频的 PHAROS / CARBIDE 激光器, 使得单脉冲能量可低至几个 nJ, 从而激发样品并且对瞬态吸收的动力学过程进行精准测量。



用于荧光上转换测量的 HARPIA 光学布局

# 规格

## TCSPC 模式

TCSPC 模块	Becker&Hickl SPC 130 <sup>1)</sup>
光电倍增管	Becker&Hickl PMC-150 或 HPM-100
发射波长范围	300 – 820 nm
固有时间分辨率	<200 ps
单色仪时间分辨率	<1.2 ns <sup>2)</sup>
信噪比	< 100 : 1, 假设每个迹线有 5 秒的积累时间 <sup>3)</sup>

## 上转换模式

波长范围	300 – 1600 nm <sup>4)</sup>
波长分辨率	受选通脉冲的带宽限制, 一般在 100 厘米左右
延迟范围	4 ns, 6 ns or 8 ns
延迟分辨率	4.2 fs, 6.3 fs or 8.3 fs
时间分辨率	< 1.4 × 泵浦光或探测光脉冲脉宽 (取决于较长的脉冲宽度), 标准 PHAROS 激光脉宽为 420 fs <sup>5)</sup>
信噪比	65:1, 假设每点平均 0.5 秒 <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> 有关规格, 请参阅 [www.becker-hickl.de](http://www.becker-hickl.de)。

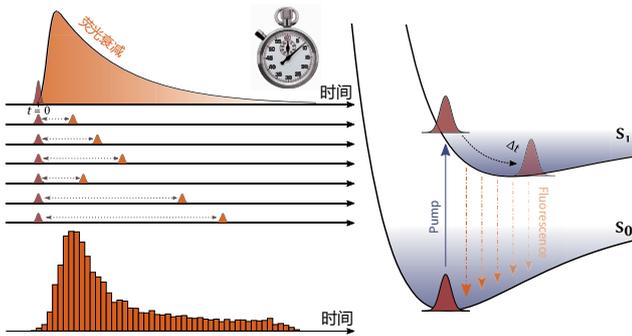
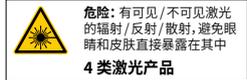
<sup>2)</sup> 根据在样品中产生的上转换白光超连续光谱的半高宽 (FWHM) 估算。

<sup>3)</sup> 使用多指数拟合法对溶液中的罗丹明 6G 染料运动轨迹进行拟合估算的结果, 该方法首先用观察值 (实际值) 减去拟合值 (估计值) 获得残差 (剩余值), 然后计算残差 (剩余值) 标准差与 0.5 倍信号最大值的比值, 从而进行拟合。激光重复频率为 250 kHz。该方法并不适用于所有样本及配置。

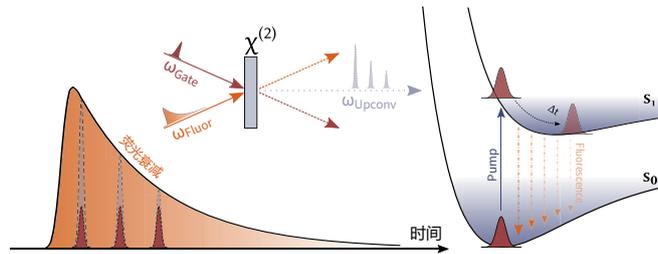
<sup>4)</sup> 取决于门控信号源, 可以用不同的非线性晶体实现。

<sup>5)</sup> 根据在样品中产生的上转换白光超连续光谱的半高宽 (FWHM) 估算, 或根据上转换信号上升沿的导数估算。

<sup>6)</sup> 估算结果, 以罗丹明 6G 染料为样本, 使用 PHAROS 激光器, 150 kHz 重频下运行, 上转换波长为 360 nm, 间隔 50 ps, 取 100 观察点为一组数据, 对这组数据计算标准差, 根据标准差估测的结果。



时间相关单光子计数原理 (TCSPC)



时间分辨荧光上转换的原理

# HARPIA | TB

## 第三束光传输模块

### 特征

- 可以作为 HARPIA-TA 的功能模块进行安装
- 为泵浦 - 探测测量提供额外的时间维度
- 为复杂的光动力学系统提供了更多的观察角度
- 对第三束光的完全控制：
  - 偏振(使用手动或自动贝雷克偏振补偿器)
  - 强度(使用手动或自动的连续可变中性密度滤光片)
  - 延迟(使用自动 2 ns 或 4 ns 光延迟线)
- 支持 Z 扫描



当标准光谱学测量工具无法对光敏系统中复杂的超快动力学过程进行测量时时,多脉冲时间分辨光谱学技术却可以为该领域提供新的观察角度。HARPIA-TB 作为 HARPIA-TA 系统的第三束光传输模块,为时间分辨吸收测量增加了额外的维度。它允许在泵-探针相互作用之前或期间引入额外的时间延迟激光脉冲,以扰动正在进行的光谱动力学测量过程。

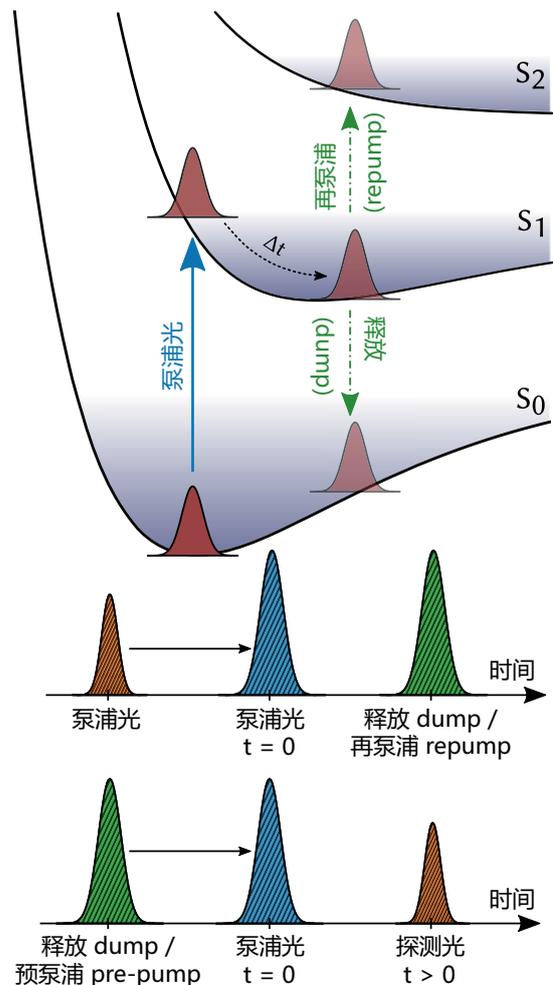
在泵浦-释放-探测光谱测量 (PDP) 配置中,这个额外的激光脉冲(第三束光)与受激辐射能带共振,可以人为地减少激发态的粒子数。从而使受激系统恢复到基态。

在泵浦-再泵浦-探测 (PrPP) 配置中,第三束光脉冲(再泵浦)的波长对应于一个受激吸收的过程,因此能够将系统提升到更高的激发状态(在没有微扰的光子演化过程中可能检测不到),或使系统返回到更早的瞬态。

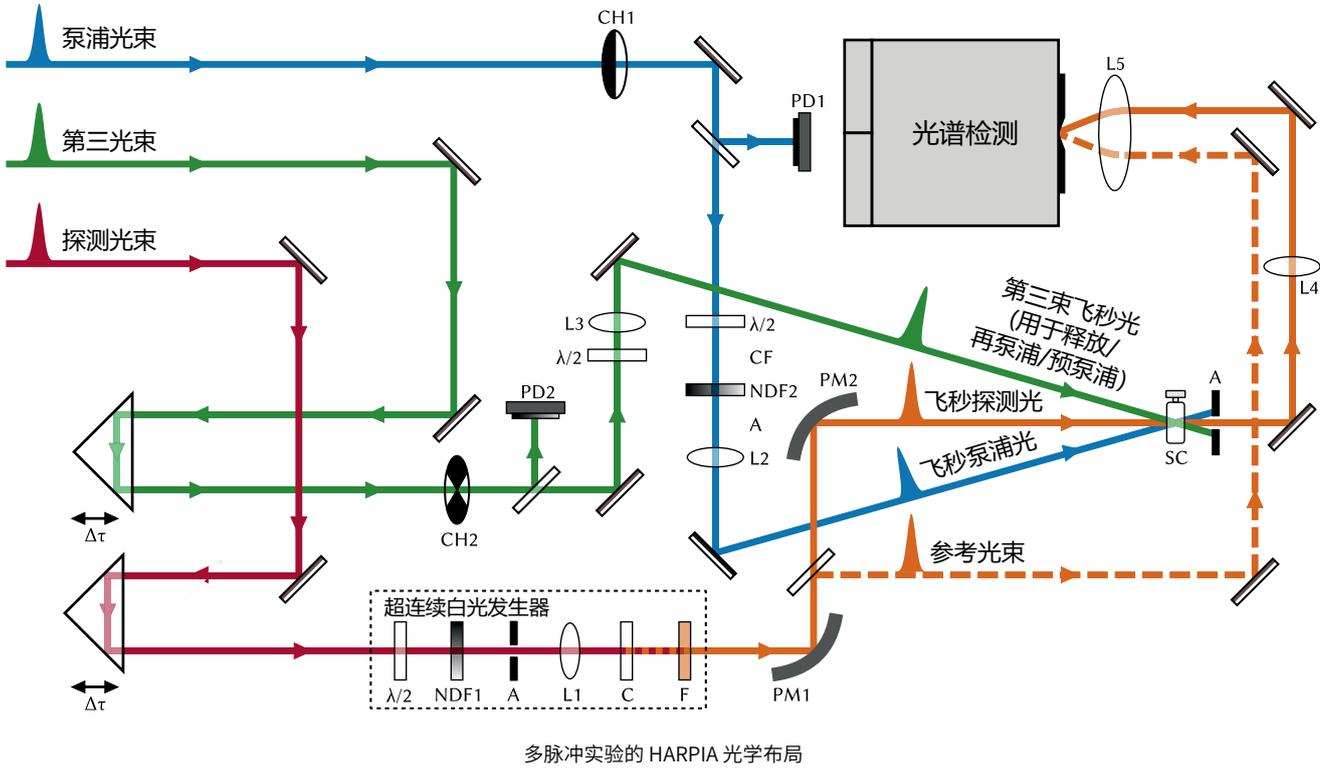
在预泵浦-泵浦-探测 (pPPP) 配置中,第三束光(预泵浦)与电子的从基态到激发态( $S_0 \rightarrow S_n$ )的能带共振,从而可以补充一些激发态上的空位,或者在主泵浦脉冲到达之前在激发态上预备一定比例的粒子。

由于探测光和第三束光在时间上可以相对于彼此有一定的延迟,所以可以使用 HARPIA-TB 模块进行运动轨迹和运动方式的实验。在运动轨迹的实验中,被第三束光所扰动的系统演化可以通过探测光脉冲时延线的扫描来进行追踪。而在运动方式实验中,则可以通过第三束光脉冲的时延线扫描,来研究扰动的精确定时对系统的影响。

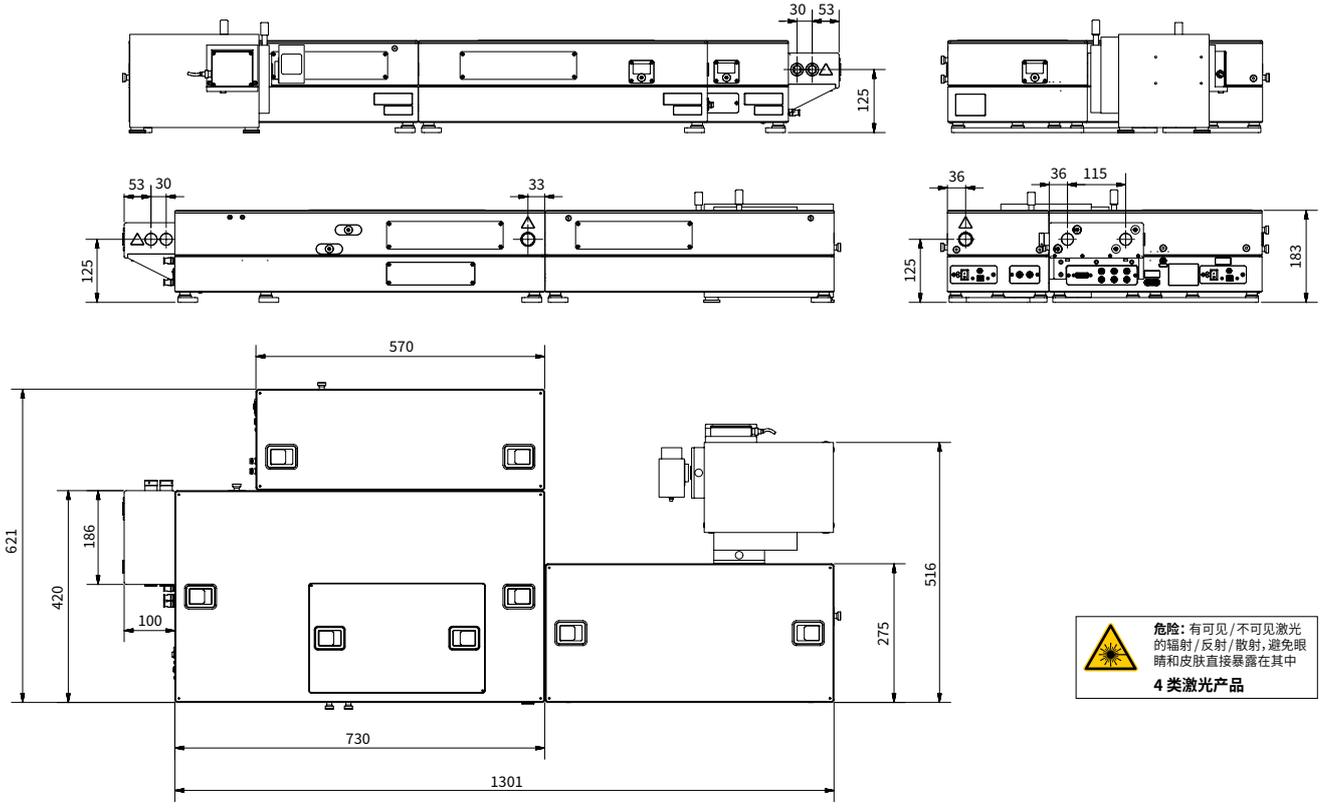
另外, HARPIA-TB 可以用来传输频谱被压缩的皮秒脉冲,从而可以操作时间分辨飞秒受激拉曼散射 (FSRS) 光谱的测量。



多脉冲时间分辨瞬态吸收光谱中的状态演化和脉冲时序



### 轮廓图



 危险：有可见/不可见激光的辐射/反射/散射，避免眼睛和皮肤直接暴露在其中  
4类激光产品

# HARPIA

## 显微镜模块

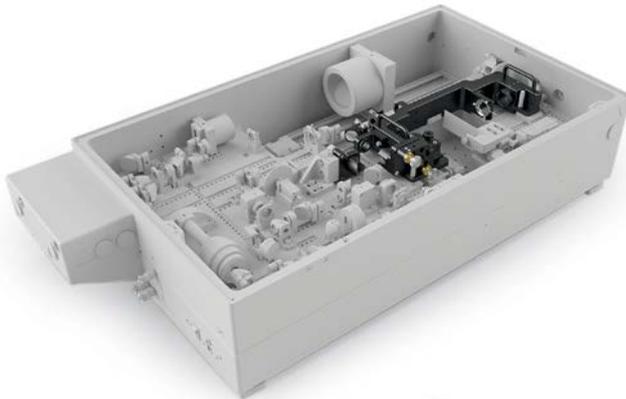
新品

显微镜模块是在 HARPIA-TA 标配下的附加模块。支持分辨率低于  $5\ \mu\text{m}$  的空间分辨泵浦-探测光谱量。可以选配带宽 (连续光/复色光) 探针和单色探针。用户可以在标准测量模式和显微泵浦-探测测量模式之间自由转换, 因为不需要更换固定在机身上的标配模块和显微镜模块, 所以也不会对样品有影响。3D 电机平台可以实现在  $13 \times 13 \times 13\ \text{mm}^3$  的范围内对样品的定位和扫描 3D。针对样品的不同厚度可以使用选配的电动目标台。针对样品的不同类型和尺寸给样品支架提供了多种样品容器。该显微镜模块适配于透射光学布局以及反射光学布局, 并且可以使用传统的光场模式来观察样品以及确定泵浦光和探测光的焦点位置。



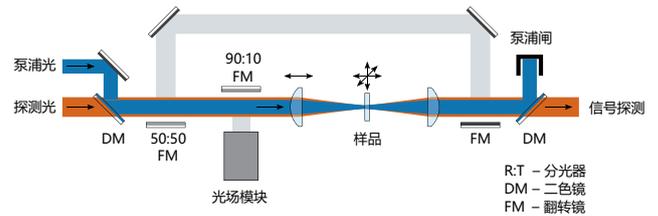
### 规格

空间分辨率	$5\ \mu\text{m}$
工作距离	15 mm
光谱范围	480 - 1100 nm
时间分辨率	500 fs
样品运动范围	$13 \times 13 \times 13\ \text{mm}^3$

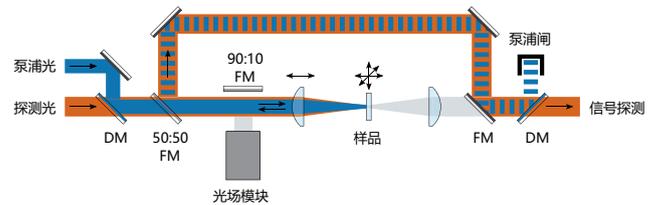


在不干扰样品的情况下, 可以在标准和显微泵浦-探测模式之间进行切换

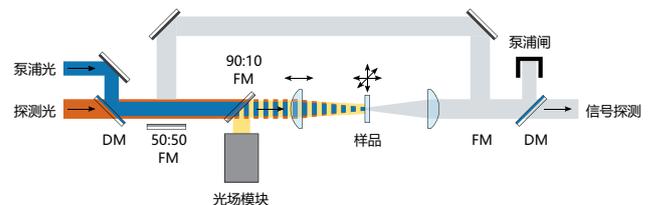
### 透射模式



### 反射模式



### 光场模式



# HARPIA 软件

## HARPIA 软件

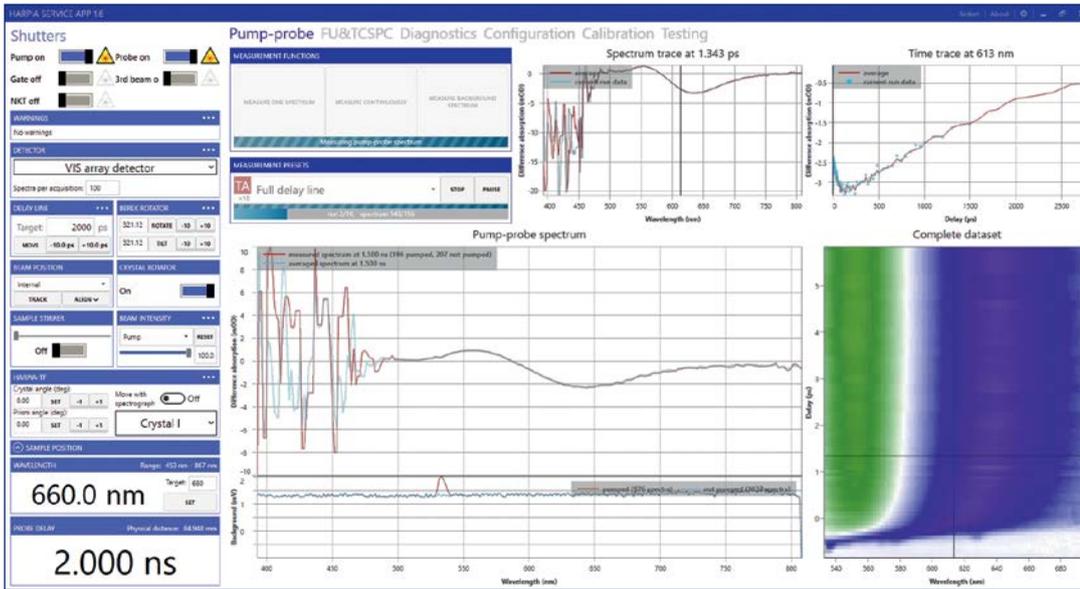
该软件可应用于测量瞬态吸收、荧光上转换和 TCSPC。

- 直观易操作的界面
- 测量和校正操作简单
- 不同的测量数据包
- 可选的高级测量结果处理 (噪声抑制数据平衡, 信号饱和和检测, 离群检测等)
- 诊断和数据导出工具
- REST API, 允许使用第三方软件和/或其他操作系统通过网络进行实验管理
- 使用 LabView, Python 和 Matlab 的 API 示例
- 软件自动升级

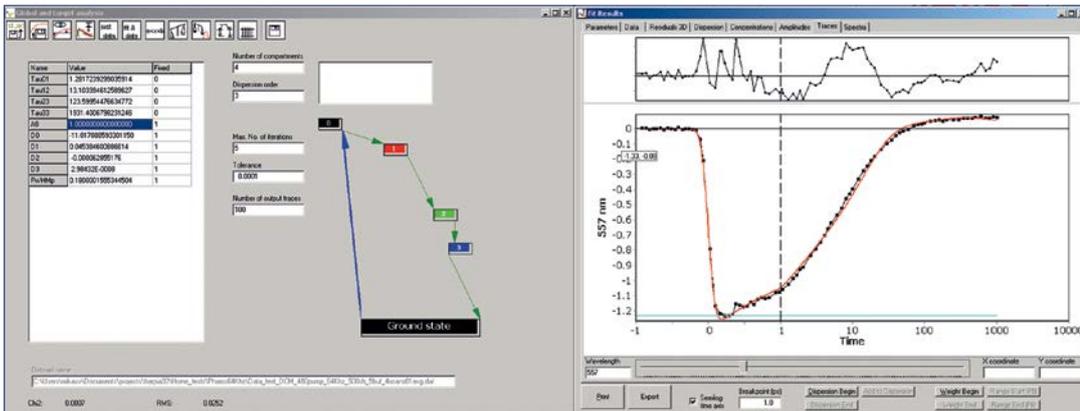
## CARPETVIEW 数据分析应用程序

一款先进的超快光谱数据分析软件:

- 高级可视化和数据导出工具
- 高品质图表
- 高级数据编辑: 切片, 合并, 裁剪, 移位, 平滑, 拟合, 减法
- 使用参考瞬态吸收光谱进行啁啾修正和校准
- 先进的全局和目标分析:
  - 适合用户定义的物理分区模型;
  - 使用仪器响应功能探测光啁啾修正和反褶积;
- 支持三维数据集 (2D 电子光谱, 荧光寿命成像)



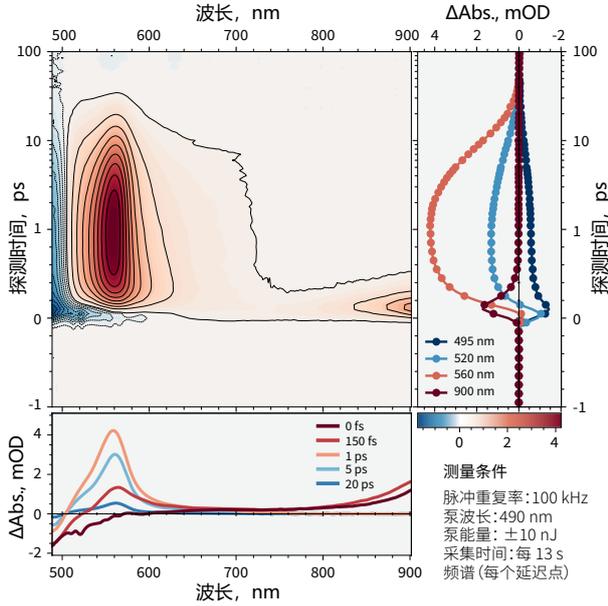
HARPIA 软件主界面



CarpetView 软件的主页面和目标分析页面

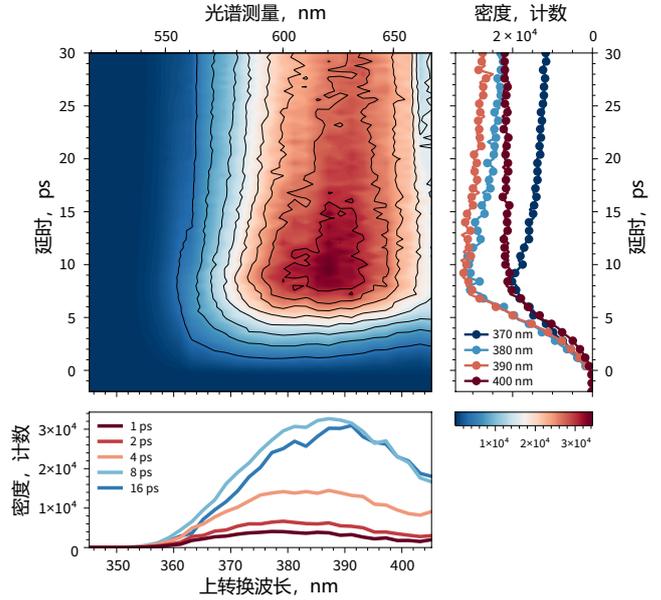
# HARPIA 数据样本

## 飞秒泵浦-探测光谱测量



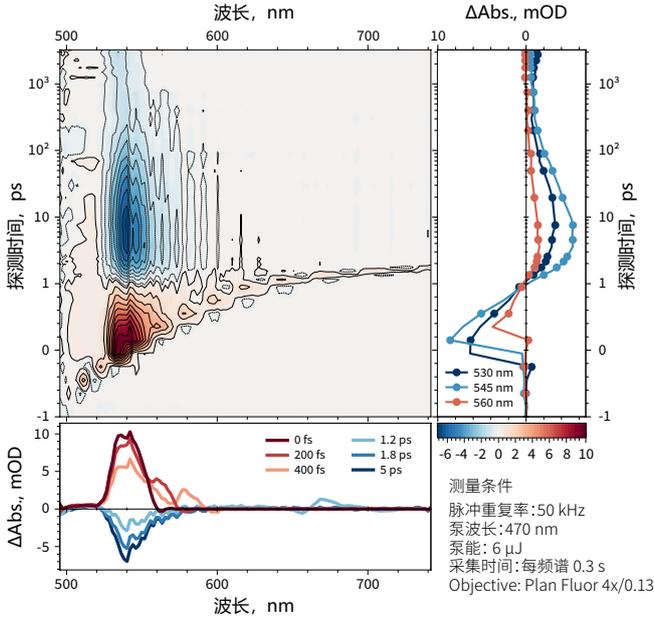
溶液中β-胡萝卜素的光谱动力学测量学使用 HARPIA-TA 获得

## 荧光上转换

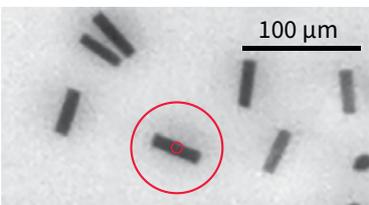


使用 HARPIA-TF 荧光上转换获得的 DCM 激光在染料溶液中的荧光动力学测量

## 飞秒泵浦-探测显微光谱



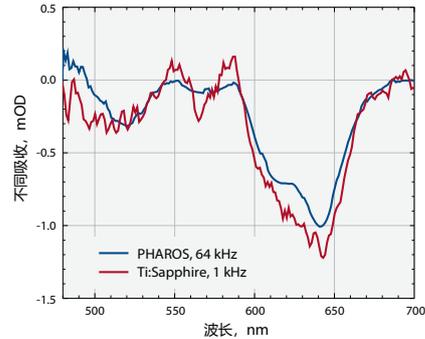
400 nm 下钙钛矿单晶的泵浦探测光谱动力学



小圆圈标记泵浦光与探测光的交点

## HARPIA 在高重频下的性能

HARPIA 光谱系统在高重频和低单脉冲能量激发条件下依然有出色的信噪比。下图比较了两种差分吸收光谱的信噪比，红色曲线是钛蓝宝石激光器在 1 kHz 下运行的差分吸收光谱，蓝色曲线是 Pharos 激光器在 64 kHz 重频下运行的差分吸收光谱，两个光谱同时同条件获得。



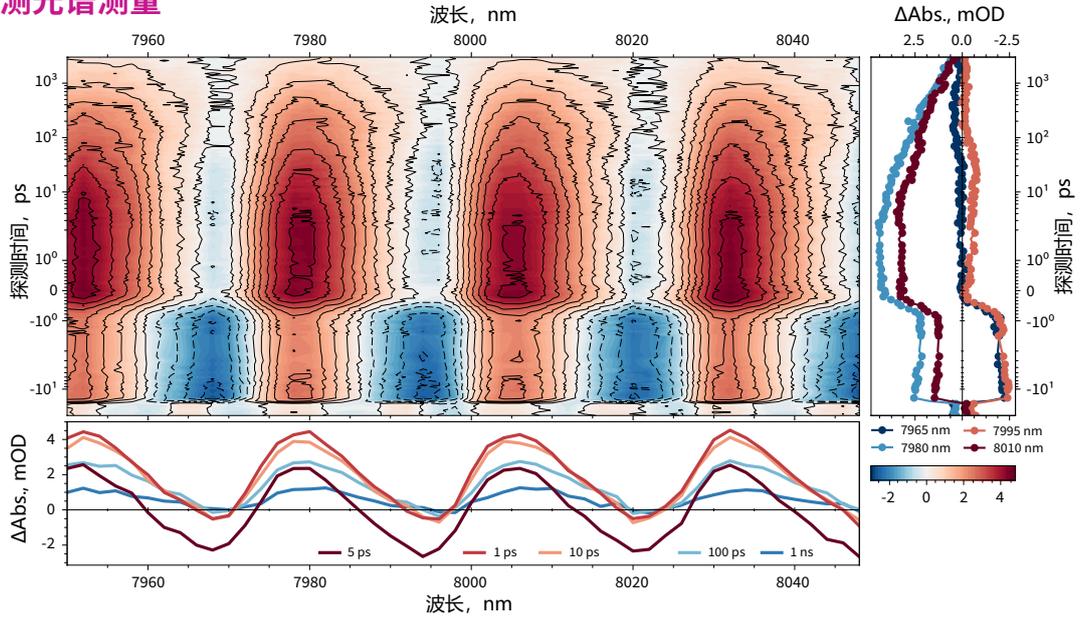
测得的 CdSe/ZnS 量子点的差分吸收光谱，分别使用低重频和高重频在 5 s 的测量时间内测量得出。

最佳信噪比的对比图，红色曲线是运行在 1 kHz 的钛蓝宝石激光器配合 HARPIA-TA 使用的测量结果，蓝色曲线是运行在 64 kHz 的 PHAROS 激光器配合 HARPIA-TA 使用的测量结果。

## 红外飞秒泵浦-探测光谱测量

泵浦-探测模式下,使用信号光与参考光单通道探测器,获得的GaAs晶圆红外波段的动力学光谱

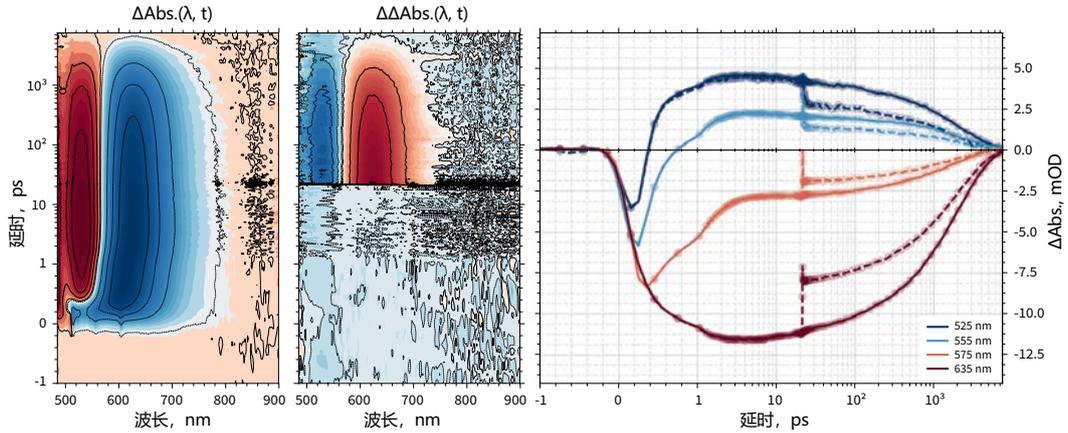
测量条件  
脉冲重频:75 kHz  
泵浦光波长:700 nm  
采集间隔时间:每点 1 s



## 飞秒泵浦-释放-探测光谱测量

泵浦-探测-释放(PDP)模式下,DCM染料的动力学光谱(第三束“释放”光脉冲与DCM辐射能带发生共振)

测量条件  
脉冲重频:50 kHz  
泵浦光波长:515 nm  
第三束“释放”光波长:700 nm  
第三束“释放”光延迟:21 ps  
泵浦光能量:90 nJ  
第三束“释放”光能量:190 nJ



## 闪光光解

在闪光光解模式下,使用HARPIA光谱系统,测量溶液中的四苯基吡啶的纳秒动力学光谱

测量条件  
脉冲重频:1.8 kHz  
泵浦光波长:343 nm  
泵浦光能量:5.4 μJ

