

染料激光器 (上)

内蒙古大学物理系激光组

自第一台激光器诞生以来,各种类型的激光器正在陆续不断地涌现,已有的激光器种类很多,而每种激光器又能发射很多条激光谱线,单就气体激光器而言,已获得几千条激光谱线,但是,由于通常的激光器,每条激光谱线的宽度很窄,已有的数千条谱线,并不能全部复盖从真空紫外直到毫米波段这一宽广的区域,甚至连可见光及其邻近的红外、紫外区域都无法复盖。虽然人们可以寻找和已有的活性媒质类似的新型材料,进一步扩大激光材料的范围,但是由于每条谱线的宽度很窄,仍然不能复盖所需的波段,又何况许多应用部门要求激光的波长能够平稳地连续可调,更不是单纯地扩大激光材料的种类,增多谱线的数目所能满足得了的。因此,必须寻找波长可调的激光器。

目前虽然波长可调的激光器已有很多种,有染料激光器、参量激光器、半导体激光器、受喇曼激光器、受激布里渊散射激光器以及电子自旋反转激光器等,但是能够在可见区域内大幅度地连续调谐的,只有有机染料激光器与参量振荡器,而在这两种激光器中,从设备的简易、价格的低廉等方面来看,则染料激光器更好。

染料激光器可以固态、液态或气态的形式出现,目前以液态的最为方便,使用普遍。近年已出现气相的染料激光器,可望不久将广泛采用气相电激励的染料激光器,但目前通常都使用液态的染料激光器。

有机染料激光器具有许多优点。最主要的是染料激光器的波长可调。由于有机染料的吸收谱带和荧光谱带很宽,因此染料激光器的波长可调范围很宽,一般用一种染料约达几百埃,改变染料激光器中染料的浓度、染料液槽的长度、溶液的温度、调换不同的溶剂、改变溶液的pH值等,都可以改变染料激光器的波长,如果再采用波长选择谐振腔,更能进一步精确地调谐波长。

有机染料的吸收谱带和荧光谱带很宽,因此用有机染料作为活性媒质的染料激光器的波长调谐范围很广,可以适应光谱学、光化学、生物学、医学、药理学、全息技术等方面的需要。

由染料分子的能谱特点可知,有机染料分子的受激发射属于四能级系统,因此能量转换效率很高。因为液体染料激光器中的染料分子的浓度可以很大,达到相当于固体激光器中的程度,所以在染料激光器中,有可能产生大功率的激光。

一、能谱特点

为什么染料的吸收谱带和荧光谱带很宽?染料激光器波长调谐的范围也很宽?为什么染料激光器的能量转换效率很高?为什么采用液体的染料激光器可以方便地获得大功率的波长

可调谐的激光？以及如何使染料激光器能够正常运转而不致被淬灭等等，我们将逐一地回答这些问题。毛主席教导我们说：“我们看事情必须要看它的实质，而把它的现象只看作入门的向导，一进了门就要抓住它的实质，这才是可靠的科学的分析方法。”染料激光器的某些优点实质上与有机染料分子的能谱结构特点有关。

碳和氢的化合物及其衍生物称为有机化合物。有机化合物可分为饱和化合物和未饱和化合物两大类。未饱和化合物中含有双键或三重键，它们不仅影响有机化合物的化学性质，而且也严重影响其光谱性质。通常不含有双键或三重键这些多重键的有机化合物，只能吸收波长小于约 1600 埃的光，如用这样短波长的光照射，很容易使这些有机化合物产生离解反应。所以若把这种容易发生光化分解的有机化合物作为激光材料那就不适宜。然而，另有一种有机化合物，它含有共轭键，由交替的单键和双键组成(图 1)，能够吸收波长大于约 2000 埃的光。含有共轭双键的各种化合物，它们的波长最长的电子吸收带可能处于不同的光谱区，或在近红外区，或在可见区，或在近紫外区，尽管如此，所有这些化合物吸收光的基本机理是相同的。因此广义地可以把所有含有共轭双键的化合物都称为染料。这就是染料激光器中“染料”这个词的含意。

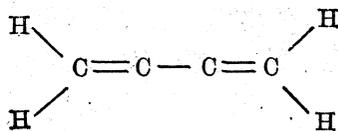


图 1 共轭键(丁二烯分子)

一种物质吸收和发射光的性质，决定于这种物质的能谱结构，而能谱结构又决定于物质分子的结构和内部运动。有机染料分子通常由几十个原子组成，因此，不可能用严格的量子力学来计算染料分子的能谱，我们只能定性地讨论它的能谱的一些特点。

一个分子的能量通常包括电子态能量，分子的振动能量以及分子的转动能量。染料分子通常由大量原子组成，譬如说由约 50 多个原子组成，那末该分子就有约 150 个振动方式，这些振动方式的振动频率各不相同，而每种振动的能量随频率而异，从几百个波数至几千个波数(我们也用光的波数 $\tilde{\nu}$ (厘米)⁻¹ 来表示能量，因为能量 ϵ 与波数 $\tilde{\nu}$ 的关系 $\epsilon = hc\tilde{\nu}$ ，其中 h 是普朗克常数， c 是真空中光速)。一般电子态的能量间隔为几万个波数的数量级，因此当这些振动和电子态相耦合时，相当于在能级图上的电子态上附加上许多间隔较小的振动能级(图 2)。由于有机分子的转动，它又和每一组电子态和振动态相耦合，这种耦合相当于在不同电子态和振动态上又附加上间隔更小的转动子能级，因为转动能量的间隔很小，大约几个至几十个波数的数量级，它远比室温时分子的平均动能(以 $T=300\text{K}$ 计算， $kT=210$ 厘米⁻¹)为小。由于溶液中染料分子之间以及染料分子与溶剂分子之间的碰

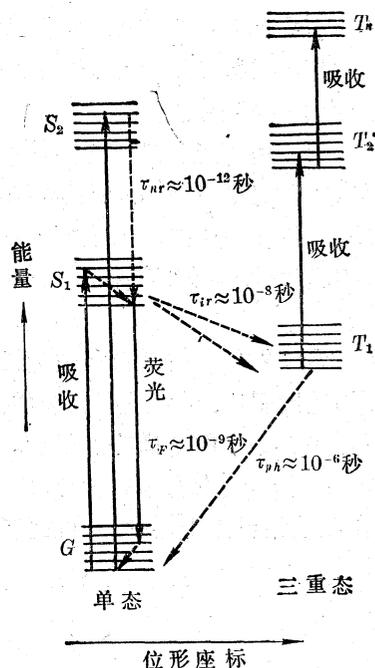


图 2 染料分子的能级简图(虚线表示无辐射跃迁)

撞和静电微扰, 振动与转动能级都会增宽, 使有机染料分子的振转能级组成了一个能带, 它具有准连续分布的性质。正由于这种特点, 使染料分子的电子态从基态跃迁到激发态的吸收谱是连续的谱带, 其带宽可达几百埃。这就是染料吸收谱带很宽的原由。

对于一个具有 N 个电子的染料分子, 在基态时, N 个电子充满 $N/2$ 个最低的能级, 每个能级上有 2 个电子, 其自旋符号相反, 形成总自旋为零的状态, 因此基态 S_0 (有时也用符号 G 表示) 是一个单态 (见图 3)。当分子的一个电子处于第 1 个激发态时, 就会有两个可能的情况: (一) 如图 3 (2) 所示, 全部电子的总自旋 $S=0$, 相应的分子电子态是一个单态 S_1 ; (二) 如图 3 (3) 所示, 全部电子的总自旋 $S=1$, 相应的分子电子态是一个三重态 T_1 。同样, 当分子的一个电子处于第 2 个激发态时, 就会有图 3 (4) 以及图 3 (5) 所示相应的分子电子态 S_2 与 T_2 。除了基态, 对于每个激发单态都对应地存在一个三重态, 例如 S_1 与 T_1 , 又例如 S_2 与 T_2 , 三重态的能量较相应的单态的为低。染料分子具有包括基态的一系列单态 S_i ($i=1, 2, 3, \dots$) 以及一系列的三重态 T_i ($i=1, 2, 3, \dots$)。从基态 G 到 S_1 的吸收的光波最长, 其次是从 G 至 S_2 等。从基态 G 到任何三重态 T_i 的吸收都不会发生, 由于基态和三重态的总自旋不同, 属于自旋禁戒跃迁, 即它们之间不可能发生直接的光跃迁。

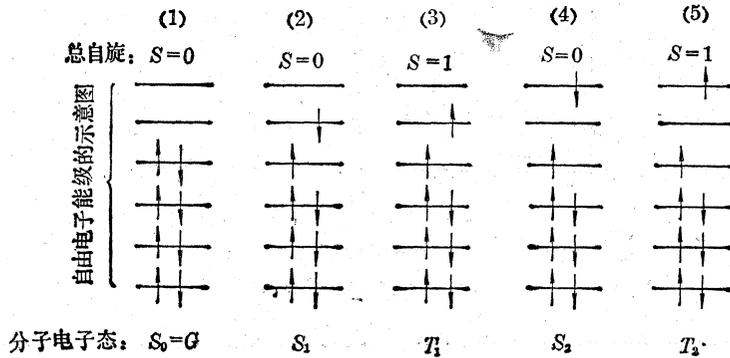


图 3 复杂分子的“自由电子模型”(各电子态电子自旋组合的示意图)

(设 $N=8$, \uparrow 表示自旋 $=\frac{1}{2}$ 的电子, \downarrow 表示自旋 $=-\frac{1}{2}$ 的电子)

当染料激光器中作为活性媒质的有机染料溶液被泵浦光源照射时, 染料分子吸收了光, 电子从基态 G 跃迁到激发态 S_i 的振转子能级上, 由于周围溶剂分子和染料分子极其频繁的碰撞, 电子在 S_i 的各个振转子能级之间很快地达到局部的平衡, 电子在 S_i 的各个振转子能级的集居数, 可以近似地用玻尔兹曼分布来描写, 它们中间多数的电子处在最低的振转子能级上, 仅有少数的电子在较高的振转子能级上; 或者说电子在电子态 S_i 的较高振转子能级的寿命极短 (仅为约 10^{-12} 秒), 很快地弛豫到 S_i 的最低子能级上。染料分子吸收了光, 电子从基态 G 跃迁到第 1 激发单态 S_1 的振转子能级, 又很快地无辐射地弛豫到 S_1 的最低子能级上。从第 1 激发态 S_1 的最低子能级到基态 G 的各个振转子能级的电子跃迁所产生的自发辐射, 称之为荧光。因为自发辐射的跃迁几率很大, 因此在染料激光器中来自 $S_1 \rightarrow G$ 的受激辐射很强, 可能获得很大的增益; 同时因为染料分子受泵浦光照射被激发到单态 S_1 的较高子能级, 经过极短时间弛豫到 S_1 的最低子能级上, 然后再跃迁到基态 G 的较高振转子能级而发射相干光, 尔后, 再弛豫到基态的最低子能级, 由此可见, 染料分子的激射系统属于四能级系统, 因此,

其能量转换效率是很高的。由上述两点可知,用有机染料作为活性媒质的染料激光器可以制成高效率的大功率激光器。

染料分子吸收光,电子从基态跃迁到激发态 S_1 的振转子能级上,无辐射地弛豫到 S_1 的最低子能级上,从 S_1 的最低子能级到基态 G 的各个振转子能级的跃迁过程发生荧光,其波长较之吸收光的波长为长,向长波方面有个移动,称为斯托克姆斯移动(图4)。这是由于处于 S_1 态较高振转子能级无辐射跃迁到最低振转子能级损失了一部分能量,因此在荧光跃迁时,辐射光子的能量较之吸收光子的能量小,故其波长便比吸收光的长。在这里我们必须注意到,电子从较高的振转子能级无辐射弛豫到最低的振转子能级时,将其部分能量转移给周围的溶剂分子,这部分能量是以局部增加染料溶液的温度,引起染料活性介质由于热不均匀感生的光学不均匀,严重时将淬灭激光。因此在通常的染料激光器中,特别是连续波工作时需要采用液态的染料溶液,需通过加速溶液的流动借以消除热不均匀引起的光学不均匀,以实现稳定运转。

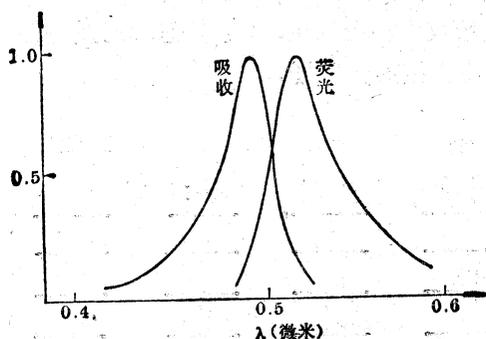


图4 染料分子的吸收谱和荧光谱
(样品为荧光素钠的水溶液)

(上接第13页)

由于激光测速是利用激光的单色性及能量高度集中等特点,因此,与传统的测速方法(如皮托管、热线风速仪等)相比,具有下面的一些优点:

(1) 激光测速是一种无接触测量,由于用激光光束来感受气体、液体的流动速度,不会破坏流场,因此提高了测量精度;此外,还可测量小管、边界层底层的流体速度,从而扩大了测量范围。

(2) 激光测速是利用激光的散射光来传输速度信号的,所以动态响应很快,可测量瞬时速度,为湍流研究提供了有利条件。

(3) 由于用窄束激光作探针,可实现高分辨测量,所以有助于精确研究流场结构。

(4) 对一些特殊的流场,如汽轮机静叶片之间、动叶片之间的速度分布,以及水轮机背面汽蚀的研究、地下渗流、海洋洋流、小管道流动、风沙速度、原子反应堆内部流动等等,提供了新的测试手段。