

染料激光器 (中)

内蒙古大学物理系激光组

二、猝灭作用

有机染料激光器中作为活性介质的染料分子受到泵浦光源的照射后, 电子吸收了被激发到能量较高的激发态, 是否一定能够产生激光呢? 毛主席教导我们: “世界上的事情是复杂的, 是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看, 不能只从单方面看。”在染料激光器中, 除了和荧光作用相应的受激辐射过程之外, 尚有一些和光发射相竞争的无辐射过程, 而这些过程足以降低荧光效率, 甚至猝灭激光。主要的有两种来源, 一种是来自有机分子的二聚物; 另一种是来自有机分子的三重态, 尤其是后者, 对染料激光器运转的影响极大, 所以我们着重从染料分子的能谱结构来分析它们的作用, 并找出解决的办法。现在先讨论二聚物的作用。

染料分子在不同的溶剂中, 其能谱结构有所不同, 它与溶剂的极性有关, 特别是在含有小的高极性分子的溶剂中, 例如水, 这种现象尤为显著。这是因为有机染料的分子很大, 它们之间的吸引力趋于将它们拉向平行平面, 形成有机分子的二聚物, 而库仑排斥力的作用正好相反。在介电常数大的溶剂中, 染料分子之间的库仑排斥力变小了, 而吸引力却变大了, 因此在高极性溶剂中, 染料分子之间的单体和二聚物间的聚合反应趋于形成更多的二聚物。正是这种二聚物给激光器的运转带来恶劣的影响。那么二聚物的能谱和有关跃迁的性质究竟与染料单体分子的有什么根本的差别呢?

图 5 给出了两个互相分开的单体染料分子的两个主要电子能级, 当分子靠得足够近的时候, 基态的能量由于互相吸引而下降了, 但原来简并的两个电子激发态的能量产生分裂, 消除了简并。其中一个较原激发态为低, 另一较原激发态为高。这时, 从基态到激发态间的跃迁有两种可能, 而且它们的跃迁几率相差得非常悬殊: 从基态到较低激发态的长波跃迁的几率几乎等于零, 而另一位于单体吸收谱的短波方面的跃迁几率却很大, 所以二聚物的吸收谱实际上只有

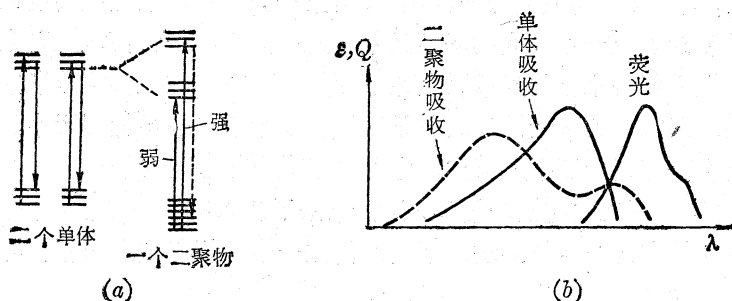


图 5

(a) 单体分子和二聚物的能级; (b) 单体分子和二聚物的吸收谱

短波方面的跃迁,这对二聚物的荧光谱产生严重的影响。由于二聚物中处在能量较高激发态上的电子以无辐射跃迁的方式回到该激发态的最低能级,因为从这能级到基态的跃迁几率非常小,所以二聚物的电子可在很长的时间内停留在激发态(即是二聚物激发态的寿命很长),并以极其缓慢的速率发射荧光。由于寿命长,这些二聚物容易受到猝灭,在激光器中,这些二聚物一方面将吸收泵光,另一方面亦吸收单体染料分子受激辐射的光能。所以,在染料激光器中,染料分子的二聚物是损耗泵浦功率的重要因素,因此必须设法抑制二聚物的产生。通常采用的措施是使用低极性的溶剂,如乙醇、三氯甲烷,以减少二聚物的形成。另一种方法是在染料的水溶液中加入抑制剂,使溶液中形成只含有一个染料分子的微胞,这样就能避免二聚物的产生,这种方法在连续波染料激光器中尤为重要。

另一种降低荧光效率,甚至足以猝灭激光的来源是染料分子的重态。有机染料分子受到泵浦光源的照射后,其中的电子被激发到能量较高的激发态 S_1 ,处在激发单态 S_1 的电子可以无辐射地跃迁到基态 G 。但通常的刚性的平面型染料分子,这种无辐射跃迁的几率很小,荧光效率很大。但是还存在另一种无辐射跃迁过程,即从单体 S_1 到三重态 T_1 之间发生的系际交叉跃迁。并且这种三重态 T_1 的寿命和二聚物激发态的寿命类似,亦很长,约 10^{-3} 秒的数量级。在泵浦过程中,染料分子将积聚在三重态上,这些三重态上的分子又能够吸收从 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁发射的激光,同时三重态的长期存在又相对减少了基态布居数,从而减少了从基态跃迁到激发单态的速率。由此可见,三重态的存在严重地降低荧光效率,严重时足以猝灭荧光,对于激光器的振荡极为不利。所以好的染料激光器必须减少这种不利因素。一种简易而又可行的办法是引入某种猝灭分子,氧分子是一种常用的猝灭分子,这种分子具有较大的轨道磁矩,它和染料分子之间的自旋轨道耦合很强,可以消除 $T_1 \rightarrow G$ 的自旋禁戒,增加 $T_1 \rightarrow G$ 跃迁的几率。通常最简便的方法是充入适量的氧,增加有机分子从三重态到基态的跃迁几率,以减少三重态吸收损耗,同时又增加了基态的布居数,最终能提高输出功率。在有机染料溶液中充以适量的氧,确能提高输出功率,但是必须指出当氧含量超过一定的限度后,输出功率的增加却变慢了。这是由于氧分子在增加从三重态 T_1 至基态 G 的跃迁几率而猝灭三重态的同时,也同样增加从激发单态 S_1 至三重态 T_1 的跃迁几率而猝灭荧光的缘故。

三、泵浦方式

我们已经知道,在染料激光器中,由于有机染料分子的自发辐射的跃迁几率很大,因此利用染料溶液的荧光,即使在染料浓度低的情况下,由第一激发态的最低振转能级到基态的某些较高振转能级间的跃迁就能产生很大的增益系数。这是问题的一方面,然而,在这种染料活性媒质系统中,复杂性主要是来自位于单激发态下面的三重态。在大多数分子中,由第一激发单态至最低三重态的系际交叉跃迁几率大得足以把荧光量子产额降低到远小于1的数值。这种交叉跃迁过程具有两方面的恶果:首先,它降低了激发单态的布居数,因而减小了增益系数;其次,由于增加了最低三重态的布居数,因而增强了三重态间的吸收损耗。由此可见,三重态对染料的受激发射有着一定的影响。下面我们进一步分析三重态的存在与泵浦速率的关系。

假设有一泵浦,它缓慢地上升到光流密度 P (量子/秒厘米²),在到达稳定态时,活性媒质从基态吸收光跃迁到激发单态再交叉跃迁到三重态的速率等于三重态弛豫回基态的速率

$$P\sigma n_0\phi_T = \frac{n_T}{\tau_T} \quad (1)$$

其中 σ (厘米²) 是分子总吸收截面, ϕ_T 是形成三重态的量子产额, τ_T (秒) 是三重态寿命, n_T 和 n_0 分别是三重态和基态的布居数 (单位为粒子数/厘米³), 在忽略激发单态的布居数时, $n = n_0 + n_T$ 就是染料分子的浓度。因此, 由上式得到三重态布居数因子为

$$\frac{n_T}{n} = \frac{P\sigma\phi_T\tau_T}{1 + P\sigma\phi_T\tau_T} \quad (2)$$

现以染料的一些典型数值为例分析上式: 在 $\sigma = 10^{-16}$ 厘米², $\phi_T = 0.1$ (对应于 90% 的荧光量子产额), $\tau_T = 10^{-4}$ 秒时, 要保持一半的分子处在三重态所需的泵浦功率 $P_{\frac{1}{2}} = 10^{21}$ 量子/秒·厘米², 在可见光区这相当于 $\frac{1}{2}$ 千瓦/厘米² 的功率, 这个数值小于通常染料激光器的阈值。如 (2) 式所示, 三重态布居数因子随泵浦功率增加而增加。由 (2) 式和这个数值例子说明, 对于通常的染料激光器, 当泵浦功率达到阈值时, 将有一半以上的分子处在有害的三重态上。

三重态布居数的增加一方面使激发单态的布居数减少, 另一方面还增加了三重态间的吸收系数, 使得激光器的损耗增加, 增益减少, 其结果将导致受激发射被三重态所猝灭。

由此可见, 缓慢上升的泵浦不大可能产生受激发射。

反之, 如果泵浦功率上升得如此之快, 在远小于 S_1 到 T_1 的弛豫时间内到达阈值, 那末, 由于还没有充分的时间发生交叉跃迁, 因而三重态的布居数就小得可以略而不计。通常 $\kappa_{ST} = 10^7$ 秒⁻¹, 因此只要光泵功率从零到达阈值所需的上升时间 t_r 远小于 100 毫微秒就可以近似认为三重态不存在。这个要求是不难达到的, 通常用巨脉冲激光器作为光泵时, 其上升时间为 5~20 毫微秒。对于这种脉冲泵浦染料激光器系统。在一级近似下, 可以忽略所有的三重态效应。

从上面的分析可以知道以脉冲激光作为激励源时, 可以忽略三重态的作用。但是, 对于缓慢上升的闪光灯泵浦以及连续运转情形, 必须计及三重态的作用。下面仅就连续运转情形讨论三重态的作用。

连续波激光器和脉冲激光器的主要差别在于 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系际交叉跃迁过程。虽然, 对于好的激光器染料, 系际交叉跃迁过程的几率相对地是很小的, 仅使得百分之几的激发分子产生这种跃迁。但是, 一旦到达 T_1 后, 因为 $T_1 \rightarrow S_1$ 的跃迁是被禁戒的, 因此, 分子就在相当长的时间内停留在三重态 T_1 。分子在三重态 T_1 上的寿命有赖于染料分子的环境, 可以在 10^{-3} 到 10^{-7} 秒的范围内变化。

由于三重态的存在, 使得激光器的能量转换效率降低。如图 6 所示, 脉冲半宽度增加, 激光器的效率随之降低, 所以要实现连续波发射, 必须减少三重态布居数。一种办法是在染料中添加三重态猝灭剂用来增加从三重态到基态的交叉跃迁几率 κ_{TG} 。最早知道的一种猝灭剂是氧, 然而必须指出, 氧分子在猝灭三重态的同时也具有猝灭荧光的作用。所以, 氧分子是否对于染料激光器的运转有所裨益, 取决于它猝灭三重态与猝灭荧光的相对重要性。图 7 所示为长脉冲若丹明激光器的输出随着与染料溶液接

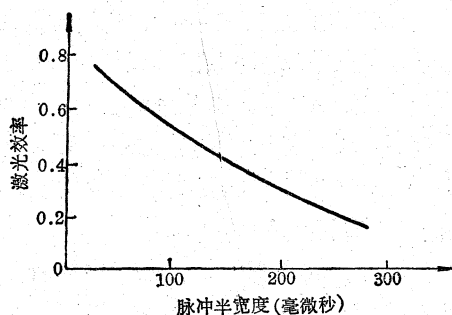


图 6 染料激光器的效率随泵浦脉冲宽度的变化(冲能量恒定)

触的大气中氧的分压变化的关系。起初,输出随氧的含量增加而急剧增加,在氧分压达 20% 之后,输出的增加变慢,这是由于氧分子在猝灭三重态的同时,也同样猝灭荧光的缘故。现在我们给予定量的讨论:假如激光输出正比于 n_1/n_T , n_1 是 S_1 态的布居数(单位是粒子数/厘米³),在浓度为 $[O_2]$ 时,三重态的产生率等于 $n_1(\kappa_{ST} + \kappa_{QS}[O_2])$, κ_{ST} 是电子从单激发态到三重态的跃迁几率, κ_{QS} 是单态的猝灭常数,而消激率等于 $n_T(\kappa_{TG} + \kappa_{QT}[O_2])$, κ_{TG} 是电子从三重态到基态的跃迁几率, κ_{QT} 是三重态的猝灭常数。当输出稳定时,两者应该相等:

$$n_1(\kappa_{ST} + \kappa_{QS}[O_2]) = n_T(\kappa_{TG} + \kappa_{QT}[O_2])$$

由此得到

$$\frac{n_1}{n_T} = \frac{\kappa_{TG} + \kappa_{QT}[O_2]}{\kappa_{ST} + \kappa_{QS}[O_2]} \quad (3)$$

取 $\kappa_{ST} = 2 \times 10^7$ 秒⁻¹, $\kappa_{QS} = 3 \times 10^{10}$ 秒⁻¹ 升克分子⁻¹, $\kappa_{QT} = 33 \times 10^9$ 秒⁻¹ 升克分子⁻¹。对于 $\kappa_{TG} = 5 \times 10^5$ 秒⁻¹ 的情形,上式在图 7 中用实线画出,它与实验结果符合一致。鉴于氧这种猝灭剂,不但

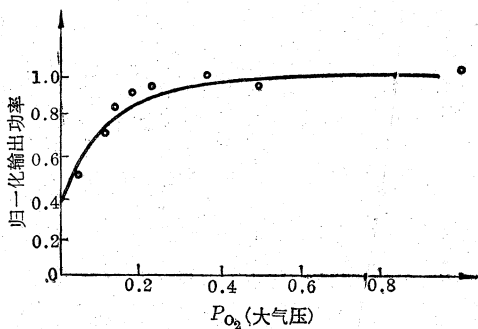
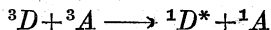


图 7 归一化激光器输出功率与氧分压的关系

猝灭三重态,同时也猝灭荧光。因此有人采用能量转移方式来猝灭三重态,把某种添加剂加入染料溶液中,这种添加剂的三重态低于染料的三重态,可以作为受主而接受染料三重态的激发能,从而起到猝灭染料三重态的作用。有人用 N-氨基类嘧啶, 1, 3-环辛二烯和 NO_2^- 离子作为添加剂。这种能量转移过程可能是



其中 1A 、 3A 分别代表添加剂分子的单态和三重态, 1D 、 3D 分别代表染料分子的单态和三重态。也可能是:



其中 ${}^1D^*$ 代表染料分子的激发单态。

染料分子在三重态的布居数多了,会使激光猝灭,但是,即使布居数非常少, $n_T \ll n$ 时,也可能被猝灭。这是因为 $T_1 \rightarrow T_2$ 或 $T_1 \rightarrow T_n$ 的跃迁,自旋不变,是允许的跃迁,因此如图 8 所示,这些跃迁过程和 $S_1 \rightarrow S_0$ 荧光重迭,因此引起光学损耗,当三重态吸收大的时候,也足以猝灭激光。图中的分子吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 定义如下

$$I(\lambda, d) = I(\lambda, 0) \exp[-n\sigma(\lambda)] \quad (4)$$

这里 $I(\lambda, 0)$ 是入射到厚度为 d 、吸收分子浓度为 n (分子/厘米³) 的样品上的光束强度, $I(\lambda, d)$ 是透射光束的强度。

图 8 示出若丹明 6G 在水中各种不同过程的吸收截面。 $\sigma_s(\lambda)$ 表示 $G \rightarrow S_1$ (即 $S_0 \rightarrow S_1$) 的吸收截面。 $E(\lambda)$ 代表 $S_1 \rightarrow G$ (即 $S_1 \rightarrow S_0$) 自发荧光光谱,而 $\sigma_{em}(\lambda)$ 是从 $E(\lambda)$ 导出的受激发射截面, $\sigma_T(\lambda)$ 是 $T_1 \rightarrow T_n$ 的吸收截面。

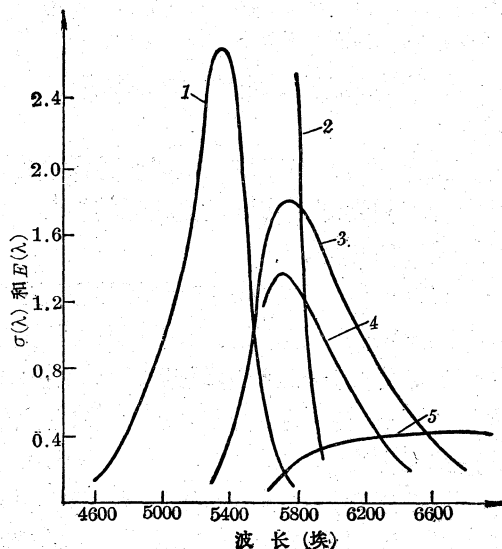


图 8 截面和波长的关系(若丹明 6G 的浓度均为 10^{-4} 克分子, $\sigma_T(\lambda)$ 用乙醇溶液,其它均用水溶液)

曲线 1— $\sigma_s(\lambda) \times 10^{16}$ 厘米²; 曲线 2— $\sigma_s(\lambda) \times 10^{18}$ 厘米²; 曲线 3— $\sigma_{em}(\lambda) \times 10^{16}$ 厘米²; 曲线 4— $E(\lambda) \times 10^{-5}$ 厘米⁻¹; 曲线 5— $\sigma_i(\lambda) \times 10^{16}$ 厘米²

(下转第 15 页)

瘤、皮肤癌、牛皮癣、寻常疣、各种痣以及各种痒症等 35 种病, 570 例病人。对几种比较重要的病种的随访结果见表 3。

病例介绍 病例一、潘××, 男, 54 岁, 患下唇鳞状上皮细胞癌已数年, 由上海市郊区某医院转来市第九人民医院, 口腔外科应用 CO₂ 激光刀将上唇作“V”字形全层切除手术, 切口 3×3 厘米, 手术时间 24 分钟, 刀口出血极微, 术后作病理检查, 证明病灶区已全部切除, 随访半年, 未见复发。

病例二、张××, 女, 63 岁, 患右颞侧基底细胞癌已数年, 病灶区已溃烂, 面积 4×6 厘米², 外地某医院认为已无法手术, 不予治疗, 后转上海市第一人民医院, 一院医生带患者来作 CO₂ 激光气化手术, 术后创面为 5×7 厘米², 为促进创面愈合, 采用激光扩束照射治疗, 每周二次, 三周后创面愈合, 病员满意而归。

病例三、张××, 男, 61 岁, 工人, 患小腿溃疡已十四年, 行走困难, 长期药物治疗未见效, 后由长宁区中心医院转诊来作 CO₂ 激光扩束照射治疗, 共 15 次, 溃疡愈合, 已回厂抓革命, 促生产。

* * ~~~~~ * *

(上接第 42 页)

三重态的布居数 n_T 因系际交叉跃迁而增加, 随弛豫而减少。描写 n_T 变化的速率方程为:

$$\frac{dn_T}{dt} = n_{1c}\kappa_{ST} - \frac{n_T}{\tau_T} \quad (5)$$

其中 n_{1c} 是阈值时激发单态 S_1 的布居数, 即在染料活性媒质的增益足以和所有内损耗相平衡时所要求的 S_1 态的布居数。假设初始时刻 $t=0$ 已经到达临界反转, $\tau_T \rightarrow \infty$, 那末由上式得到

$$n_T(t) = n_{1c}\kappa_{ST}t \quad (6)$$

当内禀增益抵消了由于三重态造成的损失时, 则

$$n_{1c}\sigma_{em}(\lambda) = n_T\sigma_T(\lambda) \quad (7)$$

从图 8 看到, 在 $\sigma_{em}(\lambda)$ 的峰值附近 $\sigma_T(\lambda) \approx \frac{1}{10}\sigma_{em}(\lambda)$, 所以当 $n_T \approx 10n_{1c}$ 时, 净增益趋于零。

从(6)式得出从开始到净增益接近于零所需的时间为

$$t_{\max} \approx 10/\kappa_{ST}$$

κ_{ST} 的数值可以从荧光量子效率 ϕ 以及 τ 作出估计

$$\kappa_{ST} = \frac{1-\phi}{\tau} \quad (8)$$

对于 $\tau = 6 \times 10^{-9}$ 秒, $\phi = 0.91$ 时, $\kappa_{ST} = 1.6 \times 10^7$ 秒, 此时 $t_{\max} \approx 6 \times 10^{-7}$ 秒。

由此可见, 要实现染料激光器的连续波运转, 必须对三重态布居数加以严格的限制, 通过控制 κ_{ST} 或 τ_T 而予以实现。

在稳定态时 $dn_T/dt = 0$, 由(5)式得到三重态布居数的平衡值

$$n_T = n_{1c}\kappa_{ST}\tau_T \quad (9)$$

由上式和(7)式得到

$$n_T/n_{1c} = \sigma_{em}/\sigma_T = \kappa_{ST} \cdot \tau_T$$

由图 8 的数据, 得到

$$\kappa_{ST}\tau_T \approx 10。$$

由此得出结论, 如果能够保证 $\kappa_{ST}\tau < 10$, 那么就能实现连续波运转。这个要求可以通过掺杂化学添加剂或者采用染料快速通过激活区等方法而实现。