

# 放电泵浦染料蒸气三重态 $T_1$ 的研究\*

王联治

曾传相

邱明新

(中国科学院物理研究所) (四川大学物理系) (上海市激光技术研究所)

## 提 要

本文对放电泵浦染料蒸气三重态  $T_1$  的影响和加入辅助气体与染料分子碰撞产生  $T_1 \rightarrow S_1$  再抽运(共振转移)进行了计算和讨论。

放电激励染料蒸气激光器中的染料分子是被具有麦克斯韦能量分布的电子碰撞激发的, 抽运机理与光激励是不同的。由于放电时三重态  $T_1$  的直接碰撞激发截面较大, 三重态积累造成的吸收损耗更为突出, 成为影响获得激光作用的重要因素之一。因此探索三重态  $T_1$  上积累粒子的过程和  $T_1 \rightarrow S_1$  抽运的途径, 是研制放电激励染料蒸气激光器的一个重要方面, 我们在此试做一些初步的讨论。

## 一、三重态 $T_1$ 的影响

在放电泵浦染料蒸气时, 设电子速度为  $v_e$ , 电子密度是  $v_e$  的函数  $n(v_e)$ , 这时染料分子各能级的粒子数可用速率方程描述:

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{01}} - n_1 / \tau_1 - n_1 \sigma_{em} I_e - n_1 K_{ST} \quad (1)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{0T}} + n_1 K_{ST} - n_T / \tau_T - n_T \sigma_{Te} \quad (2)$$

其中  $n_1$ 、 $n_T$ 、 $n_0$  分别是单态  $S_1$ 、三重态  $T_1$ 、单态  $S_0$  的粒子数,  $\sigma_{01}$  是电子碰撞激励染料分子从  $S_0 \rightarrow S_1$  的激发截面,  $\sigma_{0T}$  是  $S_0 \rightarrow T_1$  的激发截面,  $\sigma_{em}$  是  $S_1$  的受激发射截面,  $K_{ST}$  是  $S_1 \rightarrow T_1$  的系际交叉速率,  $\tau_1$  是单态  $S_1$  的自

发辐射寿命,  $\tau_T$  是  $T_1$  的寿命。

考虑阈值建立前的情况  $I_e = 0$ , 方程(1)、(2)可简化为

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{01}} - n_1 (\tau_1^{-1} + K_{ST}) \quad (3)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = n_1 K_{ST} + n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{0T}} \quad (4)$$

由(3)式积分

$$n_1 = \frac{n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{01}} \tau_1}{(1 + K_{ST} \tau_1)} [1 - e^{-t(\tau_1^{-1} + K_{ST})}] \quad (5)$$

将  $n_1$  代入(4)积分

$$n_T = B K_{ST} t - \frac{B K_{ST}}{(\tau_1^{-1} + K_{ST})} [1 - e^{-t(\tau_1^{-1} + K_{ST})}] + n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{0T}} t \quad (6)$$

其中  $B = n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{01}} / (\tau_1^{-1} + K_{ST})$

为了突出  $\sigma_{0T}$  与  $\sigma_{01}$  对  $n_T$  和  $n_1$  的影响, 设  $K_{ST} \approx 0$ , 从(5)、(6)两式得

$$\frac{n_T}{n_1} = \frac{\sigma_{0T} \overline{v_e}}{\sigma_{01} \overline{v_e}} \frac{t}{\tau_1 (1 - e^{-t/\tau_1})} \quad (7)$$

这里  $\sigma_{0T}$  与  $\sigma_{01}$  是随碰撞电子的能量而变化的, 电子是具有麦克斯韦能量分布的, 所以  $\sigma_{0T}$  与  $\sigma_{01}$  的值是电子能量的函数, 如图1所示。对于  $S_0 \rightarrow S_1$  的允许跃迁用曲线(1)表示,  $S_0 \rightarrow T_1$  的禁戒跃迁用曲线(2)表示, 可以看出当电子能量在阈值  $\epsilon_j$  上面附近时,  $\sigma_{0T}$

\* 收稿日期: 1978年3月3日。

甚至可能比  $\sigma_{01}$  还大,但在  $2\varepsilon_j$  时  $\sigma_{0T}$  很快变为零,而在  $2\varepsilon_j$  时  $\sigma_{01}$  达到一个很宽的峰值,然后缓慢地变小。

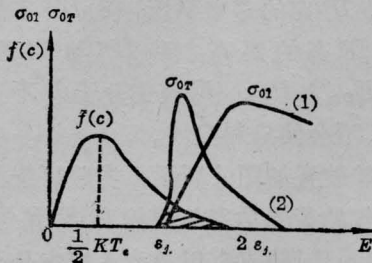


图1 麦克斯韦能量分布激发  $f(c)$  是电子按能量分布密度,  $\sigma_{01}$  与  $\sigma_{0T}$  是激发截面

为了获得小的  $N_T/N_1$  值,必须选择适当的电子温度即  $E/P$  值使  $\sigma_{0T} \ll \sigma_{01}$ , 但过高的电子温度又将加快染料分子分解和技术上产生困难。而采用  $T_1 \rightarrow S_1$  的再抽运方法,是解决三重态积累的另一条途径。

## 二、三重态 $T_1$ 到单态 $S_1$ 的再抽运

对于  $T_1 \rightarrow S_1$  的再抽运已有过一般性讨论。这里具体讨论快速放电激发染料蒸气时,加进作为施主分子的辅助气体,当电子激发辅助气体与染料分子时,辅助气体  $D^{**}$  去碰撞染料分子  $A^*(T_1)$ , 产生共振能量转移,实现  $T_1 \rightarrow S_1$  再抽运。如果辅助气体  $D^{**}$  按图2所示,与染料分子  $A^*(T_1)$  碰撞后,自旋改变为1 (染料分子  $A^*(T_1) \rightarrow A^*(S_1)$  自旋改变为1。), 这类碰撞截面可以很大,实现共振转移<sup>[1]</sup>。

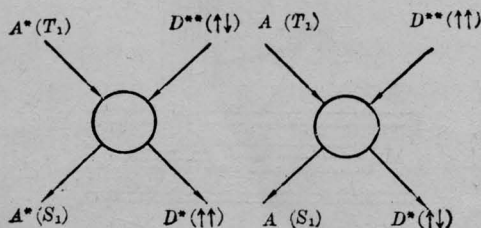


图2 辅助气体  $D^{**}$  与染料分子  $A^*(T_1)$  的碰撞

正如图3所示,这时速率方程可写为

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{01}} - n_1 / \tau_1 - n_1 \sigma_{em} I_e - n_1 K_{ST} + n_T K_{TS} \quad (8)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{0T}} + n_1 K_{ST} - n_T / \tau_T - n_T \sigma_{Te} I_e - n_T K_{TS} \quad (9)$$

$$K_{TS} = N_2 \sigma_{DA} v \quad (10)$$

其中  $K_{TS}$  是染料分子与辅助气体碰撞从  $T_1 \rightarrow S_1$  的共振转移抽运速率,  $\sigma_{DA}$  是碰撞截面,  $v$  是两种气体的相对运动速度。

考虑稳态情况

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_T}{dt} = 0$$

设  $n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{01}} = C_1$ ,  $n_0 n_e \overline{v_e \sigma_{0T}} = C_T$ , 从(8)(9)可得

$$C_1 - n_1 (\tau_1^{-1} + K_{ST} + I_e \sigma_{em}) + n_T K_{TS} = 0 \quad (10)$$

$$C_T + n_1 K_{ST} - n_T (\tau_T^{-1} + K_{TS} + I_e \sigma_{Te}) = 0 \quad (11)$$

并令

$$\alpha = \tau_1^{-1} + K_{ST} + I_e \sigma_{em},$$

$$\beta = \tau_1^{-1} + K_{TS} + I_e \sigma_{Te}$$

将(10)  $\times K_{ST}$ , (11)  $\times \alpha$  相加得

$$n_T = \frac{C_1 K_{ST} + C_T \alpha}{\alpha \left[ (\tau_T^{-1} + I_e \sigma_{Te}) + \left(1 - \frac{K_{ST}}{\alpha}\right) K_{TS} \right]} \quad (12)$$

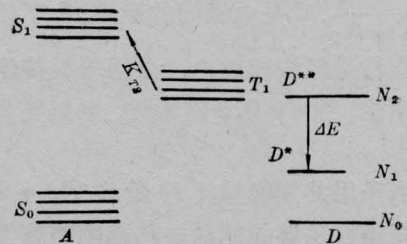
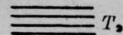


图3 辅助气体  $D^{**}$  与染料分子  $A^*(T_1)$  碰撞产生  $T_1 \rightarrow S_1$  再抽运

因为  $K_{ST}/\alpha \ll 1$ , 由 (12) 可知, 当  $K_{TS} = \tau_T^{-1} + I_e \sigma_{Te}$  时  $n_T$  减半, 共振转移就不可忽略了。其物理意义是明显的, 当

$$K_{TS} = m(\tau_T^{-1} + I_e \sigma_{Te})$$

时, 则  $n_T$  减小  $\frac{1}{m+1}$  倍。在理想情况下不考虑其它损耗, 染料发生激光作用的临界反转条件是  $n_{1c} \sigma_{em}(\lambda) = n_T \sigma_T(\lambda)$ , 对于一定激光波长,  $\sigma_{em}(\lambda)$  和  $\sigma_T(\lambda)$  是一定的。如果  $n_T$  减小  $\frac{1}{m+1}$  倍,  $n_{1c}$  也减小  $\frac{1}{m+1}$  倍, 即产生激光阈值降低  $\frac{1}{m+1}$  倍。正如 (7) 式表明的, 放电激励染料蒸气时, 电子直接碰撞激发到三重态  $T_1$  的截面很大, 既是放电速度很快, 如  $t = \tau_1$  时, 三重态  $T_1$  上也会产生很多粒子, 导致严重的损耗, 达不到产生激光的阈值条件。如果加入辅助气体, 正如 (12) 式表明的, 辅助气体选择得适当, 实现  $T_1 \rightarrow S_1$  的共振转移激发, 情况就能改变。当然如果采用共振转移方法使  $S_0 \rightarrow S_1$  激发大大超过  $S_0 \rightarrow T_1$  的激发, 也是可行的, 我们在此不详细讨论它。

### 三、实验上的一些考虑

从 (7) 式可知,  $\frac{n_T}{n_1}$  是正比于  $\frac{\overline{\sigma_{0T} v_e}}{\overline{\sigma_{01} v_e}}$  的, 要使  $\overline{\sigma_{0T} v_e} \ll \overline{\sigma_{01} v_e}$ , 必须选择足够大的电子温度, 例如 POPOP 蒸气,  $\varepsilon_j = e \tilde{\lambda} V_j / d = 3.6$  电子伏, 为了使  $\overline{\sigma_{0T} v_e}$  足够小, 选择  $E_e$  三倍于此值, 即  $E_e = \frac{e \tilde{\lambda} V_{opt}}{d} = 10$  电子伏, 其中  $\tilde{\lambda} = \frac{1}{\sum \sigma_j N_j}$ ,  $d$  是电极间的距离, 为了使放电以毫微秒量级快速放电, 采用平板传输平板电容储能, 当  $d = 0.5$  厘米时, 电压要 2.8 千伏。

当采用共振能量转移激发  $T_1 \rightarrow S_1$  时, 为了获得有足够的能量转移速率和较大的转换效率, 可以按下述原则选择辅助气体。(1) 加入的辅助气体是作为施主分子, 要求与作

为受主分子的染料蒸气能级匹配, 如图 3 所示, 即  $D^{**} - D^* = \Delta E_D$ ,  $A^*(T_1) - A^*(S_1) = \Delta E_A$  和  $\Delta E_D - \Delta E_A \ll KT$ ; (2)  $D^{**}$  态的寿命要长,  $D^*$  态的寿命要短; (3)  $D^{**}$  态的激发截面比  $D^*$  态的要高; (4)  $D^{**}$  与  $D^*$  的能量  $E_{D^{**}} - E_{D^*} \gg E_{D^*}$ , (5) 施主分子  $D$  不猝灭染料荧光, 不会使染料变质。

实验装置如图 4 所示, 实验可按测量纯染料蒸气的荧光功率与增益和  $E/P$  值的关系, 找出最佳增益值, 以及充入施主分子测量荧光功率与增益和  $E/P$  值的关系, 找出最佳增益值。并由此筛选出适合放电泵浦染料蒸气激光的染料。测量的荧光功率用 (13) 式近似计算出增益<sup>[2]</sup>:

$$\alpha = 3.8 \times 10^{-21} \frac{\varepsilon I \tau_1}{V h \nu} \quad (13)$$

其中  $\alpha$  为每厘米增益,  $\varepsilon$  为克分子消光系数,  $I$  为总的荧光强度 (单位为瓦),  $\tau_1$  为  $S_1 \rightarrow S_0$  的自发辐射寿命,  $V$  为放电体积 (单位为 [厘米]<sup>3</sup>),  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为  $S_1 \rightarrow S_0$  跃迁频率。  
(下转第 25 页)

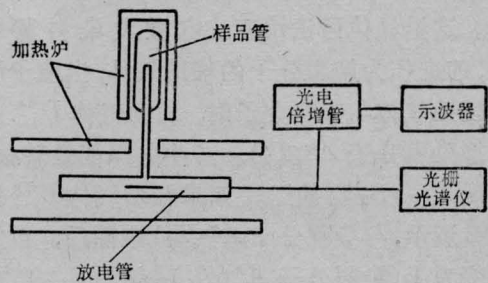


图 4(a) 测量荧光功率与增益

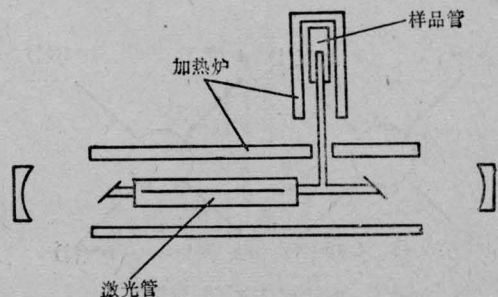


图 4(b) 激光振荡装置



后,在同样充气压强下进行测量,放电电流仍为40安培,输出功率下降为130毫瓦,为原输出功率的57%(见图5曲线2)。此后,取下原布儒斯特窗片,换上新的窗片,输出功率便得到恢复(见图5曲线3),在40安培放电电流下输出为227毫瓦。由此可见,放电过程中的布儒斯特窗片的污染对输出功率有很大影响。关于布儒斯特窗片的污染问题,G. Demars等人作过实验研究<sup>[4]</sup>,输出功率随窗片污染而下降的速率是以分钟来计算的。由于放电过程中电极及放电管的溅射等原因使窗片上形成一层薄的吸收膜,它只要吸收光功率的很小一部分便可引起窗片的热畸变,使激光功率显著下降。在我们的实验中,关于布儒斯特窗片的污染源,初步分析是:(1)为了焊接工艺上的方便,阳极与阴极外壳采用了无氧铜材料,已知道铜的溅射阈值能量较低,约为50~70电子伏<sup>[5]</sup>,放电过程中将会有铜的溅射发生。(2)钨钨阴极的溅射。(3)由于在工艺过程中未找到适当熔点的焊料,以致水冷系统采用了锡焊,因而焙烘除气温度较低(200°C以下),在放电过程中将会有杂质、杂气释放到工作气体中。这样不仅成为窗片污染的原因,而且也会影响激活介

质的粒子数反转。因此为了提高输出功率并减缓输出功率的下降,在激光器制作中必须选择适当材料,改革工艺,实现400°C以上的整体焙烘。同时采取其他相应措施(诸如窗口远离放电区、射频放电、辅助电极辉光放电等),以尽量避免窗片污染。

用反射率为90%的输出镜,对几种不同充气压强下的输出功率进行了测量比较,结果示于图6,其中以0.64托的输出功率较大,0.46托的结果较差。一般充气压强均选在0.7托左右为宜。

图7给出了在0.64托气压下几种输出耦合的实验结果的比较。其中以10%的耦合输出具有较高的输出功率。

### 参 考 文 献

- [1] K. G. Hernqvist, J. R. Fendley, Jr.; *IEEE J., Quantum Electron.*, 1967, **QE-3**, No. 2, 66.
- [2] J. C. L. Cornish, A. Vaitlaud; *Scientific Instrument*, 1973, **6**, No. 9, 880~883.
- [3] *Radio and Electron.*, 1970, **39**, No. 2, 97~103.
- [4] G. Demars, M. Seiden et al.; *IEEE J., Quantum Electron.*, 1968, **QE-4**, No. 10, 631~637.
- [5] G. K. Wehner; *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 633~634.

(上接第28页)

图4(b)是染料蒸气激光器实验装置,当测得总增益大于总的损耗时,装上反射镜形成激光腔,可做激光振荡实验。图4中省去了储能平板电容器和辅助气体存储装置。

我们只讨论了放电泵浦染料蒸气激光器,实际上与用电子束泵浦原理上是类似的,它们正处在原理性实验阶段,采用什么途径获得激光振荡是研制高效率大功率染料调频

激光器的重要一步。我们的讨论只是其中的一种途径。

### 参 考 文 献

- [1] C. S. Willett.; "Introduction to gas lasers: Population inversion mechanisms." (1974, new york).
- [2] P. W. Smith et al., *IEEE J., Quantum Electron.*, 1976, **QE-2**, No. 9, 539.