

若丹明 B 在丙三醇:水的混合溶剂 中的激光振荡

和 春

(四川大学物理系)

提 要

根据若丹明 B 分别在无水乙醇、丙三醇和水中的发光资料分析,预期用丙三醇:水的混合液作为该染料的溶剂,可能比通常所用的无水乙醇作其溶剂更好。在普通直管氙灯泵浦的有机染料溶液激光器中,实验结果证实了这一点。

一、问题的提出及其分析

激光染料溶液的发光特性,取决于有机染料的物理、化学性质,溶剂及其他杂质,以及外部条件如泵浦情况、谐振腔特性等方面因素。在染料及外部条件一定时,寻求其优良的溶剂及其他杂质,就成为改进激光染料溶液特性的首要因素。与掺杂的固体激光材料相比,能较为简便地和灵活多样地改变激光染料的溶剂,从而有利于相应扩大实验的范围。

我们知道,溶剂是激光染料溶液的基质,由于它决定于发光中心——染料分子的环境状况,故它必然对染料的吸收和发射光谱的位置与结构,以及对荧光寿命、量子效率、弛豫性质有显著影响。同时,它与染料分子发光的温度猝灭、浓度猝灭、杂质猝灭等也密切相关^[1]。因此,全面地考虑到上述因素,选择好溶剂,是研制染料激光器中的一个重要问题。

在我们工作中,用普通直管氙灯泵浦若丹明 B 的无水乙醇溶液时,虽然也能产生较

强的红光,但其效率比在相同装置中的若丹明 6G 的无水乙醇溶液低很多,而且热稳定性也很差。分析表明,产生这种状况同下列因素有关:首先,若丹明 B 在无水乙醇中的荧光量子效率较低,在 25°C 时一般处于 40~60% 的范围内,依溶液是酸性还是碱性而异^[2]。而且它同温度密切相关,当温度升高到无水乙醇的沸点时,量子效率下降到百分之几^[2,3]。其次,无水乙醇的比热小,温升易引起折射率及体积的变化,因此,有必要寻求使若丹明 B 有更高荧光量子效率、有好的热稳定性的溶剂。

我们查阅了一些有关若丹明 B 在无水乙醇、丙三醇、水等溶剂中的发光资料,综合为表 1 所示。有关资料虽然不很全面和准确,但可提供定性的参考。

从表 1 可看出,每种溶剂各有其优缺点。其中,若丹明 B 在粘滞性溶剂丙三醇中的发光性质是比较好的。首先它具有接近 100% 的荧光量子效率^[3],远比在无水乙醇中高。由于染料发光的温度猝灭情况一般取决于溶剂,特别是其粘滞性,故若丹明 B 在丙三醇

收稿日期:1978年4月17日。

表 1 若丹明 B 在几种溶剂中的性能

溶 剂	无 水 乙 醇	丙 三 醇	水	参考文献
荧光量子效率(%) (25°C)	40~60	~100	~25	[2][3][7]
荧光寿命 (秒)	$\sim 1.6 \times 10^{-9}$	$\sim 4.3 \times 10^{-9}$	$\sim 0.94 \times 10^{-9}$	[6][7]
荧光量子效率与温度的关系	随温升而下降快	随温升而下降但比无水乙醇慢		[4]
光吸收绝对值与温度的关系		不变		[5]
粘滞系数 (10^{-2} 泊) (20°C)	1.716	493.7	1.793	[8]
比热 (卡/克) (20°C)	0.58	0.58	1	[8]
导热系数 (千焦耳/米·秒·度)	18.2×10^{-5}	29.0×10^{-5}	58.7×10^{-5}	[8]
膨胀系数	0.00110	0.00050	0.000208	[8]
热光系数 $ dn $ *	22.7×10^{-5}		2.16×10^{-5}	[10]

* 按照文献[10], 热光系数 $|dn| \sim \frac{1}{\rho C} \left(\frac{dn}{dT} \right)$, 这里 ρ 为溶剂的密度, C 为比热, $\frac{dn}{dT}$ 为折射率的温度变化率

中由温升所引起的荧光产额的降低, 比在无水乙醇中慢得多^[4]。荧光寿命也比在无水乙醇中增长一倍以上^[6]。当温度从 18.5°C 升到 161.6°C 时, 吸收谱的带宽和峰值虽然有所改变, 但吸收绝对值却与温度无关^[5]。总之, 从发射和吸收光谱特性、温度猝灭、导热及膨胀系数等方面来看, 用丙三醇作若丹明 B 的溶剂均比用无水乙醇为好。然而, 丙三醇的粘滞系数太大, 也易起气泡, 不便于循环冷却和更新。用水作若丹明 B 的溶剂时, 它的荧光特性较差, 但相对而言它的比热大、导热系数大、膨胀系数小、粘滞性小。因此, 在相同热作用下, 引起的温升及折射率不均匀性较小, 它的热光系数比在无水乙醇中小一个数量级^[10], 故对激光染料溶液的热稳定性很有利。

由上述情况使人联想到, 若将丙三醇和水以适当比例混合, 将其用作若丹明 B 的溶剂, 通过二者取长补短, 有可能兼顾到既有好的荧光特性及热稳定性, 也能循环冷却和更新。从激光振荡的总体效果来看, 可能比单独用无水乙醇、丙三醇、水作溶剂效果会更好些。

二、实验装置及结果

为了验证上述基本想法, 我们在普通直

管氙灯泵浦的染料激光器中作了对比实验。在装置中用两只 MX10-100 型普通直管氙灯串联作泵源, 相对于染料管对称配置, 采用紧耦合聚光结构。为与氙灯匹配及削弱有害的紫外光成分, 染料管由内径为 4 毫米, 外径为 10 毫米的厚壁玻管作成。用耐压 15 千伏、容量为 2 微法的普通高压脉冲电容器储能。

1. 溶剂最佳混合比的决定

为决定丙三醇和水作溶剂时的最佳混合比, 研究了相同若丹明 B 浓度下激光阈值与混合比的关系。为便于与无水乙醇作溶剂时相比较, 实验是在 2×10^{-4} 克分子/升的染料浓度下进行的, 因在本装置的实验条件下, 它是若丹明 B 在无水乙醇中的最佳浓度。用灵敏的光电测量法, 测量激光器起振时的微弱输出, 以近似地确定阈值。

从图 1 的实验结果看出, 在丙三醇: 水 = 1:3 (体积比) 附近时, 激光振荡阈值最低, 即存在一个最佳混合比例。这种情况可定性解释为: 当溶液中丙三醇所占比例太大时, 虽然若丹明 B 的荧光特性较好, 但溶液的粘滞性太大, 注入激光管中后易产生许多不易排除的小气泡, 溶液也很难趋于均匀稳定。这种状况带来很大的非均匀损耗, 造成激光阈值高。反之, 当水的比例太大时, 虽然溶液能作到较好的均匀性及热稳定性, 但若

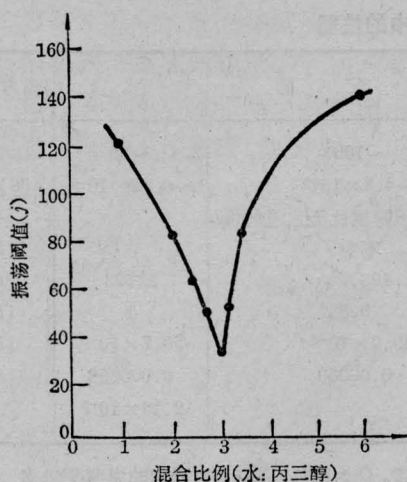


图1 若丹明B染料在丙三醇:水混合溶剂中的振荡阈值随体积混合比例(水:丙三醇)的变化
(染料浓度为 2×10^{-4} 克分子/分)

丹明B的荧光特性必然变坏,它在水中的缔合作用也随之增大,这势必造成激光阈值高。因此,二者间必然存在一个最佳比例问题。

2. 稳定性实验

为了比较若丹明B分别在无水乙醇及在丙三醇:水混合溶液(1:3)中的激光工作稳定性,在同一实验装置中,在不更换管中染料溶液的情况下作实验,所用的染料浓度均为 2×10^{-4} 克分子/升,实验结果如下:

(1) 从激光振荡阈值特性来看,由于染料管中溶液保持静止而未更换,每泵浦一次后必然由热和光化学作用造成阈值上升,甚至使振荡渐趋终止。为了简便而近似地测定阈值,用灵敏的光电测量法测起振时的微弱输出,并直接观察起振时的弱小近场光斑。重复作实验时,每泵浦一次后都相应地提高一些泵浦能量,以使后一次工作能达到阈值或处于阈值附近。由此得到的近似实验结果如表2所示。从中看出,用丙三醇:水=1:3作溶剂,比用无水乙醇作溶剂时,阈值上升得慢得多。

(2) 从激光输出的稳定性来看,若丹明B在丙三醇:水溶液中的激光输出比较平稳。在相同泵浦能量下连续工作十多次变化很小

表 2

溶 剂	若丹明B浓度	泵浦次数 (每秒一次)	阈值变化
无水乙醇	2×10^{-4} 克分子/升	8次	由36焦耳变到100焦耳以上
丙三醇:水 (1:3)	2×10^{-4} 克分子/升	39次	由36焦耳变到80焦耳左右

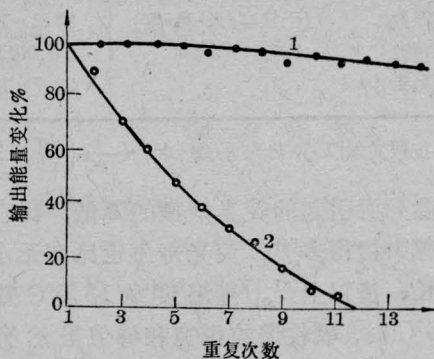


图2 若丹明B在丙三醇:水混合溶液(曲线1)和无水乙醇(曲线2)中的稳定性实验

实验时溶液不更换,染料浓度为 2×10^{-4} 克分子/升,曲线1的重复速率为1次/秒,曲线2的为1次/分(泵能为120焦耳,输出能量为归一化值)

(每秒一次),而相同条件下用无水乙醇作溶剂时连续几次已经不出激光了。即使以每分钟一次重复,激光输出也比前者下降快,如图2所示。

(3) 从光束发散度来看,用无水乙醇作溶剂时,以每秒一次的速率重复几次,就导致光束发散度大大增加,而且光斑很不规整。用丙三醇:水混合液作溶剂时,在相同条件下连续工作几十次,仍不会导致发散度和光斑有多大变化。

上述情况表明,用丙三醇:水混合液作若丹明B的溶剂,比用无水乙醇稳定性好。这主要由热稳定性和光化学稳定性两方面因素决定,从溶液性质的分析来看,热稳定性可能起到主要作用。

3. 激光振荡的效率问题

对两种溶剂作了激光输出的相对比较,实验结果如图3所示。从中可看出,若丹明

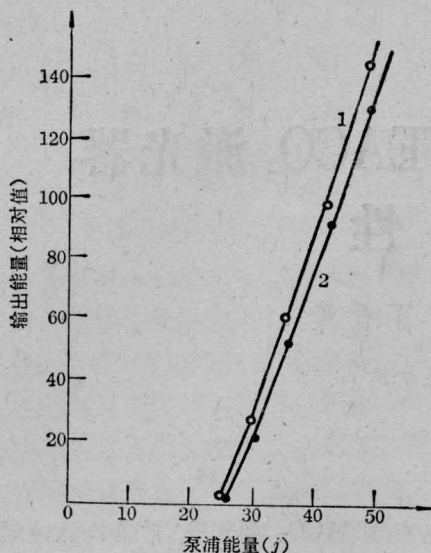


图3 若丹明B在无水乙醇(1)和丙三醇:水(1:3)(2)中的效率曲线。
染料浓度为 2×10^{-4} 克分子/升

B在两种溶剂中产生激光的效率是差不多的。从表1所列的资料来看,只从荧光特性着眼,用丙三醇作溶剂时的激光效率应高于在无水乙醇中的效率。然而,丙三醇粘滞性太大,易产生许多难以排除的气泡,难以流动并很长时间才能趋于均匀和稳定,实验难于进行。丙三醇中掺水后,粘滞性降低,热稳定性强,易作到均匀和稳定,但荧光特性必然比在单纯的丙三醇中差些,从而造成激光效率同无水乙醇中差不多的情况。

还应指出,若丹明B的染料分子在水中易产生缔合,对染料发光特性带来不良影响。在文献[11]中曾加六氟异丙醇于水中,作为若丹明B水溶液在连续工作时的消缔合剂,二者的比例是1:3,类似于我们的情况。在我们所用的混合溶剂中,丙三醇是否也还起着消缔合作用,是不清楚的。前面我们只考虑到若丹明B在丙三醇中的良好荧光特性,如果丙三醇在混合溶剂中没有消缔合作用,则

还可加适当的消缔合剂来改善特性,这是有待进一步研究的问题。

五、结束语

上述分析和实验表明,用适当比例的丙三醇:水混合溶液作若丹明B的溶剂,比用无水乙醇为好。事实表明,从改进溶剂着手来提高染料激光器的性能,是一条灵活多样的、有潜力的简便途径。

还应指出的是,在连续工作的染料激光器中,为避免烧坏染料盒窗片问题,目前常用由喷嘴产生的自由流动的染料膜,即所谓无窗染料“盒”。为了形成均匀和稳定的染料液膜,要求液体有一定的粘滞性^[9]。当粘滞性增加时,喷嘴产生的液膜均匀性及稳定性变好。水和无水乙醇之类液体,不能用简单喷嘴形成稳定均匀的液膜。看来,对若丹明B产生连续激光来讲,丙三醇:水混合液也可能是它的一种好溶剂。因为它既具有较大的粘滞性和热稳定性,又具有较好的荧光特性。

参考文献

- [1] B. J. 辽夫申,“液体和固体的光致发光”,科学出版社,1958年。
- [2] K. H. Drexhage, Dye Lasers, F. P. Schäfer, Ed. Springer-Verlag, 1973, p. 171.
- [3] B. G. Hvth, et al., J. Appl. Phys., **40**, 5145 (1969).
- [4] 同[1], 137页
- [5] 同[1], 238页
- [6] 同[1], 240页
- [7] P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, Wiley, New York, 1949.
- [8] P. K. Runge, et al., IEEE J., Quant. Electr., **QE-8**, 910(1972).
- [10] S. Levtyler, et al., Opt. Commun., **19**, No 1, 197(1976).
- [11] K. H. Drexhage, Laser Focus, **9**(3), 35 (1973).