

五甲川和十一甲川染料的辐射 量子效率和吸收恢复时间

邱佩华 陈述春

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文着重讨论了五甲川和十一甲川染料的光谱性质。通过测定的吸收和荧光光谱,确定了染料的吸收截面 σ 、辐射寿命 τ_r 和荧光量子效率 η 。基于这些参数讨论了染料的锁模特性和激光作用的可能性。

Quantum efficiency and absorption recovery time of pentamethylidyne and undecamethylidyne dyes

Qiu Peihua, Chen Shuchun

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: In this paper we discuss the spectral properties of two organic dyes: pentamethylidyne and undecamethylidyne. The absorption cross-section σ , radiation lifetime τ_r and fluorescence quantum efficiency η are determined from the measured absorption and fluorescence spectra. On the basis of these parameters the mode-locking properties and the laser action of these dyes are discussed.

一、引言

多年来,科学家们在研究有机染料的光谱性质和寻找新染料上做了不少工作。最近 W. Kaiser 和 K. H. Drexhage 在研究红外染料时,找到了光化学稳定、弛豫很快的红外可饱和吸收体^[1],并且把染料激光器的调谐范围向长波扩展到 1.24 微米附近^[2],改变了以往认为比 1 微米更长的波长不可能有稳定适用的激光染料的偏见。

五甲川和十一甲川是我国对钕激光器进行锁模和调 Q 常用的染料。最近,我们测定了这两种染料的红外吸收和荧光光谱,以及它们的可饱和吸收恢复时间^[3](或荧光寿命),并确定了吸收截面和辐射量子效率。为了判断它们的红外激光特性,还测量了在 1.06 微米激光激发下的荧光量子产额,并把它们的发射特性与已经在 1.15 到 1.24 微米波长范围内实现了可调谐同步泵浦激光发射的 No.26^[2] 和 Kodak 9860 染料进行了比

收稿日期:1982年4月23日。

较。

二、染料的吸收和荧光光谱

所研究的五甲川和十一甲川染料，均由上海试剂三厂生产。二种染料的吸收和荧光光谱分别示于图 1(a) 和 (b) 中。这些吸收光谱是用分辨率为 1 毫微米的 Beckman 双光束光谱光度计测量的。

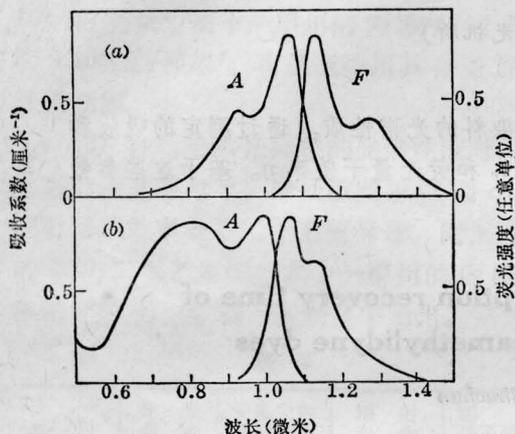


图 1 五甲川(1, 2-二氯乙烷溶液) (a) 和十一甲川(丙酮溶液) (b) 的吸收(A)和荧光(F)光谱

荧光光谱的测试装置如图 2 所示。其中采用了一个普克尔盒调 Q 的钕玻璃激光器作为激发源。激光输出脉宽为 20 毫微秒。用一个光二极管和一个存储示波器监视每个激发脉冲的峰值高度和波形，荧光经过一个红外光栅单色光计用 PbS 测量。测量的结果对激发光强和 PbS 的光谱灵敏度做修正，并以任意单位与吸收光谱画在一起。可见它与吸收光谱形成明显的镜对称。荧光峰值相对于吸收峰的斯托克斯移动，对五甲川和十一甲川分别为 600 埃和 750 埃。整个荧光光谱分布在 1.0~1.4 微米的光谱范围内，有效带宽分别为 1800 埃和 1500 埃。

在荧光实验中调整染料的浓度，使对激光波长有相同的吸收系数，并将荧光峰值强

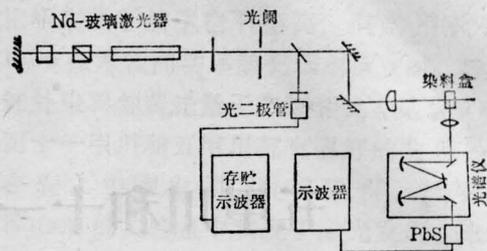


图 2 染料的红外荧光光谱测量装置

度对激发光的入射强度归一化，得到的相对荧光量子产额与峰值波长列在表 1 中。

表 1

染料	溶剂	荧光峰值波长(微米)	相对荧光量子产额
五甲川	1, 2-二氯乙烷	1.120	9
五甲川	丙酮	1.120	5
十一甲川	1, 2-二氯乙烷	1.080	4
十一甲川	丙酮	1.060	60
Kodak 9860	1, 2-二氯乙烷	1.120	10
No. 26	1, 2-二氯乙烷	1.140	9

三、可饱和吸收恢复时间

我们采用泵浦探测光束法^[3]测量染料的吸收恢复时间。泵浦和探测光束是由锁模钕玻璃激光系统产生的微微秒激光脉冲，波长为 1.06 微米，激发脉冲正好把分子激发到 S_1 态最低或较低的振动能级上。在这种情况下，我们可以用简化的二能级系统来讨论这些染料有关光谱弛豫和测量问题。

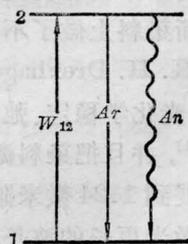


图 3 简化二能级系统

在强光激发下,系统的动力学过程可用如下速率方程描述:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -W_{12}(n_1 - n_2) + n_2(A_r + A_n) \\ \frac{dn_2}{dt} &= W_{12}(n_1 - n_2) - n_2(A_r + A_n) \\ n_1 + n_2 &= n_0 \\ n_1 - n_2 &= \Delta n \end{aligned} \right\} (1)$$

其中过程如图3所示。 W_{12} 为受激跃迁几率, A_r 和 A_n 分别为能级2的辐射跃迁几率和无辐射转移速率。 n_0 为总粒子数密度, n_1 、 n_2 和 Δn 分别表示能级1和能级2的粒子数密度和它们之间的差。由方程组(1)可解出直接影响吸收系数的 $\Delta n(t)$:

$$\Delta n(t) = \frac{n_0(A_r + A_n)}{2W_{12} + A_r + A_n} \times [1 - e^{-(2W_{12} + A_r + A_n)t}], \quad (2)$$

又令 $A = A_r + A_n = \tau_a^{-1}$,显然, τ_a 实际上正是能级2的观测荧光寿命。而 $W_{12} = \sigma I(t) / h\nu$, $I(t)$ 是泵浦激光脉冲的辐射强度。由于 $I(t)$ 的持续时间 t_0 很短,在泵浦脉冲以后, $I(t > t_0) = 0$,从而 $W_{12}(t > t_0) = 0$ 。于是公式(2)简化为:

$$\Delta n(t) = n_0[1 - e^{-t/\tau_a}], \quad (3)$$

这样,吸收系数的瞬时值即为:

$$\alpha(t) = \sigma \Delta n(t) = \sigma n_0[1 - e^{-t/\tau_a}], \quad (4)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时,吸收系数恢复到小信号时的值:

$$\alpha(t \rightarrow \infty) = \sigma n_0 = \alpha_0$$

于是

$$\alpha(t) = \alpha_0[1 - e^{-t/\tau_a}] \quad (5)$$

由(5)式可见,当 $t = \tau_a$ 时,可饱和吸收系数 $\alpha(t)$ 恢复到小信号吸收系数 α_0 的 $(1 - 1/e)$ 。通常定义 τ_a 为吸收恢复时间。

实验上,在泵浦脉冲以后,由适当延迟的探测脉冲的透过率变化来测定 τ_a 。当探测脉冲相对于泵浦脉冲的延迟为 t 时,一束强度为 I_0 的弱探测脉冲通过厚度为 L 的染料盒后强度衰减为 I ,于是透过率为:

$$T(t) = I(t) / I_0(t) = e^{-\alpha_0(1 - e^{-t/\tau_a})L} \quad (6)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时, $T_\infty = e^{-\alpha_0 L}$,代入(6)式得:

$$\frac{T(t)}{T_\infty} = e^{\alpha_0 L e^{-t/\tau_a}}$$

对上式取对数则有:

$$\ln \ln(T(t) / T_\infty) = \ln(\alpha_0 L) - t / \tau_a, \quad (7)$$

$T(t) / T_\infty$ 可以由实验确定,从而可以确定可饱和吸收恢复时间 τ_a 。

详细的测量方法和实验装置已在文献[3]中做了描述。对五甲川的1,2-二氯乙烷溶液和十一甲川的丙酮溶液测量的 $\ln \ln(T(t) / T_\infty)$ 对延迟时间的关系示于图4中。并从中计算出它们的 τ_a 值。对五甲川的1,2-二氯乙烷溶液为 $\tau_a = 9 \pm 1$ 微微秒,对十一甲川的丙酮溶液 $\tau_a = 30 \pm 2$ 微微秒。

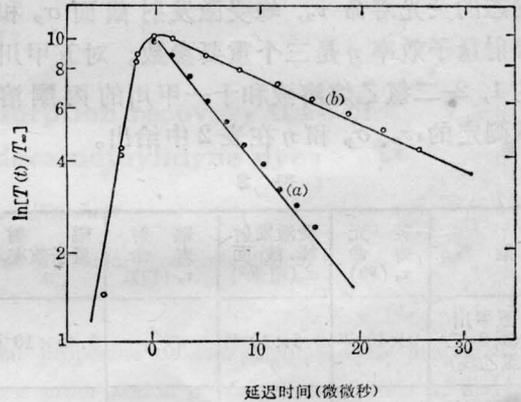


图4 五甲川的1,2-二氯乙烷溶液(a)和十一甲川的丙酮溶液(b) $\ln(T(t)/T_\infty)$ 对时间的半对数关系曲线

四、对锁模和激光作用的分析

(1) 对于锁模染料,通常要求不仅要光化学稳定性好,而且要求在激光波长上有适当大小的吸收截面以及短的吸收恢复时间。因为锁模激光脉冲持续时间的长短,主要由吸收恢复时间来决定,而且短的吸收恢复时间能够提高脉冲峰值与背景强度的比,减少卫星脉冲及多列脉冲的出现。当然, τ_a 的减小将使饱和强度增大,因而人们总希望染料在激光波长上有大的吸收截面,以便在较低

的腔内功率密度下获得锁模激光输出。

我们的实验测量表明,在 1.06 微米处五甲川的 1, 2-二氯乙烷溶液和十一甲川的丙酮溶液的吸收截面分别为 2.6×10^{-16} 厘米² 和 4.2×10^{-16} 厘米²。因为十一甲川的吸收峰偏离 1.06 微米较远(见图 1), 所以吸收系数较小。参考前面测定的吸收恢复时间 τ_a , 并按下式估计了饱和强度:

$$I_s = h\nu / 2\sigma\tau_a$$

对五甲川的 1, 2-二氯乙烷溶液 $I_s \approx 38.5 \times 10^6$ 瓦/厘米², 而十一甲川的丙酮溶液 $I_s \approx 35 \times 10^6$ 瓦/厘米²。可见五甲川具有更好的锁模性能。

(2) 在讨论激光染料的光谱性能时, 激发态的荧光寿命 τ_a , 峰受激发射截面 σ_p 和辐射量子效率 η 是三个重要参数。对五甲川的 1, 2-二氯乙烷溶液和十一甲川的丙酮溶液测定的 τ_a , σ_p 和 η 在表 2 中给出。

表 2

染料	荧光寿命 τ_a (秒)	受激发射峰截面 σ_p (厘米 ²)	辐射寿命 τ_r (秒)	辐射量子效率 η
五甲川 (1, 2-二氯乙烷)	9×10^{-12}	2.6×10^{-16}	2×10^{-8}	0.45×10^{-3}
十一甲川 (丙酮)	30×10^{-12}	4.2×10^{-16}	1×10^{-8}	2.7×10^{-3}

由于荧光寿命较短, 与其他激光材料相

(上接第 151 页)

研究电容器转换电路与 Blumlein 电路输出电压的差别。

对比 (20) 式与 (12) 式, 发现二式括号内的项形式相同, 不同的是 (20) 式的幅值较 (12) 式电压幅值小。若令 $C_s = C_p$, 则 (12) 式的幅值约为 (20) 式幅值的 2 倍。由此可以得出结论, 在相同电源电压、相同电路参数情况下, Blumlein 电路输出电压约为电容器转换电路输出电压的 2 倍, 这就是大多采用 Blumlein 电路作为快放电电路的原因之一。

最后, 还需指出, 激光器的气体在 V_i 远

比辐射量子效率也不甚高, 但当用钹玻璃 1.06 微米较高功率激光辐射激发时, 与其他红外染料的荧光量子产额相比(见表 1), 表明十一甲川和五甲川都有很好的发射特性。在表 1 中列出的 No. 26 染料, 已在 W. Kaiser 的实验室中实现了激光发射, 他们利用锁模 Nd: YAG 激光器做同步泵浦源, 用棱镜做调谐元件, 结果在 1.15 到 1.24 微米的近红外光谱区, 获得了 5.5 微微秒的可调谐激光输出^[3]。同时 Kodak 9860 也表现出了激光作用^[4]。从表 1 可见, 五甲川的 1, 2-二氯乙烷溶液, 相对荧光量子产额与 No. 26 染料和 Kodak 9860 染料相当, 而十一甲川的丙酮溶液则要更高。但这二种染料, 尤其是十一甲川染料的光化稳定性较差, 荧光峰又恰好落在 1.06 微米处, 估计对它的研究兴趣将减小。但更有意义的光化学稳定性好的新型红外染料的研究工作, 目前正在开展。

参 考 文 献

- [1] B. Kopainssy., W. Kaiser; *Opt. Commun.*, 1980, **32**, No. 5, 886.
- [2] W. Kranitsky *et al.*; *Opt. Commun.*, 1981, **36**, No. 2, 149.
- [3] 邱佩华, B. Kopainssy.; 《物理学报》, 1982, **31**, No. 2, 243.
- [4] A. Seilmeier *et al.*; *Appl. Phys.*, 1980, **22**, 355~359.

未达最大值时就已击穿放电。

参 考 文 献

- [1] 《氮分子激光器》, 上海复旦大学光学系编, 1976, 3.
- [2] W. A. Fitzsimmons *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, 1976, **QE-12**, No. 10, 624.
- [3] 陈滇; “氮分子紫外脉冲激光器”, 《激光与光学》, 1976, No. 1.
- [4] B. Godard; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1974, **QE-10**, No. 2, 147.
- [5] 郭光灿; “氮分子激光器的最新发展”, 《激光与光学》, 1978, No. 3.
- [6] 赫光生, 雷仕溇编著; 《激光器设计基础》, 上海科技出版社出版, p. 192 (1979, 6).