

混合染料中的激光动力学过程

雷杰 傅宏郎

(云南大学物理系)

提要: 考察了 N_2 激光泵浦混合染料若丹明 6G 加甲酚紫、若丹明 B 加甲酚紫乙醇溶液的光辐射。测量了此混合染料溶液中的共振能量转移速率常数, 讨论了其中的辐射能量转移过程。

Laser kinetic processes in dye mixtures

Lei Jie, Fu Honglang

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming)

Abstract: Radiation from rhodamine 6G + cresyl violet, rhodamine B + cresyl violet dye mixtures in ethyl alcohol pumped by N_2 laser light were studied. The rate constants of resonance transfer in the mixtures were determined and the radiative transfer processes is discussed.

一、引言

让不同的激光染料以不同比例混合, 可以: (1) 拓宽染料激光器的激光可调谐范围; (2) 成倍提高某些染料的激光效率; (3) 减小染料激光器对泵浦源的要求; (4) 在混合染料中可同时获得较强的多波长可调谐激光输出^[1~7]。产生这些现象的原因是混合染料中存在着各种有利于激光过程的能量转移过程^[8~10]。

本文通过对 N_2 激光泵浦下混合染料若丹明 6G 加甲酚紫、若丹明 B 加甲酚紫(以后简称为 R6G + CV、RB + CV) 乙醇溶液中荧光辐射的分析, 考察了其中的激光动力学过程, 测定了此混合染料溶液中的共振能量转

移速率常数, 并讨论了其中的辐射能量转移过程。

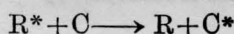
二、动力学过程分析和实验方法

决定两种不同染料混合后溶液中的激光动力学过程的能量转移机制有三种^[8~10]: (1) 由激发态的给体(Donor)染料分子和基态受体(Acceptor)染料分子之间的长距偶极-偶极相互作用产生的共振能量转移过程; (2) 由基态受体染料分子吸收给体染料分子的辐射而跃迁到激发态的辐射能量转移过程; (3) 由激发态的给体染料分子和基态受体染料分子碰撞, 而使后者激发的碰撞能量转移过程。前两种过程是混合染料中的主要能量转移过

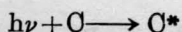
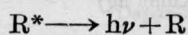
收稿日期: 1987年5月11日。

程,但对任一混合染料溶液,每种过程在激发转移过程中究竟占多大比例,目前尚无定论。就本文所考虑的混合染料 R6G+CV、RB+CV 乙醇溶液,过程(3)的速率常数较过程(1)、(2)小 1~2 数量级^[8,9],故可略去它的影响。

在此之前,C. Lin 等^[8]通过对 R6G+CV 中 R6G 辐射的时间分辨谱的研究,认为共振能量转移是 R6G+CV 混合染料溶液中的主要能量转移过程,但由于辐射能量转移过程不影响 R6G 辐射的时间衰减过程,所以他们无法决定辐射能量转移过程的影响大小。F. Castelli 等人^[11]的实验证明了 R6G+CV 中辐射能量转移过程是不可忽略的。因而我们认为,在 R6G+CV、RB+CV 混合染料溶液中的能量转移过程是共振能量转移过程



和辐射能量转移过程



两者之和。式中 R^* 、 R 表示 R6G(或 RB)的激发态和基态分子; $h\nu$ 为 R^* 辐射的光子能量; C^* 、 C 表示 CV 的激发态和基态分子。在此考虑到 RB 和 R6G 有相似的分分子结构和物质性质,可认为 RB+CV 和 R6G+CV 混合液中有类似的能量转移过程。

如用 $[N_{R^*}]$ 、 $[N_R]$ 分别表示 R6G(或 RB)分子的激发态和基态粒子数浓度, $[N_{C^*}]$ 、 $[N_C]$ 分别表示 CV 分子的激发态和基态粒子数浓度,则可得决定 $[N_{R^*}]$ 、 $[N_{C^*}]$ 变化的速率方程为:

$$\frac{d[N_{R^*}]}{dt} = p(t) - \left(\frac{1}{\tau_1} + k_1[N_C] \right) [N_{R^*}] \quad (1)$$

$$\frac{d[N_{C^*}]}{dt} = k_1[N_C] [N_{R^*}] + c\sigma\Phi [N_C] - \frac{1}{\tau_2} [N_{C^*}] \quad (2)$$

式中, $p(t)$ 为 N_2 激光泵浦产生 $[N_{R^*}]$ 的激发速率,可作为一个 δ 函数处理; k_1 为共振能量

转移速率常数; σ 为 CV 吸收 R6G(或 RB) 辐射跃迁到激发态的平均吸收截面; c 为光速; τ_1 和 τ_2 分别表示 R6G(或 RB) 和 CV 第一激发态的自发辐射寿命; Φ 为激活体积内的光子数浓度。在此,结合实验中的观察,假设在 N_2 激光泵浦下首先产生 $[N_{R^*}]$, $[N_{C^*}]$ 由能量转移过程产生。对(1)式求解,可有 R6G(或 RB) 辐射的积分光强 I_R 为:

$$(I_R)^{-1} = \alpha(1 + k_1\tau_1[N_C]) \quad (3)$$

α 为仅与激发条件有关的常数。可见,如能测到混合染料中 R6G(或 RB) 辐射的积分光强随 CV 浓度的变化,则可确定其中的共振能量转移过程。

为此,我们用脉冲宽度大约为 5 ns, 脉冲能量不大于 1 mJ 的 N_2 激光聚焦于长约 2 cm 的染料池,观察了大量以不同浓度混合的 R6G+CV、RB+CV 乙醇溶液的光辐射,在 R6G、RB 浓度为 2×10^{-3} M, CV 浓度分别为 2.5×10^{-4} M \rightarrow 4×10^{-4} M、 0.5×10^{-4} M \rightarrow 1.7×10^{-4} M 时,同时得到了 R6G(或 RB) 和 CV 的荧光辐射(见图 1、图 2)。

实验中观察到,当泵浦条件不变时,混合染料中 R6G、RB 的辐射光强随 CV 浓度的增加很快减小,同时 CV 的辐射光强则很快增强,这反映了在此混合染料溶液中有很强的能量转移过程存在。在相同实验条件下,用 N_2 激光泵浦浓度小于 5×10^{-3} M 的 CV 乙醇溶液,均未见到 CV 光辐射,仅在 CV 浓

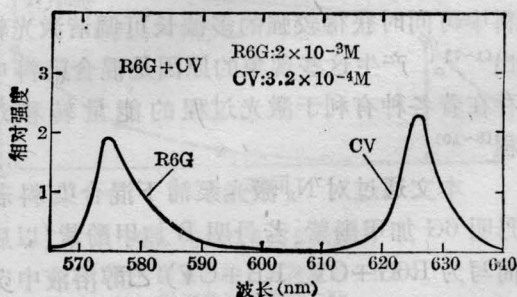


图 1 N_2 激光泵浦 R6G+CV 混合染料乙醇溶液的辐射光谱

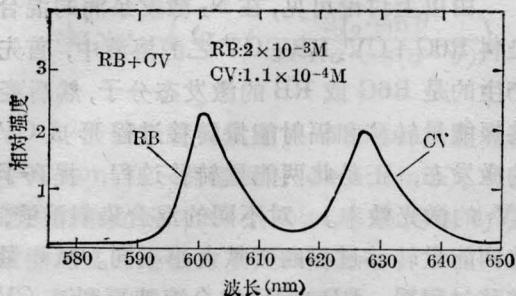


图2 N₂激光泵浦RB+CV混合染料乙醇溶液的辐射光谱

度约为 1×10^{-2} M 时, 才测到很弱的 CV 辐射。实验中记录到的 R6G、RB 辐射光强已包含了 CV 对 R6G、RB 辐射的吸收, 对此我们通过 CV 吸收光谱的实验, 确定了 CV 对 R6G、RB 辐射的吸收系数 $\epsilon(\lambda)$, 在扣除 CV 吸收影响后, 得到 R6G(或 RB) 辐射的积分光强 I_R 。

实验中采用 7112 型 N₂ 激光器, 染料 R6G、RB 分别由北京化工厂和广州化学试剂厂提供, CV 是德国 E. MERCK 公司产品。采用 WPL 小型棱镜摄谱仪, 用红快型干板记录。

三、实验结果和讨论

图 3 给出了 R6G+CV 混合液中, 在激发条件不变情况下, R6G 辐射的积分光强随

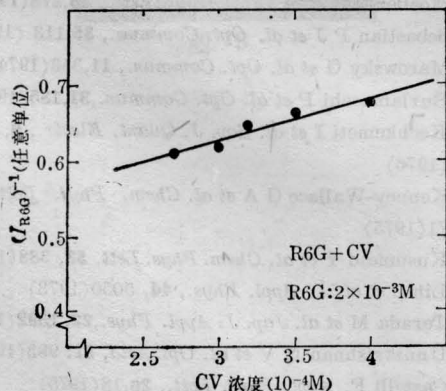


图3 R6G+CV混合染料乙醇溶液中,R6G辐射积分光强随CV浓度的变化

CV 浓度的变化, 考虑到(3)式, R6G 的辐射寿命取为 $7.4 \text{ ns}^{[12]}$, 我们测得 R6G+CV 混合染料乙醇溶液中的共振能量转移速率常数 $k_1^{\text{R6G+CV}} = (1.58 \pm 0.40) \times 10^{11} \text{ lM}^{-1}\text{s}^{-1}$, 此数据和文献 [8] 报道的在甲醇中 $k_1^{\text{R6G+CV}} = 1.4 \times 10^{11} \text{ lM}^{-1}\text{s}^{-1}$, 在乙烯乙二醇中 $k_1^{\text{R6G+CV}} = 2.2 \times 10^{11} \text{ lM}^{-1}\text{s}^{-1}$ 一致。图 4 给出了 RB+CV 混合液中, 当泵浦条件不变时, RB 辐射的积分光强随 CV 浓度的变化。考虑到 RB 的辐射寿命大约为 $3.8 \text{ ns}^{[13]}$, 同理, 我们测得 $k_1^{\text{RB+CV}} = (4.31 \pm 1.08) \times 10^{11} \text{ lM}^{-1}\text{s}^{-1}$, 此结果尚未见报道。

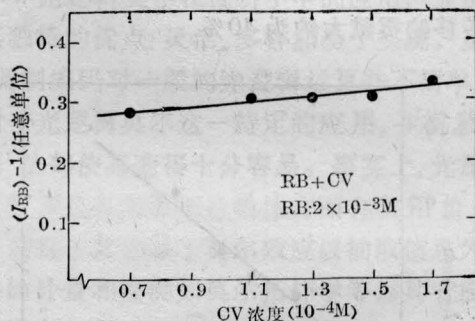


图4 RB+CV混合染料乙醇溶液中,RB辐射的积分光强随CV浓度的变化

如辐射能量转移过程的影响很小, 方程(2)中的 $c\sigma\Phi[N_C]$ 项可略去, 则由方程(1)、(2)有:

$$I_C/I_R = \tau_1 k_1 [N_C] \quad (4)$$

I_C 为 CV 辐射的积分光强。但实验中测得的 R6G+CV、RB+CV 混合液中 I_C/I_R 随 CV 浓度的变化见图 5、图 6, 由图中直线的斜率得到

$$k_1^{\text{R6G+CV}} = (2.21 + 0.55) \times 10^{11} \text{ lM}^{-1}\text{s}^{-1},$$

$$k_1^{\text{RB+CV}} = (7.50 \pm 1.83) \times 10^{11} \text{ lM}^{-1}\text{s}^{-1},$$

均有

$$k_1^{\text{R6G+CV}} > k_1^{\text{R6G}}, k_1^{\text{RB+CV}} > k_1^{\text{RB}}.$$

这说明方程(2)中 $c\sigma\Phi[N_C]$ 项的影响——混合染料中辐射能量转移过程的影响是存在的。考虑到 R6G(或 RB) 的辐射速率很大 (τ_1 仅为 ns 量级), 大部分 R6G(或 RB) 激发

态分子都经自发辐射衰减, 可认为激活体积内的光子数和 R6G(或 RB) 的激发态粒子数近似相等, 则方程(4)变为:

$$I_C/I_R = \tau_1 k [N_C] \sim \tau_1 (k_1 + c\sigma) [N_C] \quad (5)$$

由此可近似估算出: 对 R6G+CV 混合染料溶液, 在激发转移形成 CV 激发态的过程中, 有大约 70% 的 CV 激发态分子由共振能量转移过程形成, 剩下的大约 30% 由辐射能量转移过程产生, 这与 [8] 的结论相符; 而在 RB+CV 混合液中, 共振能量转移对生成 CV 激发态分子的贡献大约为 60%, 辐射能量转移的贡献大约为 40%。

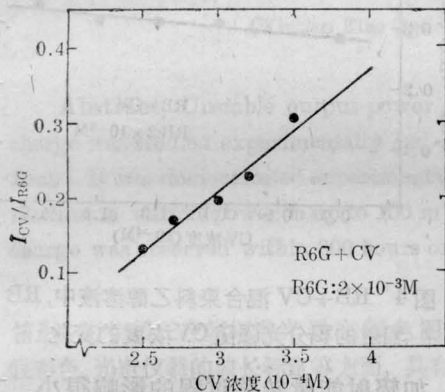


图 5 R6G+CV 混合染料乙醇溶液中, CV 辐射积分光强与 R6G 辐射积分光强的比值随 CV 浓度的变化

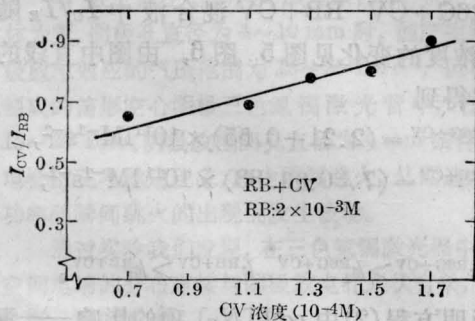


图 6 RB+CV 混合染料乙醇溶液中, CV 辐射积分光强与 RB 辐射积分光强的比值随 CV 浓度的变化

由以上讨论可见, 在 N₂ 激发泵浦的混合染料 R6G+CV、RB+CV 乙醇溶液中, 首先产生的是 R6G 或 RB 的激发态分子, 然后经共振能量转移和辐射能量转移过程形成 CV 的激发态, 正是此两能量转移过程, 提高了 CV 的激光效率。对不同的混合染料溶液, 此两能量转移过程的贡献大小不同。从能量转移过程看, RB+CV 混合溶液更利于 CV 激发态分子的生成。实验中, 利用 RB+CV 混合染料乙醇溶液, 在较佳的动力学条件下, 我们已使 CV 的荧光辐射增强了大约 30 倍, 激光辐射增强了 5 倍左右, 激光可调谐范围拓宽了大约 2 倍。对 R6G+CV 溶液也有类似结果。如将混合液中各种染料的浓度调节到一定范围, 控制其中的能量转移过程, 可同时获得 R6G(或 RB) 和 CV 在不同波长区域较强的荧光辐射, 进而在两波长区域可同时获得双波长激光振荡。实验中, 我们在 R6G+CV 混合液中已实现了双波长可调谐激光辐射。同样, 对三染料混合液, 如控制其中的能量转移过程, 则可获得三波长(白色)激光辐射^[4]。

本工作得到了李月华、林理忠、邹钢、曾昭权同志的大力支持, 在此表示衷心感谢!

参 考 文 献

- 1 Moeller C E *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 278 (1971)
- 2 Sebastian P J *et al.* *Opt. Commun.*, **35**, 113 (1980)
- 3 Marowsky G *et al.* *Opt. Commun.*, **11**, 343 (1974)
- 4 Burlamacchi P *et al.* *Opt. Commun.*, **31**, 185 (1979)
- 5 Kechkemeti I *et al.* *Sov. J. Quant. Electr.*, **6**, 1242 (1976)
- 6 Kenney-Wallace G A *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 71 (1975)
- 7 Kusumoto Y *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **53**, 388 (1978)
- 8 Lin C *et al.* *J. Appl. Phys.*, **44**, 5050 (1973)
- 9 Terada M *et al.* *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, 1392 (1983)
- 10 Unnikrishnan N V *et al.* *Opt. Acta*, **31**, 983 (1984)
- 11 Castelli F. *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 18 (1975)
- 12 Weber M J *et al.* *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-5**, 175 (1969)
- 13 孟绍贤 *et al.* *应用激光*, **3**, 27 (1983)