

混合染料在 N_2 激光泵浦下的光辐射

雷杰 傅宏郎

(云南大学物理系)

摘要: 考察了一些混合染料的乙醇溶液在 N_2 激光泵浦下所发射的光谱。这些混合染料分别是 Rh6G 加甲酚紫、RhB 加甲酚紫、Rh6G 加 RhB 以及 Rh6G 加 RhB 加甲酚紫。讨论了其中的能量转移过程。证实混合染料对拓宽激光可调谐范围、提高某些染料的激光效率以及获得双波长激光振荡是可行的。

Radiation of dye mixtures pumped by N_2 laser

Lei Jie, Fu Honglang

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming)

Abstract: The emission spectra of four dye mixtures pumped by N_2 laser are studied. These mixtures are rhodamine 6G+crestyl violet, rhodamine B+crestyl violet, rhodamine 6G+rhodamine B and rhodamine 6G+rhodamine B+crestyl violet. The energy transfer processes in the mixtures are discussed. It has been shown that the broadening tuning range of dye lasers, the increase of laser efficiency of some dyes and dual wavelength laser oscillation in the dye mixtures are feasible.

引言

染料激光器的波长连续可调性,使它在激光物理学、光谱学、光化学和光生物学中得到广泛的应用。而染料激光器的波长可调谐范围原则上由所用染料的荧光谱宽所限定。目前,为在整个可见光区获得波长可调谐的激光输出,通常需换用多种染料,其中有些染料制备不易,价格昂贵;有些染料则在 N_2 激光泵浦下的荧光量子效率很低,或因在 337.1 nm 附近的吸收截面很小,以致难于用 N_2 激光激励获得较强的激光辐射。如何提

高这些染料在 N_2 激光泵浦下的激光输出能量,怎样用较少种类的染料来获得较宽的激光波长的覆盖区域,是本文试图探论的问题。

实验方法和结果

我们选用三种激光染料: Rh6G、RhB 和甲酚紫,分别制备了 Rh6G 加甲酚紫、RhB 加甲酚紫、Rh6G 加 RhB 和 Rh6G 加 RhB 加甲酚紫(分别简称为: Rh6G+CV、RhB+CV、Rh6G+RhB、Rh6G+RhB+CV)的混合染料乙醇溶液,考察它们在 N_2 激光激励下

收稿日期: 1986年10月27日。

的光辐射强度和波长分布随混合染料中组分和各组分浓度的变化。在这之前, Moeller^[1]、Lin^[2]、Kenney-Wallace^[3]和 Ahmed等^[4-9]曾经研究了一些混合染料的辐射性质和其中的能量转移过程, 我们的 Rh6G+CV 的实验结果和 Moeller 的结果相符, 而 RhB+CV 的实验结果则尚未见有报道。

实验中, 输出能量大约为 1mJ 的 N₂ 激光经一柱面镜聚焦于长为 2 cm 的染料池, 用以激励染料获得荧光输出。染料浓度分别为 2×10^{-3} M、 2×10^{-3} M、 1×10^{-2} M 的 Rh6G、RhB、CV 乙醇溶液, 在 N₂ 激光激励下, 分别发射出波长介于 571.0→588.0 nm、598.0→613.0 nm、651.0→666.0 nm 的连续谱辐射, 见图 1。所得到的 Rh6G、RhB 光辐射主要为超荧光(自发辐射放大)辐射; CV 的光辐射很弱, 其辐射强度仅为 Rh6G 和 RhB 的 1/10~1/15 左右。CV 的浓度低于 5×10^{-3} M 时, 未能从实验上记录到它的辐射信号。

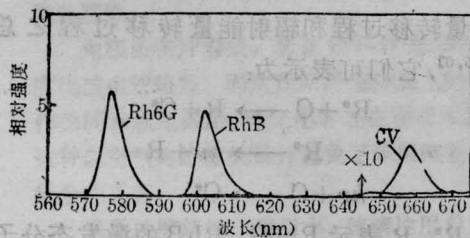


图 1 N₂ 激光泵浦 Rh6G、RhB、CV 乙醇溶液的辐射光谱

Rh6G: 2×10^{-3} M; RhB: 2×10^{-3} M; CV: 1×10^{-2} M

图 2 为 Rh6G+CV 混合染料溶液受 N₂ 激光泵浦后所发射的光谱, 位于 571.0→584.0 nm 和 621.0→636.0 nm 的两个辐射区, 前者是 Rh6G 的 S₁→S₀ 跃迁产生的, 后者则是 CV 的辐射。在 Rh6G 浓度不变的条件下 (2×10^{-3} M), 随着混合溶液中 CV 浓度的上升 (2×10^{-4} M → 1×10^{-3} M), Rh6G 的辐射逐渐减弱, 直至消失; 同时, CV 的辐射则逐渐增强, 大约可比单一 CV 溶液 (1×10^{-2} M) 的辐射增强 10 倍左右。这表明混合溶液中的 Rh6G 和 CV 之间存在着能量转移过

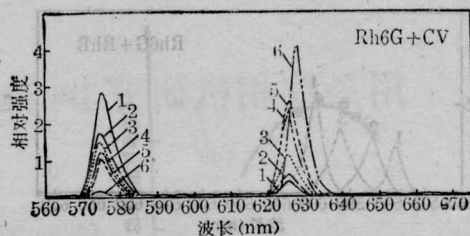


图 2 不同比例的 Rh6G+CV 混合溶液的辐射光谱

Rh6G+CV: 1—2 ml+0.050 ml, 2—2 ml+0.054 ml, 3—2 ml+0.060 ml, 4—2 ml+0.070 ml, 5—2 ml+0.080 ml, 6—2 ml+0.094 ml。混合前 Rh6G: 2×10^{-3} M, CV: 1×10^{-2} M

程, 它使 CV 辐射增强, 提高了 CV 的激光效率。

对于 RhB+CV 混合溶液, 在 RhB、CV 浓度各为 2×10^{-3} M 和 1.5×10^{-4} M 左右时, 用上法可同时获得 RhB 在 595.0→615.0 nm 和 CV 在 617.0→634.0 nm 的辐射(见图 3)。当 CV 浓度增加时, CV 对 RhB 激发态的猝灭使 RhB 的辐射迅速消失, CV 辐射增强, 最大时可比单一 CV 溶液 (1×10^{-2} M) 的辐射强 30 倍左右。这表明 RhB 和 CV 间也存在着有利于提高 CV 激光效率的能量转移过程。同时, CV 的辐射区域由 620.0 nm 附近向长波方向移动, 最远可移至 653.0 nm 左右。如再继续增加混合液中 CV 的比例, 则其辐射强度反而有所减弱。对于 Rh6G+RhB 混合溶液, 实验观察到它们的

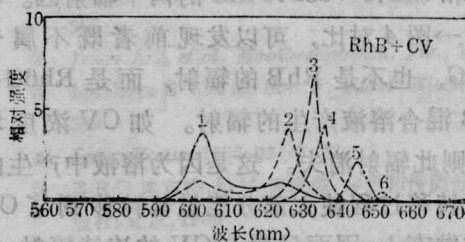


图 3 不同比例的 RhB+CV 混合溶液的辐射光谱

RhB+CV: 1—1.2 ml+0.01 ml; 2—1.2 ml+0.02 ml; 3—1.2 ml+0.05 ml; 4—1.2 ml+0.10 ml; 5—1.2 ml+0.20 ml; 6—1.2 ml+1.00 ml。混合前 RhB: 2×10^{-3} M, CV: 1×10^{-2} M

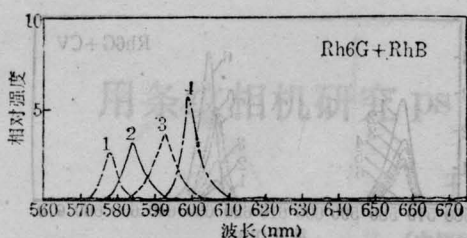


图4 不同比例的Rh6G+RhB混合溶液的辐射光谱

Rh6G+RhB: 1—1.2 ml+0.02 ml; 2—1.2 ml+0.10 ml; 3—1.2 ml+0.20 ml; 4—1.2 ml+1.2 ml。混合前 Rh6G: 2×10^{-3} M; RhB: 2×10^{-3} M。

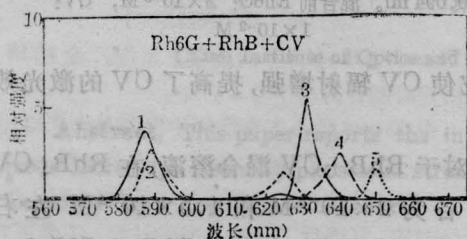


图5 不同比例的Rh6G+RhB+CV混合液的辐射光谱

Rh6G+RhB+CV: 1—2 ml+0.1 ml+0.04 ml; 2—2 ml+0.2 ml+0.06 ml; 3—2 ml+0.3 ml+0.10 ml; 4—2 ml+0.4 ml+0.20 ml; 5—1 ml+1 ml+1 ml。混合前 Rh6G: 2×10^{-3} M; RhB: 2×10^{-3} M; CV: 1×10^{-2} M。

光辐射波长范围随混合液中 Rh6G 和 RhB 的比例不同而移动, 移动范围在 573.0 → 608.0 nm 之间(见图4)。

图5是 Rh6G+RhB+CV 混合染料溶液在 N_2 激光泵浦下的辐射谱, 当 CV 浓度较低时, 可同时得到波长分布于 580.0 → 598.0 nm 和 616.0 → 632.0 nm 的两个辐射区。与图1 → 图4对比, 可以发现前者既不属于 Rh6G, 也不是 RhB 的辐射, 而是 Rh6G+RhB 混合溶液产生的辐射。如 CV 浓度增加, 则此辐射消失。这是因为溶液中产生的能量转移过程使大部分能量都转移到了 CV 的激发态上, 因而只剩下 CV 的连续辐射。此辐射的强度随混合液中各种染料浓度不同而不同, 一般都比单一 CV 溶液时强许多倍, 辐射分布介于 617.0 → 656.0 nm 之间。

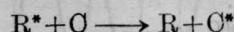
以上各种混合染料中的光辐射, 都比单一染料的荧光辐射要窄, 这是由于 CV 对

Rh6G、RhB 的吸收、混合染料中的能量转移和超荧光等的影响^[1,5,8-10], 在光强较弱时, 辐射主要为荧光, 前两个因素影响较强; 光强较强时, 超荧光辐射影响较大。

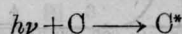
讨论和结论

我们的实验结果表明, 在同样泵浦条件下, 混合染料光辐射的波长覆盖区域可比单一染料时的覆盖区域拓宽2倍以上, 我们利用以上三种染料及其以不同组分和浓度混合的溶液, 用 N_2 激光泵浦所得的辐射谱, 已覆盖了 570.0 nm → 668.0 nm 范围的近 100.0 nm 的波长区; 并且, 使用上海市激光技术所的 PD-79 型脉冲染料激光器, 在此区域内各处都获得了较强的激光输出, 激光调谐范围也比单一染料拓宽了2倍左右。

通过分析, 我们认为, 在 Rh6G+CV 和 RhB+CV 混合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之总和^[2,5,6], 它们可表示为:



和 $R^* \longrightarrow h\nu + R$



这里 R^* 、 R 表示 Rh6G、RhB 的激发态分子和基态分子, $h\nu$ 为 R^* 辐射的光子, C^* 、 C 表示 CV 的激发态和基态分子。文献[2]认为共振能量转移是主要过程, 但我们认为辐射能量转移过程也不可忽略; 计算表明, 在不同混合液中, 这两过程的贡献不同。对于 RhB+CV 混合液, 由于 CV 的吸收峰刚好和 RhB 的辐射峰重合^[10], 所以 RhB+CV 混合液中的辐射能量转移的贡献要比 Rh6G+CV 的混合液中的大。实验中观察到, 当 Rh6G、RhB 浓度相同时, 对一定的 CV 浓度, RhB+CV 中 CV 的辐射均比 Rh6G+CV 中 CV 的辐射强, 混合液中辐射能量转移过程贡献大小不一定是引起此现象的原因之一。利用混合染料中的能量转移过程, 我们

已使 CV 的激光输出在 620.0→650.0 nm 间增强了 4 倍左右。此外,在 Rh6G+CV 混合溶液中,当 Rh6G 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, CV 浓度为 $2.7 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 时,我们同时获得了 Rh6G 在 575.0 nm, CV 在 624.0 nm 附近的黄、红两色激光振荡,其中黄色激光的可调谐范围为 571.0→588.0 nm,红色激光的调谐区域为 622.0→640.0 nm,关于此结果我们将另文详述。

根据上述实验结果,可以归纳出以下结论:(1)采用混合染料可以拓宽染料激光器的激光可调谐范围。(2)利用混合染料中的各种能量转移过程,不仅可使某些染料的激光输出在一定波长范围内增强,而且还可能使那些在 N_2 激光泵浦下不能出激光的染料,在混合染料液中实现激光振荡,这样就降低了染料激光器对泵浦源的要求。(3)在混合染料液中可获得较强的双波长和多波长可调谐激光输出,这在双光子共振激光光谱、激光大气检测中是很有用的。

实验中所用的 N_2 激光器是上海市激光

所生产的 7112 型 N_2 激光器:染料 Rh6G、RhB 分别由北京化工厂和广州化学试剂厂出品, CV 是德国产品;摄谱采用北京教学仪器厂的小型摄谱仪,用天津感光胶片厂生产的红快型干板记录。

本工作得到了李月华同志的大力支持,实验中林理忠同志和我们进行了有益的讨论,曾昭权同志提供了部分染料,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Moeller C E *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1971; **18**: 278
- 2 Lin C *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1973; **44**: 5050
- 3 Kenney-Wallace *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1975; **32**: 71
- 4 Ahmed S A *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1974; **61**: 1584
- 5 Terada M *et al.* *Japan J. Appl. Phys.*, 1983; **22**: 1392
- 6 Unnikrishana N V *et al.* *Opt. Acta*, 1984; **31**: 983
- 7 Lu P Y *et al.* *Phys. Rev. A*, 1982; **26**: 3610
- 8 Lu P Y *et al.* *Phys. Rev. A*, 1983; **27**: 2100
- 9 Kleinerman M *et al.* *Opt. Commun.*, 1978; **26**: 81
- 10 Schäfer F P. *Dye Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977: 174

(上接第 155 页)

结果比较		"热力源"模拟结果	本实验结果
1	实验条件	主激光功率 10^{16} W/cm^2	主激光功率 $3 \sim 4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$
		脉 宽 21 ps (FWHM)	脉 宽 200ps (FWHM),
		焦斑半径 12 μm	焦斑半径 40 μm
2	不考虑热力源	$B_M = 2.5 \text{ MG}$	$B_M = 0.45 \text{ MG}$
	考虑热力源	$B'_M = 1.3 \text{ MG}$	$B'_M = 0.3 \text{ MG}$
3	不考虑热力源	$\Delta t = 18 \text{ ps}$ 出现 B_M	
	考虑热力源	$\Delta t = 62 \text{ ps}$ 出现 B_M	$\Delta t = 71 \text{ ps}$ 出现 B'_M
4	考虑热力源	约 100 μm	约 300 μm
	时自生磁场的空间范围	(相对焦斑半径 12 μm)	相对焦斑半径 40 μm)

磁场的机制之一。

参 考 文 献

- 1 Stamper J A, Ripin B H. *Phys. Rev. Lett.*, 1975; **34**: 138
- 2 Stamper J A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1978; **40**: 1177
- 3 Hass R A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1976; **37**: 489
- 4 Rilrenny J D *et al.* Rutherford Laboratory Report RL-79-036, 4.10-4.13(1979)
- 5 Boyd T J M *et al.* *Phys. Lett.*, 1982; **88A**: 140
- 6 Max C E *et al.* *Phys. Fluids*, 1978; **21**: 128
- 7 Raven A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1978; **41**: 554
- 8 Colombant D G, Winsor W K. *Phys. Rev. Lett.*, 1977; **38**: 697
- 9 Raven A, Willi O. *Phys. Lett.*, 1979; **43**: 278