

用光电流效应研究 CO_2 分子 00^01 和 10^00 能级的热弛豫过程

归振兴 张顺怡 沈桂荣 王润文

(中国科学院上海光机所)

提要: 用光电流效应, 测量了放电正柱中 CO_2 分子振动能级 00^01 和 10^00 的热弛豫速率, 研究了热弛豫速率与入射光强、放电电流、气压以及气体组分的依赖关系, 求得激光介质中 CO_2 的热弛豫时间 τ_{100} 约 $0.2 \sim 0.8 \text{ ms}$, τ_{001} 约 $0.6 \sim 1.5 \text{ ms}$ 。

Investigation on thermal relaxation rates of vibrational levels (00^01) and (10^00) of CO_2 molecules by OGE

Gui Zhenxing, Zhang Shunyi, Shen Guirong, Wang Runwen

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

Abstract: The thermal relaxation rates of the vibrational levels (00^01) and (10^00) of CO_2 molecules in a discharged positive column have been measured by OGE. The dependences of the thermal relaxation rates on the incident intensity, discharge current, pressure and foreign gases have also been investigated. The approximate values of τ_{001} and τ_{100} obtained are $0.6 \sim 1.5 \text{ ms}$ and $0.2 \sim 0.8 \text{ ms}$ respectively.

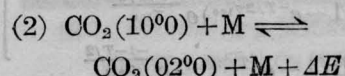
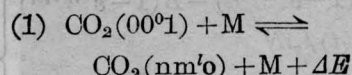
激光光电压波形, 直接测量了 $\text{CO}_2(00^01)$ 和 (10^00) 能级的热弛豫速率。

一、引言

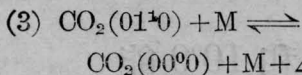
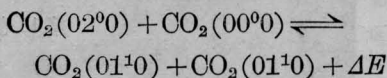
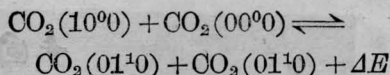
在 CO_2 激光光电流效应的研究过程中, T. Aoki 等人发现 CO_2 光电流的瞬态行为强烈地依赖于激光能级 00^01 和 10^00 的弛豫时间, 并从温度效应的机理出发, 给出了瞬态光电流与能级弛豫时间的关系式^[1]。1983年, Fumiko 等人研究了 CO_2 光电流信号的频率响应特性, 通过改变入射光的调制频率, 测定了 $\text{CO}_2(00^01)$ 能级的碰撞弛豫速率系数, 获得和脉冲增益法一致的结果^[2]。我们从 CO_2

二、测量原理

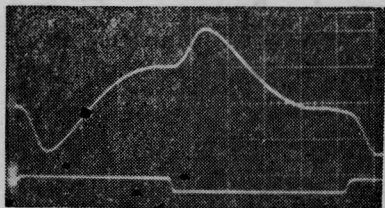
CO_2 激光光电流效应的特性主要决定于发生跃迁能级的热弛豫过程:



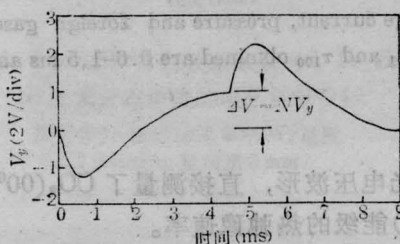
(1) 收稿日期: 1986年10月28日。



这里 M 是 CO_2 、 N_2 、 He 、 CO 等任一种气体分子。在过程(2)中,由于费米共振,且 10^0 和 02^0 能级是强耦合,因此, 10^0 和 02^0 能级的粒子数能迅速转移到 01^0 能级,然后通过 $Y-T$ 弛豫回到基态。用 τ_{001}^{-1} 和 τ_{100}^{-1} 来表示混合气体中上述过程中 $\text{CO}_2(00^0)$ 和 (10^0) 能级的热弛豫速率,则当入射光调制周期 $T \geq 8\tau_{001}$ 时, CO_2 光电压波形的时间特性可表示为^[3]:



(a) 上光迹是光电压信号,下光迹是通截光参考信号。标尺: y 轴 2V/div; x 轴 1ms/div



(b)

图1 典型 CO_2 光电压波形(a)和拟合曲线(b)的比较

$$\left. \begin{aligned} -\Delta V_{\text{通}}(t) / \Delta N &\propto A(1 - e^{-t/\tau_{100}}) - B(1 - e^{-t/\tau_{001}}) \\ -\Delta V_{\text{停}}(t) / \Delta N &\propto A(1 - e^{-T/2\tau_{100}}) e^{-\frac{-t-T/2}{\tau_{100}}} - B(1 - e^{-T/2\tau_{001}}) e^{-\frac{-t-T/2}{\tau_{001}}} \end{aligned} \right\} (1)$$

$(0 \leq t \leq T)$

A 和 B 是大于 1 的正系数。

将 $\Delta V_{\text{通}}(t)$ 为等式

$$\Delta V_{\text{通}}(t) = C \Delta N [B(1 - e^{-t/\tau_{001}}) - A(1 - e^{-t/\tau_{100}})] \quad (2)$$

C 是比例常数。若 $T/2 \gg \tau_{100}, \tau_{001}$, 则 $\Delta V \simeq C \cdot \Delta N (B - A)$ (见图 1 中 ΔV)。令 $B' = B/A$, 则 $\Delta V \simeq C' \cdot \Delta N (B' - 1)$, 代入(1)式, 得

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{\text{通}}(t) &= \frac{\Delta V}{B' - 1} [B'(1 - e^{-t/\tau_{001}}) - (1 - e^{-t/\tau_{100}})] \\ \Delta V_{\text{停}}(t) &= \frac{\Delta V}{B' - 1} [B'(1 - e^{-T/2\tau_{001}}) \times e^{-\frac{-t-T/2}{\tau_{001}}} - (1 - e^{-T/2\tau_{100}}) e^{-\frac{-t-T/2}{\tau_{100}}}] \end{aligned} \right\} (3)$$

$(0 \leq t \leq T)$

式中 ΔV 可从示波器波形上获得, B' 值为 $B' = 1 + 0.1N$, 这里 N 是光电压波形趋向稳态时的数。用(3)式去拟合光电压波形, 便可求得 τ_{100} 和 τ_{001} 。图 1 给出的是典型的 CO_2 光电压波形和拟合曲线(拟合数据是: $\Delta V = 2.2 \text{ V}$, $B = 1.22$, $\tau_{100} = 0.5 \text{ ms}$, $\tau_{001} = 1.3 \text{ ms}$)。

三、测量结果和讨论

实验装置见[3]。放电管充入 15 Torr CO_2 混合气体 ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$ 为 1:1:7), 冷却水温约 10°C 。

固定入射光强, 测量了热弛豫时间与放

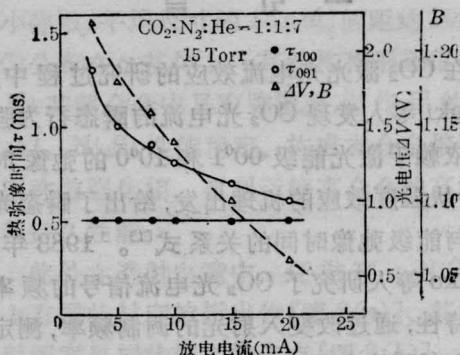


图2 $\text{CO}_2(10^0)$ 和 (00^0) 能级的热弛豫时间和稳态光电压幅度随放电电流的变化

电电流的关系, 结果见图 2。图中实验点是
根据公式(1)和在各电流下拍摄的照片拟合
得到的数据。可见放电电流对 τ_{100} 影响不大,
而 τ_{001} 却随电流增大迅速下降, 同时 ΔV 值
也几乎线性减小。

关于光电压 ΔV 随电流增大而减小, 主
要由放电伏安曲线所决定, 即放电正柱的动
态负阻变小的缘故, 这已是清楚的。

图 3 给出了在相同放电电流下, 热弛豫
速率随工作气压变化的关系。发现 τ_{001} 和
 τ_{100} 对气压的变化均不敏感, 而 ΔV 却随气
压有较大增长。这和用调 Q 法测试的结果基
本相同^[4]。

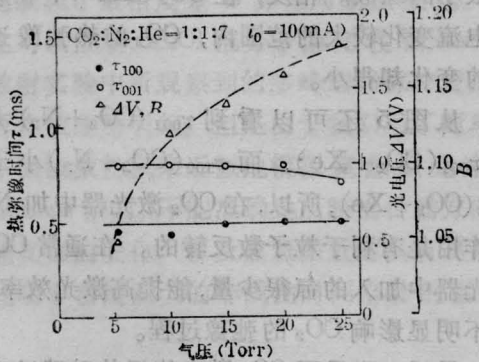


图 3 气压对 $\text{CO}_2(10^0)$ 和 (00^1) 能级热
弛豫时间和稳态光电压幅度的影响

实验进一步观察了外部气体对 CO_2 分子
热弛豫时间的影响。图 4 给出了各种混合气
体下拍摄的典型光电压波形, 拟合得到的
 $\text{CO}_2(00^1)$ 和 (10^0) 能级的热弛豫速率数据
列在表 1。可见外加气体成分并不改变 CO_2
光电流效应机理, 只是影响 CO_2 振动能级
的碰撞弛豫速率以及 ΔV 的大小。一般情况是,
加入这些气体, 都增加了上能级的寿命, 而对
于下激光能级的弛豫时间, 除了 He 气是减
小的外, 加 N_2O 和 Xe 有明显的增大。

需要指出的是, 纯 CO_2 放电的测量值
 τ_{100} 偏大, 原因是气体一放电, 就有部分 CO_2
分解成 CO 和 O_2 , 影响到 CO_2 的弛豫过程。

尽管气压相同, 放电电流相同, 实际上,
不同组分的混合气体中电子温度、气体温度、

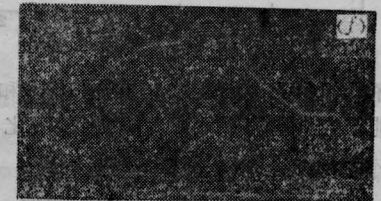
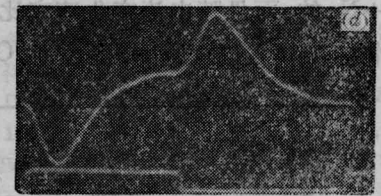
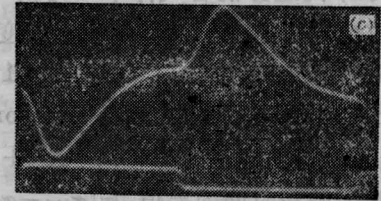
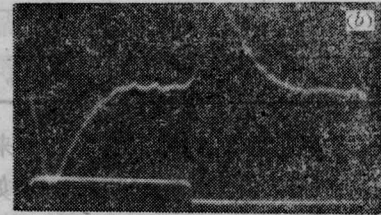


图 4 CO_2+M 的光电压波形

($P_0=5.4$ Torr, $i_0=5$ mA, $T_w=8^\circ\text{C}$, $I_0\approx 4.5$ W)

- (a) CO_2 , 2 Torr, x : 1 ms/div, y : 1 V/div;
- (b) CO_2+He , 1:5, x : 1 ms/div, y : 1 V/div;
- (c) CO_2+N_2 , 1:1.7, x : 1 ms/div, y : 5 V/div;
- (d) CO_2+CO , 1:2, x : 1 ms/div, y : 2 V/div;
- (e) $\text{CO}_2+\text{N}_2\text{O}$, 1:1.5, x : 1 ms/div, y : 2 V/div;
- (f) CO_2+Xe , 1:1.4, x : 1 ms/div, y : 1 V/div.

表1 混合气体中, CO₂(00⁰1)和(10⁰0)的热弛豫速率测量值

(总气压 5.4 Torr, 电流 5 mA, 冷却水温 10°C)

	纯 CO ₂ (2Torr)	CO ₂ +He (1:5)	CO ₂ +N ₂ (1:1.7)	CO ₂ +CO (1:2)	CO ₂ +N ₂ O (1:1.5)	CO ₂ +Xe (1:1.4)
τ_{100} (ms)	0.5	0.4	0.6	0.5	0.7	0.7
τ_{001} (ms)	0.7	0.8	1.1	0.9	1.0	1.0
ΔV (V)	0.3	0.2	4	1.6	1.6	1.2
$g(\pm 0.5\%)$	3%	3.4%	5.5%	4.9%	3.5%	4%

伏安曲线等差别很大,并不能从表1来绝对比较组分对 CO₂ 弛豫时间的影响。例如,我们观察了不同组分混合气体中 CO₂ 的 τ_{001} 和 τ_{100} 随放电电流的变化,就发现它们变化速率差别很大。图5给出了 CO₂+N₂(1:1.7, 5.4 Torr) 和 CO₂+Xe(1:1.4, 5.4 Torr) 中 CO₂ τ_{001} 和 τ_{100} 随电流的变化,在 CO₂+Xe 中 CO₂ 两能级弛豫时间的差值 $\Delta\tau(\tau_{001}-\tau_{100})$ 小于 CO₂+N₂ 的,而且随电流变化速率比加 N₂ 时下降快。实验发现随着 $\Delta\tau$ 值缩小,CO₂ 光

电压波形中的尖峰减小,以至消失变平,典型结果见图6的照片。当然,CO₂ 热弛豫速率的变化程度与 Xe 的浓度密切相关, Xe 浓度越大,该效应越显著,这是因为 Xe 的热导系数很小的缘故。相反,在 CO₂+He 中,在放电电流变化较大的范围内,CO₂ 的热弛豫速率的变化却很小。

从图5还可以看到 $\tau_{001}(\text{CO}_2+\text{N}_2)$ 大于 $\tau_{001}(\text{CO}_2+\text{Xe})$, 而 $\tau_{100}(\text{CO}_2+\text{N}_2)$ 小于 $\tau_{100}(\text{CO}_2+\text{Xe})$, 所以,在 CO₂ 激光器中加 N₂ 的作用是有利于粒子数反转的。在通常 CO₂ 激光器中加入的氙很少量,能提高激光效率,并不明显影响 CO₂ 的弛豫过程。

最后,测量了 CO₂ 激光能级热弛豫速率的径向分布,结果表明,由于径向增益分布的原因,光电压波形幅度随离轴位置增大而减小,但弛豫时间与径向位置关系不大。

四、结束语

用光电流效应测量了 CO₂ 混合气体激光能级 00⁰1 和 10⁰0 的热弛豫时间, τ_{001} 约 0.6~1.5 ms, τ_{100} 约 0.2~0.8 ms, 由于分子振动能级的弛豫速率与气体温度、气压、放电电流有关,特别是气体成分对 CO₂ 分子的碰撞弛豫、放电状态有重要影响,因此,测量结果会有差异,不过数量级总在这个范围。

应该强调的是,用光电流效应测量 CO₂(00⁰1) 和 (10⁰0) 的弛豫速率,并不仅仅是 CO₂(00⁰1) 和 (10⁰0) 两能级的弛豫速率,

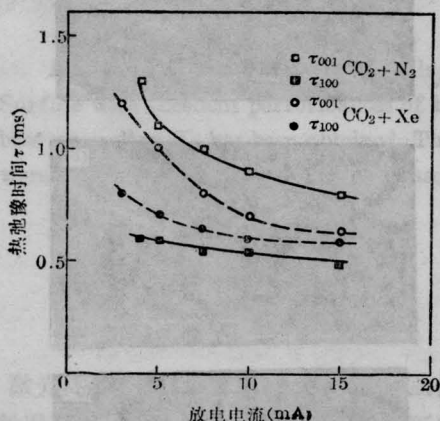


图5 不同组分的混合气体中, CO₂(10⁰0)和(00⁰1)能级的热弛豫时间随放电电流的变化

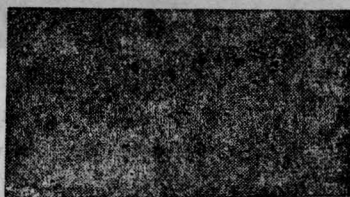


图6 在 CO₂+Xe 中, τ_{100} 和 τ_{001} 值接近时的 CO₂ 光电压波形 ($i_0=7.5$ mA)

标尺: y轴 1 V/div, x轴 1 ms/div

(下转第 133 页)

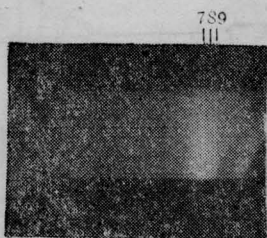


图 10 Co460-乙醇溶液输出的激光谱线
7—435.8 nm, 8—434.7 nm, 9—433.8 nm

3.5 激光输出波形的观察

chl *a* 在蓝光区域输出的激光序列脉冲示波图如图 11 所示。根据 Roess-Lin 的谐振腔瞬变理论以及 Scott 等人^[7]的实验结果可推得 chl *a* 输出激光的脉宽 < 6 ps, 但其脉宽的下限则受腔内光子寿命 ~ 1 ps 所限制。由照片还可看出序列脉冲中单个脉冲的数目

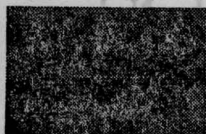


图 11. chl *a* 染料激光器输出激光的典型示波轨迹

(上接第 148 页)

四、结 论

理论分析和实验结果表明, 利用重铬酸盐明胶全息干板可以多次曝光记录的特性, 可以实现高质量的图像相减。同时这也是一种简单实用、方便可靠的方法。

本文作者感谢母国光教授所给予的指导和帮助。

(上接第 152 页)

而应包括所有因 $00^01 \rightarrow 10^00$ 跃迁而引起其它振动能级, 如 $\text{CO}_2(00^0v)$ ($v=1\sim4$) 粒子数变化对热弛豫的作用, 以及还包括电子碰撞弛豫速率。因此, 实际的 $\text{CO}_2(00^01)$ 和 (10^00) 能级的寿命比热弛豫时间还要大一些。

比泵浦序列脉冲的脉冲数要少。

四、结 束 语

我们的实验表明, 适当选择 chl 分子的施主分子, 在合适的泵浦光功率和谐振腔条件下通过分子激发态之间能量的转移激发可以实现 chl 分子的蓝色激光发射。通过对 chl 分子的蓝色激光发射的研究也可以研究 chl 分子在蓝光区域的能级分布并为 chl 分子的光合作用提供有用信息。

参 考 文 献

- 1 Hindman J C *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1977; **74** (1): 5
- 2 Hunt J E *et al.* *Chem. Phys.*, 1983; **82**: 413
- 3 de Wilton A C, Koningstein J A. *Chem. Phys. Lett.*, 1985; **114** (2): 161
- 4 刘一先 *et al.* 复旦学报(自然科学版), 1981; **20**(1): 82
- 5 刘一先 *et al.* 光学学报, 1986; **6** (1): 1
- 6 陈凌冰 *et al.* 中国激光, 1984; **11** (7): 396
- 7 Scott Gary W *et al.* *IEEE J. Quant. Electr.*, 1983; **QE-19** (4): 544

参 考 文 献

- 1 Ebersohn John F. *Optical Engineering*, 1975; **14**: 436
- 2 Francon M *et al.* *Opt. Commun.*, 1971; **4**: 173
- 3 Francon M. *Opt. Acta*, 1973; **20**: 1
- 4 黄德根等. 光学学报, 1984; **4**(2): 139
- 5 Smith H M *et al.* *Holographic Recording Materials*, Springe-Verlag, New York, 1977
- 6 Francon M. *Laser Speckle and Application in Optics*, Academic Press, New York, 1979

参 考 文 献

- 1 Aoki Tadashi *et al.* *Japan J. Appl. Phys.*, 1971; **10**, (3): 332-338
- 2 Shimizo Fumiko O *et al.* *Japan J. Appl. Phys.* 1983; **22**(7): 1144-1151 48
- 3 归振兴 *et al.* 中国激光, 1988; **14**(7): 406
- 4 Kovacs M A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1966; **8**(5): 32