

## 短文选译

# 液体光激光器中的折射梯度效应

H. Winston 和 R. A. Gudmundsen

甚至应用目前最好的荧光液体，要获得光激光器阈值所需要的激发程度，是高达足以在液体中建立起相当大的热和折射梯度。折射梯度的存在使射入光激光器腔中的光线发生偏转，产生的损失与不同轴或不规则的反射器引起的损失相象。这种效应以在 $-13^{\circ}\text{C}$ 时 Eu-TTA 在甲苯中溶液作为一个例子说明。其中，开始平行于轴的光线在行经 4 厘米中偏转大约 $1^{\circ}$ 。提出了避免折射梯度不良影响的一些建议。

## 引 言

已经知道，固体中折射系数的不均匀对光学波形和最低阈值功率有重要的影响<sup>[1]</sup>。可以预料，在液体中不存在晶体中引起不均匀性的那种应力，这激起了应用荧光液体光激光器方面的兴趣。但是，我们将指出由于光泵作用而现出温度和折射率梯度，这种影响可能阻止在其它方面都适合的液体的光激光作用。

图 I 定性地表示了所发生的情况。由闪光灯来的泵光照射在荧光液体上；泵强度由于吸收作用随着定向液体内的透入深度而减小。泵能量的一部分不表现为荧光而产生热。由于经历的时间较系统的热时间常数短，故单位体积内温度的升高与放出的热量成比例。局部折射系数是局部温度的函数。在表面处温度最高，折射率最低，于是原来平行于表面的光线便向内部高折射区弯曲，极限情况为光线由激发区完全偏转出去，就推荐一个光激光器设计而论，我们将说明，即使使用目前最佳荧光液体，光线的偏转也是颇大的。

## 一种液体光激光器的建议

某些稀土螯合物溶液具有光激光器工作物质所必需的一些性质<sup>[2,3]</sup>。 $\beta$ -一二酮类稀土螯合物中可借助于螯合的有机基团的电子跃迁而吸收紫外光子<sup>[4]</sup>，分子很快离开紫外跃迁的高能态随同一部分激发能以热的形式析出，其余能量激发稀土离子在 4f 层中的电子，4f 层的激发能级在发射荧光光子后降落到较低的能级。在某些条件下量子产额能够接近 1；吸收一个紫外光子便发射一个荧光光子。由于一些受激分子没有到达荧光能级（在这种情况下原来吸收的紫外光子完全表现为热），或者由于 4f 层荧光能级到基态的无辐射跃迁与辐射跃迁相竞争，都可使量子产额小于 1。

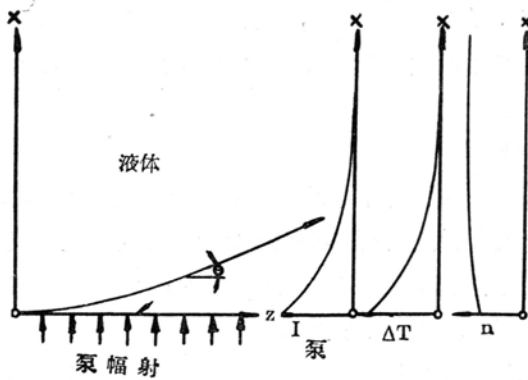


图1 有热和折射梯度的液体中的光路。右边三个图表示泵辐射强度，局部温度和局部折射系数与x的依积关系。

特别是噻吩甲酰基三氟丙酮铈螯合物 (简称为 Eu TTA) 在不同溶液中的荧光和光谱性质已经在本实验室中研究过 [5.6]。在表 I 中列出了当假定每厘米损失为 1% 时它的一系列溶液在阈值所需要超过的粒子数。

在 Eu TTA 中较低的光激励器能级就是 6100 埃附近最强荧光跃迁的大约高于基态  $1000 \text{ cm}^{-1}$  的那个能级。在这个状态中分子的平衡分数是  $e^{-100/KT}$  数量级，或是在室温时为 0.008。关于 Eu TTA 的浓度将被说明，较低光激励器能级的粒子数与所必须超过的粒子数相比较是可以忽略的。因此，达到

阈值时较高能级的粒子数将与表 I 列出者相近。在应用氙闪光灯脉冲照射的基础上激发程度是易于实现的。

表 I. Eu TTA 的性质

溶 剂	丙 酮	甲 苯 25℃	甲 苯 -13℃
辐射寿命 $\tau$ 秒	$5.85 \times 10^{-4}$	$6.80 \times 10^{-4}$	$6.80 \times 10^{-4}$
观察寿命 $\tau$ 秒	$5.65 \times 10^{-4}$	$5.05 \times 10^{-4}$	$6.88 \times 10^{-4}$
量子产额, $\Phi$	0.56	0.2	0.3
对每厘米损失 1% 时每厘米 <sup>3</sup> 在阈值时			
需要超过的粒子数	$2.3 \times 10^{17}$	$4.3 \times 10^{17}$	$2.8 \times 10^{17}$
最低曲度克分子/升	$7.0 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$
最大分子消光系数 $\epsilon$ 升/克分子-厘米	$6.0 \times 10^4$	$6.0 \times 10^4$	$6.0 \times 10^4$

### 低 极 限 浓 度

由于铈离子的 4f 电子系统几乎与螯合物内其它电子完全不相偶合。我们预料，螯合物分子的基态和发生荧光的 4f 系统的激发能级二者均将显示其强的紫外吸收。在后一种情况中吸收的紫外光子将首先使分子上升到双重激发态，由它再按各种途径下落至基态。假如下落的途径不造成分子进入 4f 系统的光能级，净效应将是由于紫外泵辐射本身引起荧光猝灭。然而似乎有理由有一部分双重态激发分子将落入荧光能级经发射一个荧光光子而回到基态。

为了要讨论双重激发作用，我们作了一些简的假定：基态和荧光态被作为仅有的长寿命能态。Q 是基态分子吸收泵光子产生荧光能级分子的几率。q 是吸收泵光子之后荧光能级分子再返回去的几率。荧光态分子密度变化率由式(1)给出：

$$dN_u/dt = \sigma[QN_0 - (1-q) N_u] I - N_u/\tau \quad (1)$$

式中  $N_0$  和  $N_u$  是基态和荧光态的分子密度,  $I$  是泵光子流,  $\sigma$  是基态和荧光态取相等数值的吸收截面积。  $\tau$  为荧光寿命。当在比  $\tau$  短的时间内  $p$  个泵光子为螯合物分子吸收时, 荧光能级螯合物分子的分数是:

$$Q(1+Q-q)^{-1}[1-e^{-p(1+Q-q)}]$$

$P$  足够高时, 分数值接近  $Q(1+Q-q)^{-1}$ , 只有假定  $q$  等于 1 (这一般是极不可能的) 所有的分子才能到达荧光能级。假如  $q$  为零, 不管光泵强度怎样, 螯合物分子最大分数是  $Q(1+Q)^{-1}$ ; 当  $q=Q$  时最大分数为  $Q$ 。  $Q$  相当于表 I 中列出的观察的量子产额  $\phi_2$ ; 但是他们必然不相等。除非荧光态没有无辐射的跃迁。比值中  $Q/\phi$  由辐射寿命与观察的荧光寿命之比  $\tau_r/\tau$  得到 [5]。取激发分子的最大分数为  $\phi$  是适当的和接近正确值的。那末, 最低极限浓度为  $6 \times 10^{20} \phi$  用来除阈值的激发能级的密度数。

### 体 积 的 限 度

最低浓度极限的存在要求在可能的光激光器结构中有严格的大小限制, 在浓度为  $m$ , 对泵光的消光系数为  $\epsilon$  的溶液中吸收长度为  $(2, 3 \text{ cm})^{-1}$ , 对低极限的丙酮溶液在吸收峰处仅仅为 0.01 厘米。当然, 吸收峰波长之外的光对激发荧光也是有效的。因此全部吸收带积分的有效吸收长度将高一些, 然而泵辐射通过液体溶液的光程不可能较吸收长度大几倍而不需要相当高地增加泵能量。

图 2 示意性地表示一些满足大小限制的几何图形。在各情况中长度为 10 厘米, 有 90% 的反射镜, 每一厘米反射损失为 1%, 图 2(a) 是一含 Eu-TTA 丙酮溶液, 直径 0.05 厘米的圆柱管, 每通过一次绕射损失几乎达 20%, 这是相当高的 [7]。绕射损失可用改变为图 2(b) 那样的共焦反射镜而减小, 无论怎样在共焦系统腔中所需要的波形将沿轴集中。

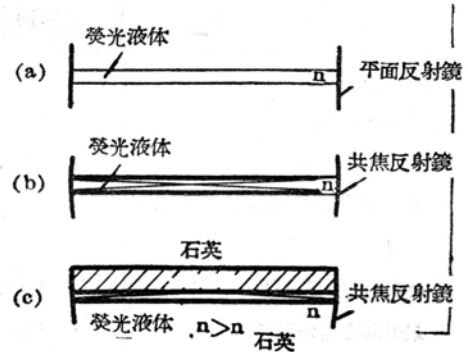


图 2 建议的液体光激光器结构示意图

在这里由于泵辐射吸收作用, 接近表面激发是最小的。在这结构中许多泵辐射被浪费在轴外区域内。这个区域与低损耗波形无关。图 2(c) 表明解决此困难的办法, 这个腔基本上是共焦的但放置了一块透明的介质。共焦反射镜的轴位于介质—液体界面内, 介质的折射系数必须比液体低, 这样使得液体中的光线发生大致平行于轴的全反射聚集。对此交界面的象以全反射而汇集在一起的这个系统的行为与通常的共焦腔是一样的。假如溶液为 Eu TTA 甲苯溶液 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $n=1.49$ ,  $-13^\circ\text{C}$   $n=1.51$ ) 石英是一种恰当的介质, ( $n=1.46$ )。这样, 光泵辐射穿入透明石英, 并在包含轴的石英—液体界面处发生最强的激发。在下一节中我们将推定由激发产生的温度梯度和本来沿轴的光线的偏转。

### 温 度 梯 度

如图 1 所示, 当激发光子通过溶液时由于吸收而减少。所吸收能量依激发光线局部强度

部分轉化为热。但是每个光子至少为  $\phi h(\nu_{\text{吸收}} - \nu_{\text{发射}}) + (1 - \phi) h\nu_{\text{吸收}}$ ，高强度时多重吸收还要引起更多的热。我們將对閾值情况由表面溫度上升粗略地确定溫度梯度。假定溫度按指数規律升降，长度与激发辐射的吸收长度相当，我們所取的吸收长度符合于  $\epsilon = 10^4$  升/克分子的情况。吸收和发射峯在 3350 埃和 6115 埃<sup>(5)</sup>，甲苯的热容量約为  $1.4$  焦尔度 $^{-1}$ 厘米 $^{-3}$ ，每分子吸收  $P$  个光子时。溫度的上升为每立方厘米分子数与  $P$  和每个被吸收光子所析出的(焦耳)热的連乘积，用产物的热容量(焦耳，度 $^{-1}$ 厘米 $^{-3}$ )相除而得到，对在  $-13^\circ\text{C}$ ，濃度为  $1.6 \times 10^{-3}$  克分子的 Eu TTA 甲苯溶液，溫度上升为  $0.34P^\circ\text{C}$  和有效吸收长度为  $0.027$  厘米。

假如一种物质除量子效率为之外，其余性质全与甲苯相同，只需要总濃度比閾值濃度大一点点，或約为  $4.7 \times 10^{-4}$  克分子。在这种假設的情况中溫度上升为  $0.054 P^\circ\text{C}$  和吸长度为  $0.093$  厘米。

我們預料建立热梯度的時間較热弛豫時間为  $CPL^2/K$  为短，这种方式建立的热梯度是稳定的。C、P和K 分别为热容、密度和热导，而 L 是特征长度。当我們取 L 为  $0.03$  厘米的吸收长度时，热弛豫時間大約是 1 秒，在直接閃光之后，流体的溫度为：

$$T(X) = T_0 + T_m e^{-ax} \quad (2)$$

X 是至表面的距离， $1/a$  是有效吸收长度， $T_0$  是起始溫度， $T_m$  是表面上升的溫度。

### 光 綫 的 偏 轉

由于溫度梯度也存在一个折射梯度，

$$\partial n / \partial x = (dn/dT)(\partial T / \partial x) = 2\nu T_m e^{-ax} \quad (3)$$

$r$  是  $dn/dT$  的度量，对于甲苯其数值为每  $^\circ\text{C}$ ， $6 \times 10^{-4}$ ，这个值对許多有机液体都差不多。在 X 方向折射指数梯度中光路由下式得到：

$$\frac{(d^2/dz^2)}{1 + (dx/dz)^2} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4)$$

假如左边分母可以忽略，則(4)式是容易积分的。用(3)式取代  $(2n/2x)$ ，並且  $n$  本身变化被略去，这样：

$$dx/dz = (2\nu T_m/n)^{1/2} (1 - e^{-ax})^{1/2} \quad (5)$$

式(5)专门用于从  $X=0$  开始，平行于軸的光綫，长度  $(2\nu T_m/n)^{1/2}$  是小的，因此式(4)中忽略  $(dz/dz)^2$  是可以的。再进一步积分：

$$\left( \frac{2\nu T_m}{n} \right)^{1/2} Z = 1/a \ln \frac{1 + (1 - e^{-ax})^{1/2}}{1 - (1 - e^{-ax})^{1/2}} \quad (6)$$

对于我們的  $-13^\circ\text{C}$  甲苯溶液的实际情况，激发足夠强，以致在表面处每一螯合物分子吸收  $P$  个光子， $T_m$  按  $0.34 P$  求得。对閾值情况  $P$  必須大于 1，但是假如我們低估这个影响，取  $P=1$ ，这样一条原来平行于軸的光綫最終将相对于軸傾斜  $0.016$  弧度 ( $0.92^\circ$ )，許多这样的弯曲当光綫通过 Z 軸方向发生在  $3.6$  厘米  $X=a^{-1}$  的距离之前便发生了。很显然，这样大的偏轉将引起相当于极坏的不同心反射鏡那样的損失。

在理想的量子效率为 1 的情况中， $P=1$  的条件所滿足閾值的要求，最終偏轉是  $0.0066$

弧度,在此情况中,原来沿轴的光线在Z轴方向行经30厘米后通过  $X = a^{-1}$ ,甚至在理想情况中,流体内光线的偏转将引起大的损失,在实际情况中,量子效率小于1,这种效应就更为重要。

## 討 論

折射梯度問題說明,主要的困难是由于需要的激发能太大。这是光激光器物质与荧光綫宽度及量子效率有关的基本性质。然而 Eu TTA 有超过我們所知的任何液体的优越性,所需的激发能因未用介质反射器而减少。但是,即使在这种情况下,折射偏转仍然是重要的。

对  $dh/dT$  为零值的溶液,将不显示折射梯度。水在接近冻点时满足这个条件;但是作为对希土螯合物的溶剂在其它方面是不满意的,我們尚未发现任何既有合适的荧光性质和  $du/dT$  为零的系統。

原则上可能作到在装置的一个区域内激发荧光液体,並强制它流到另外的将发生受激发射的区域。流动必須极其迅速,使得激发区域与发射区域間經過時間比自发荧光寿命要短,假如流动又足夠混乱,溫度梯度可以消失。

不试图消除折射梯度,而相反的加以利用也是可能的, Tonks<sup>(9)</sup>指出按  $n^2 = n_0^2(1 - \alpha x^2 - \beta y^2)$  变化的折射梯度电磁波将被限定于Z轴附近。在X方向这种变化能用閃光灯均匀地照射  $X = \pm W$  的透明的液体薄壁的任一面而基本上完成。我們已經指出过,在  $X = 0$  处产生的溫度最低,折射率最高,y方向內的变化能用插入其透过率对选择y函数适当的滤光器的方法完成,这个系統是用垂直于Z轴反射鏡而完全的。

剛才所抽述的系統依賴于这种假定,即在閃光之后,由吸收泵光子建立的溫度分布对自发衰減大小時間是稳定的。在閃光之前溫度均匀的流体由一溫度恆定的大容器供应,使之通过光激光器池,系統受到阻碍时大部分泵能量单纯轉化为热,而立溫度梯度,仅其中相当少的一部分沿Z轴参与所預料的低損耗波形。

热梯度通过折射指数的溫度系数 ( $dn/dT$ ) 而产生有害的影响,我們料定,这种影响对通常使用軟有机物质(玻璃,塑料)的比使用坚硬的晶体更重要。

## 小 結

我們考虑了由于吸收激发光而引起折射梯度降低了荧光液体光激光器实现的問題,由經驗看来,假如不是不可能的話,要在通常的光激光器結構中建立液体的受激发射条件是很困难的。我們认为,也可能有办法消除梯度,或有益地加以利用,但是目前还没有获得証明。

## 参 考 文 献

1. M. L. Lipsett and M. W. P. Strandberg, Appl. Opt. 1, 843 (1962).
2. R. E. Whan and G. A. Crosby, J. Mol. Spectry. 8, 315 (1962).
3. M. L. Bhaumik, H. Lyons, and P. C. Fletcher, J. Chem. Phys. 38, 568 (1963).
4. S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 10, 214 (1942).
5. H. Winston, O. J. Marsh, C. K. Suzuki, and C. L. Telk, J. Chem. Phys. 39, 267 (1963).
6. R. A. Gudmunhsen, O. J. Marsh, and E. Matovich, J. Chem. Phys. 39, 272 (1963).
7. A. G. Fox and T. Li, Bell System Tech. J. 40, 453 (1961).
8. S. Wolin, J. Opt. Soc. Am. 43, 373 (1953).
9. L. Tonks, J. Appl. Phys. 33, 1980 (1962).

譯自 Appl. Optics. Vol. 3, № 1 (1964) p. 143—146

(卓敦水譯, 馬笑山校)