

连续波与脉冲激光器在三重态-三重态湮灭上 转换中的应用 (特邀)

曹怀满, 侯玉琦, 赵建章

(大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要: 三重态-三重态湮灭上转换是一种新型光子上转换技术, 具有使用连续波光源激发、上转换波长灵活可调和上转换量子效率高等优点。在该上转换过程中, 三重态光敏剂吸收激发光、发生系间窜越并作为三重态能量给体, 通过三重态能量转移过程, 敏化能量受体, 处于三重态的受体分子发生三重态-三重态湮灭, 产生能发生高效荧光过程的单重激发态 (即上转换发光), 从而将低能量的光子转换为高能量的光子, 这为提高太阳能电池的光电转换效率或光催化的效率等, 提供了一种新的途径。实验中需要选用合适的激光器激发上转换体系产生上转换发光, 并研究其具体光物理过程。如选用连续波二极管泵浦固体激光器 (DPSSL) 作为光源, 激发光敏剂/受体体系进行上转换实验, 可方便地研究激光功率密度对上转换发光效率的影响。此外, 为了研究上转换发光的动力学过程, 使用光学参量振荡器 (OPO) 可调谐纳秒脉冲激光器激发上转换体系, 可以研究光敏剂的三重态寿命、分子间能量转移以及三重态-三重态湮灭等过程的动力学特征。文中介绍了在三重态-三重态湮灭上转换实验中连续波和脉冲激光器的使用方法。

关键词: 连续波 DPSS 激光器; OPO 可调谐脉冲激光器; 上转换; 光敏剂
中图分类号: O644.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20201068

Application of continuous wave and pulsed lasers in triplet-triplet annihilation upconversion (*Invited*)

Cao Huaiman, Hou Yuqi, Zhao Jianzhang

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The triplet-triplet annihilation upconversion is a new technology for photonic upconversion, which has the advantages such as continuous wave excitation, tunable upconversion wavelength and high upconversion quantum yields. In this upconversion process, as the energy donor, photosensitizer absorbs the light excitation, and intersystem crossing occurs, then sensitizes the energy acceptor through the triplet-triplet energy transfer process. Finally, the triplet-triplet annihilation of the energy acceptor in the triplet state generates a single excited state which can produce high-efficiency fluorescence (i.e. upconversion luminescence), thus the low-energy light is converted into higher-energy upconversion luminescence, which provides a feasible method for improving the photoelectric conversion efficiency of solar cells or the efficiency of photocatalysis, etc. It is desired to select appropriate lasers to excite the photosensitizer/energy donor system to study the steady upconversion luminescence and the upconversion kinetics. For instance, continuous wave diode pumped solid state laser (DPSSL) was selected as the light source to excite photosensitizer/acceptor system, upconversion luminescence

收稿日期: 2020-09-10; 修订日期: 2020-10-28

作者简介: 曹怀满 (1998-), 男, 硕士生, 主要从事光敏剂的电子转移、能量转移等方面的研究。Email: CaoHM@mail.dlut.edu.cn

导师简介: 赵建章 (1970-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事电子转移、能量转移和电子自旋极化等方面的研究。

Email: zhaojzh@dlut.edu.cn

was observed, and the effect of laser power density on upconversion luminescence can be studied conveniently. Additionally, in order to analyze the kinetic process of upconversion luminescence, with optical parametric oscillator (OPO) tunable pulsed laser as the light source, the lifetime of the triplet state, the kinetic characteristics of intermolecular energy transfer and triplet annihilation of photosensitizers can be studied. The application of continuous wave and pulse lasers in triplet-triplet annihilation upconversion experiments was introduced.

Key words: continuous wave diode pumped solid state laser; OPO tunable pulsed laser; upconversion; photosensitizer

0 引言

光子上转换技术是指将长波长的光转化为短波长光的技术。目前在太阳能电池等领域中,对太阳光的利用主要集中在可见光波长区域,对于长波长的光的利用并不充分,为了能够更加高效地利用太阳光等自然光源来进行光电转化或光催化化学反应,光子上转换技术逐渐得到了人们的关注^[1-5]。

传统的光子上转换技术包括稀土上转换^[6]以及双光子吸收^[7]等,但是这些光子上转换技术存在上转换效率低、所需激光功率强的缺点。

三重态-三重态湮灭上转换 (Triplet-triplet annihilation upconversion, TTA UC)^[8-12] 是一种新的光子上转换技术,近年来逐渐得到了人们的重视。该上转换方法需使用三重态光敏剂和三重态受体两种化合物,具有使用连续波光源激发、上转换波长灵活可调及上转换量子效率高等优点。为了实现三重态光敏剂/三重态受体体系的上转换发光以及对其微观动力学过程进行研究,在实验中可以选用连续波二极管泵浦固体激光器 (DPSSL) 以及光学参量振荡器 (OPO) 可调谐纳秒脉冲激光器作为激光光源。连续波 DPSS 激光器具有光强可调、准直以及方便使用的优点^[13-14],可以作为激发光源,研究上转换的稳态发光光谱。OPO 可调谐脉冲激光器具有波长可调,波长准确度高、功率高的特点^[15-16],可以作为激发光源研究 TTA UC 过程的瞬态延迟荧光光谱,并获得上转换荧光衰减动力学等信息,这在研究 TTA UC 的原理中具有重要的意义。

1 三重态-三重态湮灭上转换

三重态-三重态湮灭上转换体系中包括三重态光敏剂以及三重态受体。三重态光敏剂吸收长波长的光产生单重激发态 ($^1PS^*$) 布居,经系间窜越 (intersystem crossing, ISC),产生三重激发态 ($^3PS^*$),通过分子间

三重态能量转移 (triplet-triplet energy transfer, TTET),将能量转移给三重态受体,两个处于三重态的受体分子 ($^3A^*$) 经过碰撞发生三重态-三重态湮灭,最终形成受体的单重激发态 ($^1A^*$) (根据自旋统计规律,此过程的几率是 11%^[17]),处于单重激发态的三重态受体弛豫回基态 (ground state, GS) 进而发出短波长的光 (见图 1)。相比于其他两种上转换方法,三重态-三重态湮灭上转换体系具有吸光能力强、激发和发射波长灵活可调、上转换效率高等优点。

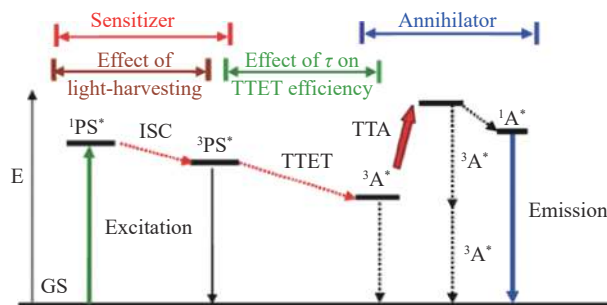


图 1 TTA 上转换机理的雅布隆斯基示意图及能量传递过程

Fig.1 Modified Jablonski diagram illustrating the mechanism of TTA upconversion and the related energy transfer process

为了观测到三重态-三重态湮灭上转换发光,需要使用持续且稳定的单波长激光器进行激发。而二极管泵浦固体激光器具有多种可选择的波长,与上转换体系的匹配性好,且长期连续发射的激光可以保证上转换体系稳定发光^[18],便于观测以及拍摄照片。

对三重态-三重态湮灭上转换微观动力学特征的深入研究,以及对过程的分析,将有利于指导光敏剂的分子结构设计。使用光学参量振荡器 (OPO) 可调谐纳秒脉冲激光器对上转换体系进行激发,并通过示波器将信号数字化,可以得到上转换体系的纳秒瞬态延迟荧光光谱以及在特定波长检测的上转换荧光衰减动力学曲线。通过光谱分析,可以较为直观地观察到三重态-三重态能量转移的过程 (微秒时间尺度),并通过三重态寿命的变化获得相关湮灭常数等信息。

2 连续波 DPSS 激光器激发的 TTA 上转换过程

二极管泵浦全固态激光器兼具激光二极管以及传统固体激光器的优点,极大地提高了激光器的性能。连续波 DPSS 激光器以 Nd:YAG 为工作物质,泵浦头作为泵浦源,通过泵浦源、光耦合器和输出耦合器,可持续发出稳定波长的激光。侧面泵浦耦合示意图如图 2 所示。

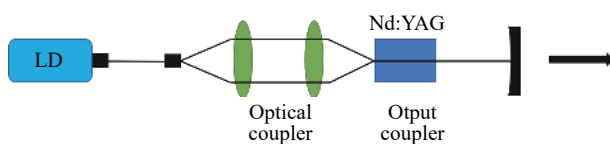


图 2 侧面泵浦耦合示意图

Fig.2 Schematic diagram of side pump coupling

笔者所在课题组使用连续波 DPSS 激光器 (实验中的常用激光器波长: 445、479、510、532、635 nm 等) 作为光源,以 Bodipy 类化合物作为三重态光敏剂 (见图 3),以芘为三重态受体,在氮气气氛下的溶液中实现了三重态-三重态湮灭上转换发光。

以三重态光敏剂 BDP-PXZ-1/芘上转换体系^[19]为例,实验选用 MGL-III-510 nm-100 mW 型的连续波 DPSS 激光器,可以长期稳定地输出功率为 0~400 mW/cm² 的波长为 510 nm 的绿色激光 (功率连续可调)。对于三重态光敏剂 BDP-PXZ-1,其最大吸收

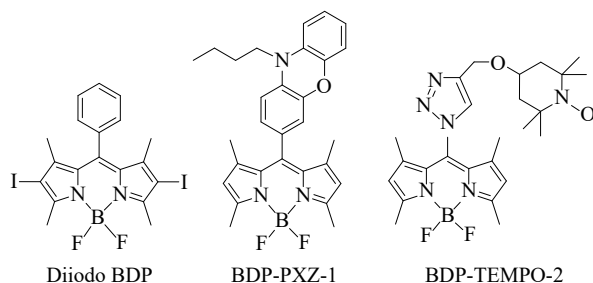


图 3 典型三重态光敏剂的分子结构图

Fig.3 Molecular structures of typical triplet photosensitizers

波长位于 504 nm,而其发光波长位于 520~800 nm 处,在除氧的甲苯溶液中吸收光子后发出黄色的荧光。对于能量受体芘,其最大吸收波长位于 430 nm 处,而其发光波长位于 420~480 nm 处,荧光呈蓝色。将光敏剂与受体在除氧的甲苯中混合,使用波长为 510 nm 的激光器激发 BDP-PXZ-1/芘上转换体系,光敏剂 BDP-PXZ-1 吸收激光中的能量,到达单重激发态,其中一部分单重激发态产生电荷分离态并弛豫回到基态 (ground state, GS),发出黄色荧光;而另一部分单重激发态则经过系间窜越过程到达光敏剂的三重激发态,继而经过分子间能量转移过程将能量传递给受体芘的三重态。当处于三重态的芘达到一定浓度时,处于三重激发态的两个受体经过分子间碰撞产生湮灭,形成芘的单重激发态,从而弛豫回到基态,发出蓝色荧光。

由荧光发射光谱 (见图 4(a)) 可以得知,通过在

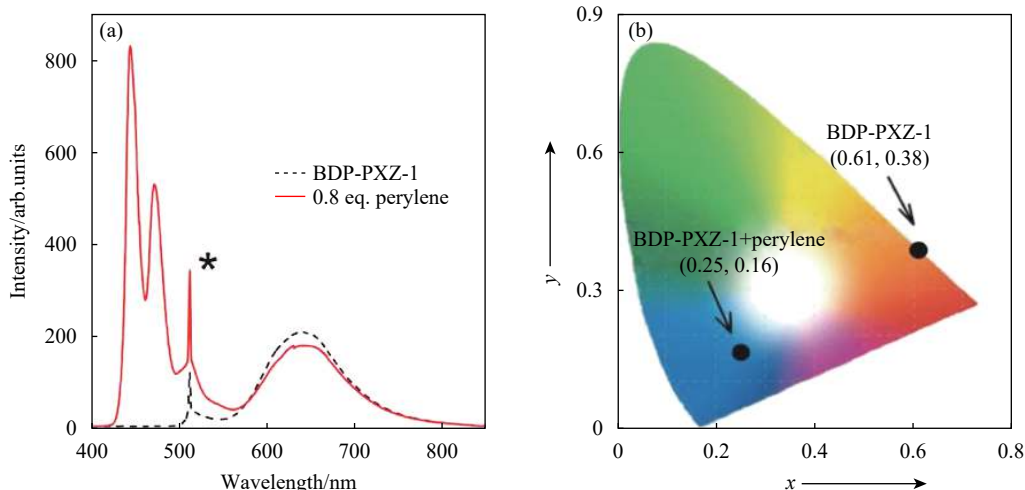


图 4 (a) 三重态光敏剂 BDP-PXZ-1/芘上转换体系在 510 nm 连续波 DPSS 激光器激发时的荧光发射光谱与 (b) CIE 色度图

Fig.4 (a) Fluorescence emission spectra of the triplet photosensitizer BDP-PXZ-1/perylene upconversion system excited by a 510 nm cw DPSS laser and (b) CIE diagram of upconversion

BDP-PXZ-1/芘的上转换体系中选择性激发三重态光敏剂, 最终观察到了芘的荧光峰, 其主要发光峰位于 420~480 nm 范围处。

由上转换荧光的照片 (见图 5) 以及相应的 CIE 色度图 (见图 4(b)), 观察到了在 510 nm 连续波 DPSS 激光器的持续激发下形成的蓝白色的上转换发光。而通过滤光片滤掉光敏剂自身发出的荧光之后, 可以看到由芘发出的蓝色荧光。

在连续波 DPSS 激光器激发的上转换实验中, 也可以研究激光器的激光功率对上转换发光强度和效

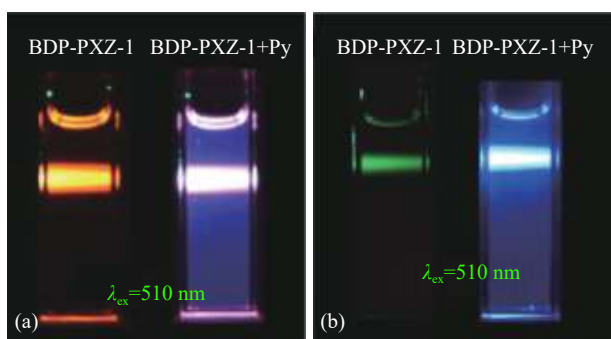


图 5 (a) 510 nm 连续波 DPSS 激光器激发脱气甲苯溶液中的光敏剂本身和混合 BDP-PXZ-1/芘上转换体系的发光照片, 以及 (b) 使用 380~520 nm 滤光片所获得的照片

Fig.5 (a) Photographs of the fluorescence of BDP-PXZ-1 alone and the BDP-PXZ-1/perylene upconversion system in deaerated toluene excited by 510 nm continuous wave DPSS laser and (b) photographs with band-pass filter (transparent in the range 380-520 nm)

率的影响 (见图 6)。以三重态光敏剂 BDP-TEMPO-2/芘上转换体系为例^[20], 上转换发光强度与激光器激光功率密度之间呈现出一定的线性规律。在激光功率密度低于 171 mW/cm² 时, 上转换发光强度与激光功率密度之间呈线性关系, 斜率为 1.78; 而在激光功率密度高于 171 mW/cm² 时, 二者之间的斜率为 1.06。这说明在低功率辐照下的上转换体系的发光强度与激光功率密度之间近乎呈现二次关系, 而随着激光功率密度的增大, 其线性关系逐渐趋近于一次方。实验得到了此体系的能量阈值, 在阈值前后激光功率密度对上转换发光的影响不同, 且在激光功率密度处于阈值时, 上转换效率最高^[21]。此实验验证了上转换过程中存在的三重态-三重态湮灭过程。

此外, 使用 532 nm 连续波 DPSS 激光器持续辐照 diiodo BDP/芘上转换体系^[22], 可以获得随着激光照射时间的增加, 上转换发光光谱的变化 (见图 7)。可知上转换发光在一定时间内的光谱变化很小, 发光稳定。

综上所述, 由于连续波 DPSS 激光器具有可以长期连续稳定发射激光的优点, 非常适合研究 TTA 上转换中的发光现象。并且连续波 DPSSL 在可见光区如红、绿、蓝、紫 (670、660、656、627、594、532、520、510、473、457、451、430 nm 等) 处均已获得激光输出。在 1~100 mW 的功率范围内输出非常稳定, 且使用寿命较长, 可作为比较理想的光源, 进行上转换实验。

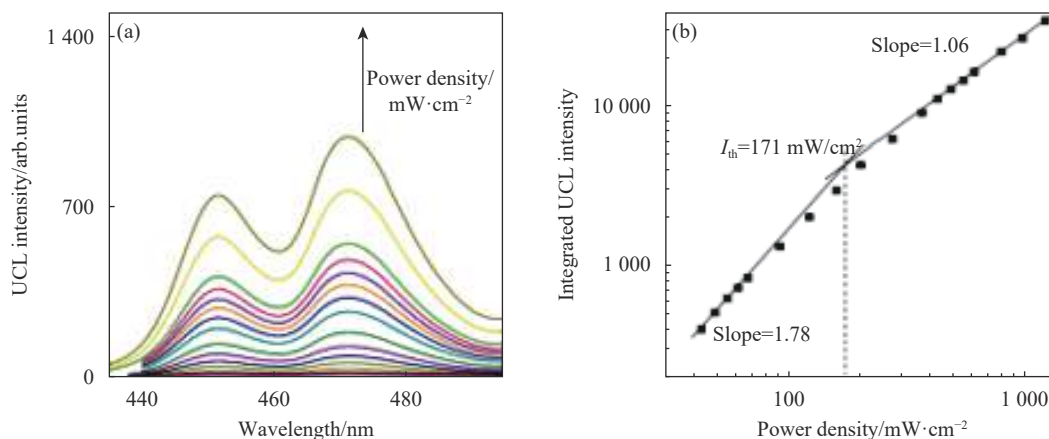


图 6 (a) 不同激光功率下的 BDP-TEMPO-2/芘体系上转换发光光谱以及 (b) 发光强度与激光功率的拟合曲线

Fig.6 (a) Upconverted fluorescence of BDP-TEMPO-2/perylene excited by different laser powers and (b) the emission intensity plotted as a function of laser power

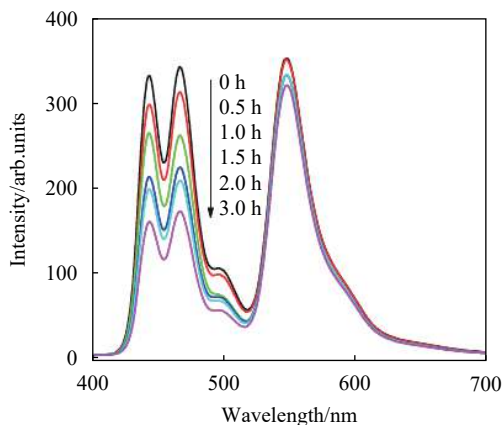


图 7 532 nm 连续波 DPSS 激光器激发的 diiodo BDP/芘体系的不同时间的上转换发光光谱

Fig.7 Variety of the upconverted fluorescence intensity of diiodo BDP/perylene under different illumination time of 532 nm cw DPSS laser

3 OPO 可调谐纳秒脉冲激光器监测 TTA 上转换动力学过程

由 Nd: YAG 激光器输出三倍频脉冲 355 nm 的泵浦光, 通过光学参量振荡器 OPO 可输出波长覆盖 410~2 500 nm 的宽带单波长脉冲。而闪光灯泵浦的 Nd: YAG 激光器的脉宽通常为 5~7 ns, 适用于纳秒-微秒尺度范围内的瞬态光谱研究。

光学参量振荡器以准相位匹配技术^[23]为基础, 在非线性介质中的差频过程中, 每湮灭一个高频的光子就可以产生两个低频的光子。泵浦光与信号光同时入射非线性晶体后, 每一个泵浦光光子都可以分为一

个信号光光子与一个闲频光光子。泵浦光与信号光多次通过非线性晶体, 可以得到经过多次放大的信号光。与其他几种诸如量子级联激光器^[24]、自由电子激光器^[25]以及稀土掺杂固体激光器^[26-27]等相比具有体积紧凑、调谐范围宽、不受抽运光波长的限制等优点。

激光闪光光解技术是应用 OPO 调谐过的短激光脉冲激发样品, 研究激发产生的瞬态物种的一种光谱表征手段^[28]。在文中, 此项技术被应用于研究三重态-三重态湮灭上转换的动力学过程。

以三重态光敏剂 BDP-PXZ-1 与芘的上转换体系为例, 首先研究了氮气气氛下甲苯溶液中只含有光敏剂的溶液, 其纳秒瞬态吸收光谱以及三重态寿命衰减曲线如图 8 所示。

由纳秒瞬态吸收光谱表明, 光敏剂 BDP-PXZ-1 的基态漂白峰位于 504 nm 处, 与紫外可见稳态吸收光谱的数据相吻合, 其激发态吸收峰位于 350~700 nm 处, 这是 Bodipy 三重态的特征信号, 其拟合后的三重态真实寿命为 539.0 μs, 在氮气甲苯溶液中的三重态量子产率为 54%^[19]。同时监测了三重态光敏剂 BDP-PXZ-1/芘上转换体系的 TTA 上转换延迟荧光。

在上转换体系的延迟荧光光谱中(见图 9), 处于 420~600 nm 范围内的发光峰可归属为上转换延迟发光。通过监测 445 nm 处的荧光衰减曲线, 可以明显地看到其衰减曲线由一个长达 16.0 μs 的上升段与 71.9 μs 的下降段构成。此上升段为三重态受体的三

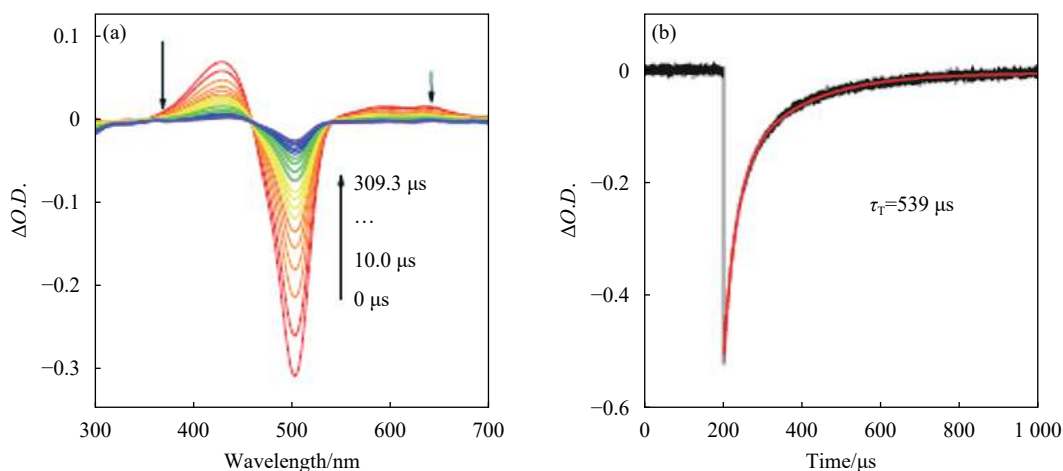


图 8 (a) 495 nm OPO 可调谐脉冲激光器激发的 BDP-PXZ-1 的纳秒瞬态吸收光谱与 (b) 在 504 nm 处的三重态衰减寿命曲线

Fig.8 (a) Nanosecond transient absorption spectra of BDP-PXZ-1 excited by a 495 nm OPO tunable pulse laser and (b) the decay curve of triple state at 504 nm

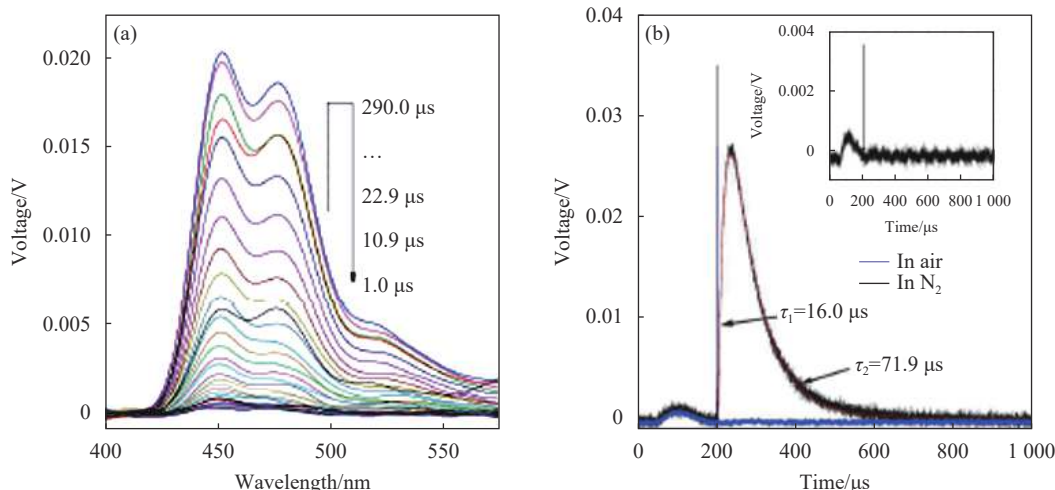


图 9 (a) 510 nm OPO 可调谐纳秒脉冲激光器激发的 TTA 上转换的延迟荧光光谱以及 (b) 在 445 nm 处检测的荧光衰减曲线

Fig.9 (a) Delayed fluorescence spectra of TTA upconversion excited by 510 nm OPO tunable nanosecond pulse laser and (b) decay curves of fluorescence detected at 445 nm

重激发态的激发形成过程(通过分子间三重态能量转移),而下降段则属于三重态-三重态湮灭产生的上转换延迟荧光的衰减过程,其寿命长达 71.9 μs。利用 OPO 可调谐纳秒脉冲激光器激发得到的荧光光谱与荧光衰减曲线提供了上转换发光过程中的动力学数据。

通过对 445 nm 处监测的荧光衰减曲线的分析计算可以得到光敏剂的上转换相关参数(见表 1)。其中 K_{SV} 为 Stern-Volmer 淬灭常数, K_q 为双分子淬灭常数, R_q 为淬灭剂的分子半径, D_q 为能量受体的扩散系数, k_0 为扩散控制的双分子淬灭速率常数, f_Q 为淬灭效率, Φ_{uc} 为上转换量子效率。结合对此三重态光敏剂的稳态光谱的研究以及密度泛函理论计算结果,可以得到此三重态光敏剂/能量受体体系在受光激发时

表 1 光敏剂的上转换相关参数

Tab.1 Upconversion-related parameters of the photosensitizer

Parameter	BDP-PXZ-1
$K_{SV}/10^5 M^{-1}$	7.3
$K_q/10^9 M^{-1}s^{-1}$	6.8
$R_q/10^{-10} m$	3.74
$D_q/10^{-6} cm^2s^{-1}$	9.74
$k_0/10^{10} M^{-1}s^{-1}$	1.24
f_Q	56.5%
Φ_{uc}	12.3%

的光物理过程的近似雅布隆斯基示意图(见图 10)。

三重态光敏剂 BDP-PXZ-1 吸收激光器发出的 510 nm 激光到达单重激发态 (1Bodipy), 通过电荷分离过程 (charge separation, CS) 产生电荷分离态 (charge transfer state, CT state), 经过系间窜越过程产生光敏剂的三重态 (3Bodipy); 通过三重态-三重态能量转移过程将能量传递给花的三重态 (3Perylene), 然后两分子花的三重态发生三重态-三重态湮灭过程形成高能级的花的单重态 (1Perylene (hot)), 经内转换过程形成花的单重态 (1Perylene), 弛豫到基态并发出蓝色荧光。

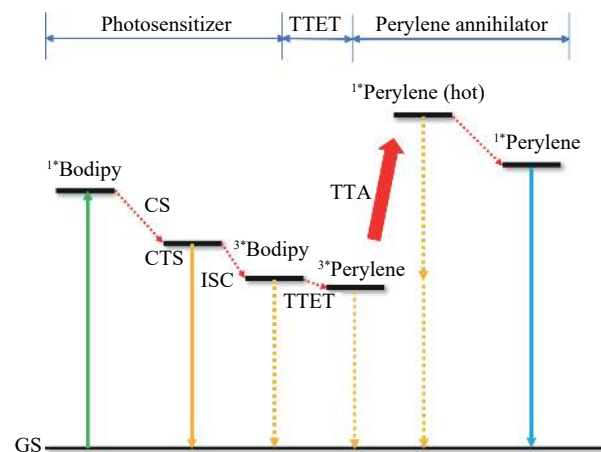


图 10 三重态光敏剂 BDP-PXZ-1/花体系上转换发光的近似雅布隆斯基示意图

Fig.10 Modified Jablonski diagram illustrating the process of the triplet photosensitizer BDP-PXZ-1/perylene upconversion

4 结 论

文中分析了在进行三重态-三重态湮灭上转换实验时不同的激光器起到的作用:以连续波 DPSS 激光器激发上转换体系,由于激光器具有激光输出功率稳定,波长选择方便,功率可调的优点,是用作观察稳态上转换现象、研究不同功率对上转换体系的影响实验的最优选择;以 OPO 可调谐纳秒脉冲激光器激发上转换体系,此激光器具有波长易于调节,脉冲短等特点,适用于监测上转换过程的相关动力学性质。

激光器在光谱学表征领域不仅适用于上转换实验,在其他实验中也可起到重要的作用。例如在测试物质的荧光寿命或者磷光寿命时,常用到皮秒脉冲二极管激光器;在测试物质的荧光光谱或者激光光谱时可使用半导体激光器作为光源。但在光谱学表征领域中使用的激光器仍有不足之处,如 OPO 调谐泵浦光获得的信号光在不同波长处的能量差异较大等。在光谱学研究领域,激光器是不可或缺的激发光源。激光器的革新与改进会带来光物理与光化学领域的进一步发展。

参考文献:

- [1] Haase M, Schäfer H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(26): 5808-5829.
- [2] Kozlov D V, Castellano F N. Anti-Stokes delayed fluorescence from metal-organic bichromophores [J]. *Chemical Communications*, 2004, 46(24): 2860-2861.
- [3] Wang Z, Zhao J, Di Donato M, et al. Increasing the anti-Stokes shift in TTA upconversion with photosensitizers showing red-shifted spin-allowed charge transfer absorption but a non-compromised triplet state energy level [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(10): 1510-1513.
- [4] Mahammed A, Chen K, Vestfrid J, et al. Phosphorus corrole complexes: from property tuning to applications in photocatalysis and triplet-triplet annihilation upconversion [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(29): 7091-7103.
- [5] Dong Y, Dick B, Zhao J. Twisted bodipy derivative as a heavy-atom-free triplet photosensitizer showing strong absorption of yellow light, intersystem crossing, and a high-energy long-lived triplet state [J]. *Organic Letters*, 2020, 22(14): 5535-5539.
- [6] Li T, Liu S, Zhang H, et al. Ultraviolet upconversion luminescence in $Y_2O_3: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ nanocrystals and its application in photocatalysis [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(9): 2882-2886.
- [7] Xu G, Hu D, Zhao X, et al. Fluorescence upconversion properties of a class of improved pyridinium dyes induced by two-photon absorption [J]. *Optics & Laser Technology*, 2007, 39(4): 690-695.
- [8] Singh-Rachford T N, Castellano F N. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(21-22): 2560-2573.
- [9] Zhao J, Ji S, Guo H. Triplet-triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields [J]. *RSC Advances*, 2011, 1(6): 937-950.
- [10] Balushev S, Miteva T, Yakutkin V, et al. Up-conversion fluorescence: noncoherent excitation by sunlight [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(14): 143903.
- [11] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(1): 395-465.
- [12] Singh-Rachford T N, Islangulov R R, Castellano F N. Photochemical upconversion approach to broad-band visible light generation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(17): 3906-3910.
- [13] Hughes D, Barr J. Laser diode pumped solid state lasers [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1992, 25(4): 563.
- [14] Mailam M, Yao J, Wang P. LD end-pumped 946 nm/473 nm continuous Nd:YAG/LBO laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(11): 2931-2934.
- [15] Lin H, Meng X, Xu Y. Implementation of tunable single-frequency optical parameter oscillator based on quasi-phase matching [J]. *Advances in Laser and Optoelectronics*, 2013, 50(6): 34-39.
- [16] Xing T, Wang L, Hu S, et al. Widely tunable and narrow-bandwidth pulsed mid-IR PPMgLN-OPO by self-seeding dual etalon-coupled cavities [J]. *Optics Express*, 2017, 25(25): 31810-31815.
- [17] Birks J. The quintet state of the pyrene excimer [J]. *Physics Letters A*, 1967, 24(9): 479-480.
- [18] Liu Xibin, Ding Weiping. Development and application of laser diode pumped DPSSL[J]. *Journal of Hunan Institute of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2005, 18(3): 49-58. (in Chinese)
- [19] Dong Y, Sukhanov A A, Zhao J, et al. Spin-orbit

- charge-transfer intersystem crossing (SOCT-ISC) in bodipy-phenoxazine dyads: effect of chromophore orientation and conformation restriction on the photophysical properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(37): 22793-22811.
- [20] Wang Z, Zhao J, Barbon A, et al. Radical-enhanced intersystem crossing in new Bodipy derivatives and application for efficient triplet-triplet annihilation upconversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(23): 7831-7842.
- [21] Haefele A, Blumhoff J R, Khnayzer R S, et al. Getting to the (square) root of the problem: how to make noncoherent pumped upconversion linear [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(3): 299-303.
- [22] Wu W, Guo H, Wu W, et al. Organic triplet sensitizer library derived from a single chromophore (BODIPY) with long-lived triplet excited state for triplet-triplet annihilation based upconversion [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(17): 7056-7064.
- [23] Chen D W, Rose T S. In low noise 10-W cw OPO generation near 3/spl mu/m MgO doped PPLN[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics, 2005: 1829-1831.
- [24] Razeghi M, Bandyopadhyay N, Bai Y, et al. Recent advances in mid infrared (3-5 μm) quantum cascade lasers [J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(11): 1872-1884.
- [25] Cramer R, Hillenkamp F, Haglund R F. Infrared matrix-assisted laser desorption and ionization by using a tunable mid-infrared free-electron laser [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1996, 7(12): 1187-1193.
- [26] Tokita S, Murakami M, Shimizu S, et al. Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er: ZBLAN fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(20): 3062-3064.
- [27] Henderson-Sapir O, Munch J, Ottaway D J. Mid-infrared fiber lasers at and beyond 3.5 μm using dual-wavelength pumping [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(3): 493-496.
- [28] Novak J, Windsor M. Laser photolysis and spectroscopy: a new technique for the study of rapid reactions in the nanosecond time range [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1968, 308(1492): 95-110.