

R6G和CV混合染料的激光辐射特性*

孔羽飞 刘宏发 张国威

(北京理工大学, 北京)

摘要: 详细考察了若丹明6G(R6G)和甲酚紫(CV)激光染料组成的二元乙醇溶液体系在532nm光泵浦下的激光辐射, 讨论并分析了在不同浓度配比情况下分子间能量转移和激光辐射规律。

Characteristic of radiation in dye mixtures R6G and CV pumped by 532nm YAG laser

Kong Yufei, Liu Hongfa, Zhang Guowei

(Beijing Institute of Technology)

Abstract: Investigations of laser radiation of ethyl alcohol, R6G and CV mixtures, pumped by 532 nm light source have been made. The energy transfer between molecules in different concentration ratio and the rules of radiation are discussed and analyzed.

一、引 言

染料激光器具有波长可在宽光谱范围内调谐的性能, 因而在许多研究领域有着广阔的应用前景。但如何进一步改善其输出性能, 如拓宽波长调谐范围和提高转换效率等, 仍是许多科学工作者研究和探索的课题。但由于单元染料的谐调范围仍有限, 因此, 人们致力于多元染料辐射特性的探索, 以期获得在更宽光谱范围内的连续调谐和实现宽频率间隔的多频激光运转, 以及满足其它应用的需要。近年来对混合染料辐射性能的研究在理论上和实验上都取得了不少成果。我们考察了R6G和CV激光染料不同浓度配比的乙醇溶液在532nm光泵浦下的激光辐射, 获得了比单一R6G的光辐射连续可调范围宽近两倍的结果, 而且光转换效率也比单一R6G有所提高。本文试图用分子间能量转移的理论对这一实验结果给以解释和分析。

二、理 论

许多研究表明, 适当利用混合染料系统内部分子间的能量转移作用, 可大大改善某些染料的激光输出性能。能量转移的过程为: 给体(Donor)染料分子受到光泵浦而激发后, 将能量部分或全部转移给受体(Acceptor)染料分子, 使受体分子得以激发而产生辐射。这种分子间的能量转移的机制主要有以下三种: 1. 辐射能量转移, 即受体分子吸收给体分子所发

* 本课题为国家自然科学基金资助的项目。

出的荧光而得到激发的过程；2.共振能量转移，也称长距离的偶极-偶极之间的相互作用；3.碰撞能量转移，即分子间的无规则碰撞而发生的能量传递。根据Chinlon Lin^[1]的研究，第三种能量转移比第一、第二种约小一至两个量级，可忽略。

两种不同染料组合能否传递能量而发光，其必要条件是：给体的荧光光谱必须与受体的吸收光谱有重叠，重叠的大小决定了能量转移的多少和发光效率的高低。可用临界能量转移距离 R_0 ^[2]来表示能量转移中共振转移所占比例的大小，同时它的大小也表示了给体与受体分子间相互作用强度的大小。 R_0 的定义为：共振转移速率与给体自去激活速率相等时，给体和受体分子间的距离^[2]：

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 \cdot \Phi_D}{128\pi^6 \cdot n^4 \cdot N} \cdot J \quad (1)$$

式中， $J = \int_0^\infty f_D(\nu) \cdot \epsilon_A(\nu) \cdot \nu^{-4} \cdot d\nu$ ，它反映了给体荧光辐射与受体吸收光谱重叠的程度。 $f_D(\nu)$ 是给体的归一化荧光光谱分布； ν 是波数； $\epsilon_A(\nu)$ 是受体摩尔消光系数； n 是溶剂的折射率，乙醇可取1.38； k^2 是方位因子（其值为2/3）； Φ_D 是给体的量子产率， $\Phi_{R6G} = 0.92$ ； N 为阿佛加德罗常数。在我们所考虑的双元染料能量转移中，必须尽可能减小给体本身的能量转移过程，如自吸收现象。将(1)式中的 $\epsilon_A(\nu)$ 换成 $\epsilon_D(\nu)$ 即可计算出给体本身的临界距离 R_0^{DD} 。因此，可通过控制给体染料的浓度，以达到给体有最佳光辐射的目的。显然，临界距离 R_0 值的大小决定了给体对受体转移能量速率的大小。 R_0 越大，能量转移速率越大。反之，则越小。转移总能量中共振转移能量所占比例可据文献[3]中(2)式近似表示为：

$$\eta_{R\text{平均}} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + g_D} = \frac{\tau_D^{-1} \cdot (R_0/R_{\text{平均}})^6}{\tau_D^{-1} \cdot (R_0/R_{\text{平均}})^6 + \tau_D^{-1}} \quad (2)$$

式中， k_E 为平均能量转移速率； $R_{\text{平均}}$ 为染料分子间平均距离； τ_D 为给体的荧光寿命。 $R_{\text{平均值}}$ 的大小取决于染料溶液的浓度，设 $[D]$ 、 $[A]$ 分别表示给体和受体染料的浓度，则 $R_{\text{平均值}}$ 可由下式决定：

$$R_{\text{平均}} = 7.35 \cdot ([D] + [A])^{-1/3} \text{ (\AA)} \quad (3)$$

(2)式表明，当染料分子间平均距离 $R_{\text{平均}}$ 小于临界距离时，长距离的偶极-偶极共振能量转移的比例迅速增加，因此染料溶液浓度超过某一临界浓度（与临界距离 R_0 相对应）时，能量转移则以共振能量转移为主。如R6G与CV

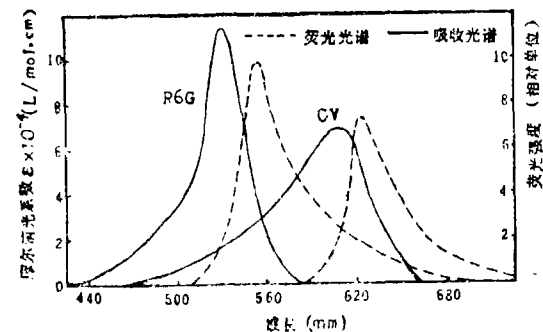


图1 R6G和CV的荧光光谱和吸收光谱

构成的二元染料混合系统^[1]，它们的吸收光谱和荧光光谱如图1所示^[4]。

综上所述，为增大给体对受体的能量转移，“给体-受体”间必须满足^[5]：

a.受体吸收光谱与给体辐射光谱的波段相重叠；

b.临界距离和平均距离必须满足条件：

$$R_0^{DA} > R_0^{DD}, R_0^{DA} > R_{\text{平均}}^{DA} \text{ 和 } R_{\text{平均}}^{DD} > R_0^{DD};$$

c. 给体与受体在泵浦波长上的吸收截面的比值 $\sigma^d(\lambda_p) / \sigma^a(\lambda_p)$ 应足够大, 以利于克服受体的吸收和减小“给体-给体”共振能量转移到最低程度。

三、实验装置和结果

本工作所使用的染料激光器如图2所示。染料盒宽度为20mm; R6G染料为天津试剂厂生产; 甲酚紫CV来自西德Lambda公司; 溶剂为分析纯无水乙醇; 波长由单色仪测定。R6G的浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, CV的浓度由 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 至 $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 变化。在CV的浓度大于 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 情况下, 观测到的混合染料的输出特性与Moeller^[6]的结果相符。本工作的重点是观测了在较高R6G浓度 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 和低CV浓度组合时的辐射规律。

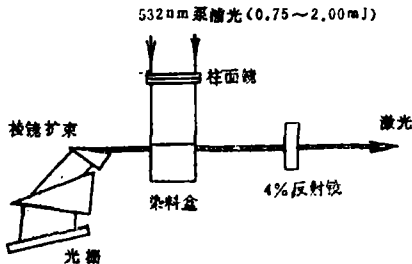


图2 染料激光器实验装置原理图

首先, 在1mJ泵浦能量下, 确定单元R6G染料的最佳浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 左右。然后, 使R6G浓度 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 保持不变, 向溶液里加入CV, 图3为测得不同CV浓度下的辐射光谱, 图4为泵浦能量为0.75mJ时, 不同浓度组合时的输出光谱变化规律。由图3看出, 当泵浦能量 (1mJ左右) 不变时, 在R6G溶液中加入CV。随着CV浓度不断增高, R6G辐射谱先逐渐向长波方向延伸, 然后出现CV短波端的辐射, 整个辐射谱呈现长波端的辐射不断加强。当CV浓度达到 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 左右时, CV辐射进一步提高, 辐射谱的中央开始出现凹陷。实验测得, CV的浓度在 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 至 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 变化时, 可得到从568.5nm到634.5nm的连续谱激光辐射, 宽度可达66nm。而且其总积分辐射强度比单一R6G高许多, 即提高了单一染料的激光转换效率。而当继续加入CV, 其浓度大于 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, R6G的辐射强度开始有所降低, 而CV辐射增强, 凹陷继续增大, 直至出现完全断开, 其变化规律如图4所示。这是因为CV浓度继续增大将导致CV对R6G重叠谱区激发态的猝灭的结

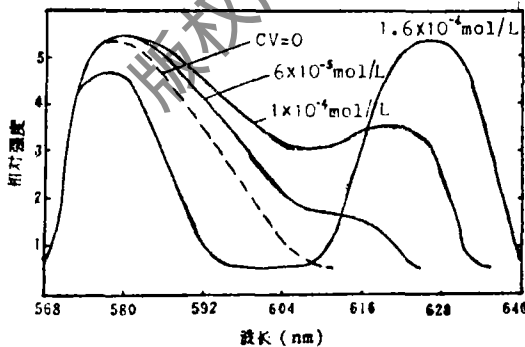


图3 不同CV浓度时的光谱分布 (R6G浓度 $\equiv 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

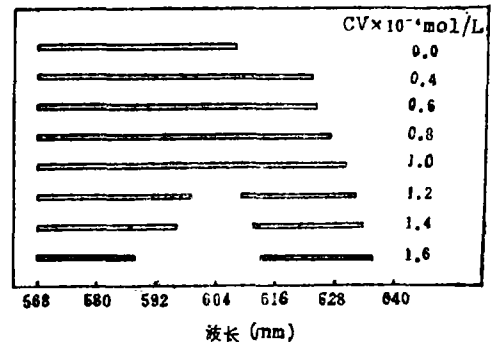


图4 泵浦能量为0.75mJ, 混合染料的光谱覆盖范围 (R6G $\equiv 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

果。图5为R6G = $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, CV = $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 改变泵浦能量得到的输出光谱分布, 随着泵浦能量的增加, 不仅整个光谱区辐射强度都有所提高, 而且马鞍形的凹陷也

逐渐趋于平缓。这是因为在足够强的泵浦条件下, R6G长波端的辐射足以克服CV的猝灭作用的结果。

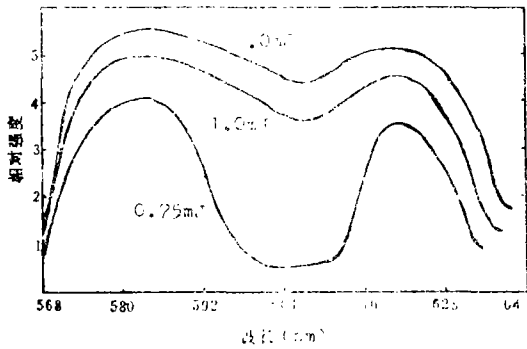


图5 混合染料在不同泵浦能量下的辐射光谱

出: $R_{\text{平均}}^{DD} = 58.3 \text{ \AA}$, $R_{\text{平均}}^{DA} = 57.4 \text{ \AA}$ (CV浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)。则满足 $R_{\text{平均}}^{DD} > R_{\text{平均}}^{DA}$ 的要求, 它表明, 在R6G单元染料内的共振能量转移可不予考虑。另外, $R_{\text{平均}}^{DA} > R_{\text{平均}}^{DD}$ 则意味着“给体-受体”间能量转移速率大于“给体-给体”间的转移速率。最后, 关于 $R_{\text{平均}}^{DA}$ 与 $R_{\text{平均}}^{DA}$ 的关系, 依(2)式, 当受体浓度较小时, 则有 $R_{\text{平均}}^{DA} > R_{\text{平均}}^{DA}$, 这时染料系统的能量转移以辐射转移为主。例如对R6G + CV混合染料溶液(CV浓度: $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 在激发转移形成CV激发态的过程中, 只有大约35%左右的CV激发态分子是由共振能量转移形成, 剩下的约65%则由辐射能量转移产生。只有进一步增加受体CV的浓度使“给体-受体”分子间平均距离减小, 共振能量转移所占比例才会增大。当 $R_{\text{平均}}^{DA} = R_{\text{平均}}^{DA}$ 时, $\eta_{R\text{平均}} \approx 50\%$, 与此相应的受体浓度称为临界浓度, 用 $[A]$ 表示。根据(3)式计算得出: 临界浓度为: $[A]_{\text{CV}}^{\text{CV}} = 8.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。通过控制受体浓度, 即可达到控制能量转移的目的。当浓度高于临界浓度时 ($R_{\text{平均}}^{DA} < R_{\text{平均}}^{DA}$), 能量转移将以共振能量转移为主。

据文献〔7〕中测得的R6G和CV混合染料系统乙醇溶液的转移速率常数: $1.58 \times 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 考虑到R6G的荧光寿命为7.4ns, 利用文献〔1〕中的(3)式可计算出R6G + CV乙醇溶液的临界浓度为 $8.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。它与上述理论计算的结果相一致。

在实际应用中可按以下两种情况分别进行选择:

1. 受体浓度低于临界浓度。此时分子间能量传递以辐射转移为主, 使得可能从混合染料系统中获得拓宽的连续光谱辐射范围。

2. 受体浓度高于临界浓度, 对应着以共振能量转移为主, 并随浓度的增加, 转移速率也迅速提高。如果需要在受体的辐射光谱范围内得到较强的激光输出, 而受体本身对泵浦光的吸收截面又很小时, 则可采用此法, 以提高激光染料的转换效率。

本实验的甲酚紫CV浓度变化范围显然未超过临界浓度 ($R_{\text{平均}}^{DA} > R_{\text{平均}}^{DA}$), 主要是为了利用辐射传递达到拓宽辐射光谱的目的, 连续光谱最宽为66nm, 且随泵浦能量的适当提高, 连续光谱的增益随着增大, 这对整个光谱辐射的性能也有所改善。使染料混合系统总发光强度增

四、分析与讨论

根据图1和(1)式, 可计算出R6G和CV所构成的染料系统在乙醇中的临界距离: $R_0^{DA} = 51.9 \text{ \AA}$ 和 $R_0^{DD} = 41.5 \text{ \AA}$ 。而据文献〔1〕, 该系统在甲醇溶液中的 R_0^{DA} 为 53 \AA , 在乙二醇溶液中的 R_0^{DA} 为 64 \AA 。这表明, 在后两者中的能量转移速率比在乙醇溶液中大。另依(2)式可计算

大的主要原因是受体分子的存在抑制了可以吸收激发光的给体分子激发能的无辐射跃迁过程,并使这部分激发能有效地发生转移。

参 考 文 献

- [1] Lin C, Dienes A. J A P, 1973; 44 (11) : 5050
- [2] Förster. Discuss Faraday Soc, 1959; 27: 7
- [3] Lu P Y, Yu Z X, Alfano R R *et al.* Phys Rev A, 1983; 27: 2100
- [4] Schäfer F P. DYE LASERS. Berlin; Springer Verlag, 1978; 174, 181
- [5] Lu P Y, Yu Z X, Alfano R R *et al.* Phys Rev A, 1982; 26: 3610
- [6] Moeller C E, Verber C M, Adelman A H. A P L, 1971; 18: 278
- [7] 雷 杰, 傅宏郎. 中国激光, 1988; 11: 665

作者简介: 孔羽飞, 男, 1963年10月出生。助教, 硕士。工程物理博士研究生。

刘宏发, 男。工程师。从事可调谐激光研究和教学、实验工作。

张国威, 男。副教授。曾在柏林技术大学任访问学者, 现主要从事可调谐激光、非线性光学、激光光谱等方面的研究和教学工作。

收稿日期: 1990年11月3日。

· 简 讯 ·

华侨大学色心晶体和激光通过国家级鉴定

华侨大学材料物理化学研究所的色心晶体和色心激光科研成果于6月12日在华侨大学通过国家级鉴定, 多项成果达到国际先进水平。这次鉴定是由国家自然科学基金委员会组织的。国家自然科学基金委信息学部主任许振嘉, 光学学科主任王玉堂主持了鉴定会。

由我国“863”高技术计划的倡导者、中国科协副主席、中科院技术科学部主任王大珩教授, 厦门大学校长林祖赓教授, 福州大学黄金陵教授等九位著名的激光和物理化学专家组成的鉴定委员会, 认真听取了课题组所做的研究报告、鉴定委员会测试组所作的检测报告、资料审查组所作的资料审查报告, 进行实地检测和认真细致的讨论后, 作出了鉴定意见。

对色心晶体研究, 专家组认为: 本项研究有效地运用材料物理化学和缺陷化学的理论和研究方法, 形成了特色; 有关研究基本上同步于国际上进展; 在色心晶体理论、工艺和新材料研制等方面进行大量的、系统的、卓有成效的工作, 取得了可喜的成绩, 提出三个理论观点得到实验证实; 研制出六种新晶体; 晶体的均匀性和稳定性好, 属国际先进水平。

对色心激光研究, 专家组认为: 用华侨大学研制的 $KCl(Li^+):F_A(II)$ 晶体和 $NaCl(OH^-):(F_2^+)_{II}$ 晶体在美国的FCL-10型激光器和中国计量科学研究院提供的X型四镜腔激光装置中实现了中心波长为 $2.65\mu m$, 可调谐范围为 $2.48\mu m \sim 2.86\mu m$ 和中心波长为 $1.58\mu m$, 可调谐范围为 $1.45\mu m \sim 1.75\mu m$ 的色心激光输出。结果表明, 色心激光装置属国内首创, 达到国际水平。晶体的均匀性和激光功率稳定性属国际先进水平。

色心激光具有优越的激光性能, 它的可调谐范围宽($0.8\mu m \sim 5\mu m$), 线宽窄(200kHz)脉宽窄(几十个fs), 功率大(瓦级)。因而在光纤通讯、光计算、超高速现象研究及材料科学、物理、化学、生物等高科技领域有极其重要的应用前景。但是, 色心激光器为美国所垄断, 华侨大学色心晶体和色心激光的科研成果不仅填补了国内空白, 而且打破了美国在这一领域的垄断局面, 对促进我国的高科技研究具有重要意义。

鉴定会后, 国家基金委主持了色心激光学术研讨会, 与会专家共同探讨了我国色心激光的研究方向、任务和应用前景, 这对推动我国的色心激光研究将具有重要意义。

(吴季怀 供稿)