

聚乙二醇添加剂增强Rh6G水溶液激光的研究

李银妹

(中国科技大学物理系, 合肥)

摘要: 选择适当的聚乙二醇添加剂量的 Rh6G—水—聚乙二醇溶液, 测量其激光输出、激光阈值和调谐光谱等参数, 研究聚乙二醇对 Rh6G—水溶液的激光增强特性。定性分析溶液的粘滞性对 Rh6G 发射荧光和激光的贡献。

The enhancement properties of laser with Rh6G aqueous solution using polyglycol additives

Li Ying mei

(Department of Physics, University of Science and Technology of China)

Abstract: By selecting the aqueous solution of Rh6G with polyglycol additives, the parameters, such as laser output, laser threshold and harmonious spectra are studied experimentally. Through these experiments, we have studied the properties of the enhancement of Rh6G laser with polyglycol. We also qualitatively discuss effect on fluorescence and laser of dye molecule of the viscosity of solution.

一、引 言

溶剂是激光染料的基质, 当染料和激光谐振腔一定时, 寻求优良的溶剂就成为提高激光输出特性的重要因素。水溶剂较乙醇溶剂具有比热大、膨胀系数小和不易挥发等优点, 特别是在相同热作用下, 引起温度及折射率不均匀性比乙醇溶液小, 这将有利于激光的稳定性。最近国外报道也有采用在染料中掺稀土等方法来提高激光性能的^[1]。

我们在 Rh6G—水溶液 中 添加 了 适 量 的 聚 乙 二 醇 高 分 子 材 料, 抑 制 了 染 料 分 子 在 水 溶 剂 中 的 二 聚 物 的 生 成^[2,3], 保 证 了 单 体 染 料 分 子 对 激 发 能 量 的 有 效 吸 收, 达 到 了 染 料 聚 光 的 增 强 效 果。本 文 将 通 过 测 量 Rh6G—水—聚 乙 二 醇 溶 液 的 激 光 输 出、阈 值 和 调 谐 光 谱 等 参 数, 研 究 聚 乙 二 醇 对 Rh6G—水 溶 液 的 激 光 增 强 特 性。

二、样品制备和选择

本实验所用激光染料溶液, 其溶质为 Rh6G 激光染料, 溶剂为二次去离子水, 添加剂为聚乙二醇, 分子量 600, 浓度为 5×10^{-3} mol/L。

激光测试装置如图1所示。染料激光的泵浦光源为0.53μm YAG脉冲激光。染料激光器中的样品架，可灵活改变更换样品而保持样品基本位置不变。染料激光输出，可以用2m平面光栅摄谱仪记录或用LPE激光微能量计测量。本实验所测吸收光谱采用日本UV-365分光光度计，荧光光谱为常规测试。

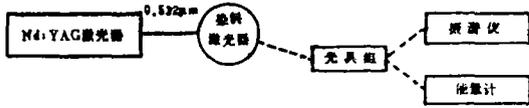


图1 染料激光的测量装置

首先，我们配制了Rh6G—水溶液中添加有不同的聚乙二醇添加剂量的Rh6G—水—聚乙二醇溶液 (0 mg/ml, 60 mg/ml, 90 mg/ml, 120 mg/ml, 150 mg/ml, 180 mg/ml)，分别测量各溶液的吸收光谱和荧光光谱(略)。从这一系列吸收光谱和荧光光谱中，我们得到了Rh6G单体吸收极值强度随聚乙二醇添加剂量的变化规律、Rh6G在水溶液中生成二聚物的吸收峰值强度随聚乙二醇添加剂量的变化规律，以及Rh6G荧光峰值强度随聚乙二醇添加剂量的变化规律。我们将这三种情况综合为图2，从图2中可总结为，在Rh6G水溶液中添加聚乙二醇、Rh6G的单体吸收极值强度和荧光发射强度随着添加剂量的增加而增强。而二聚物吸收极值强度却按指数形式衰减。我们注意到，当添加剂量达到180 mg/ml左右时，二聚物的吸收峰值强度已明显下降并趋向稳定的值，单体吸收也达到了饱和并有下降趋势，而荧光峰值强度仍处在上升趋势。

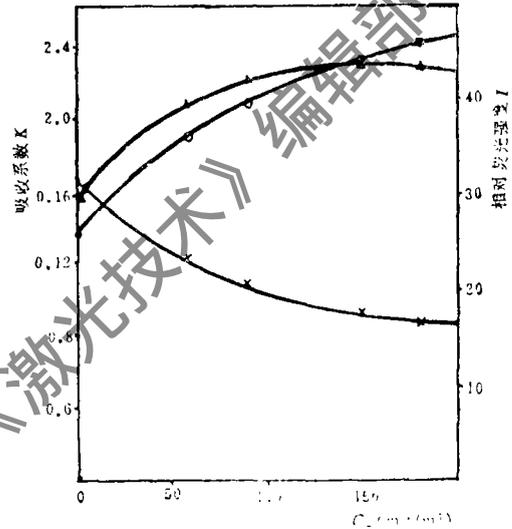


图2 Rh6G—水溶液吸收光谱和发射光谱随聚乙二醇的添加剂量的变化规律

△—Rh6G 单体吸收 ×—二聚物吸收
○—荧光发射

Rh6G染料的荧光强度，表征着每个处于高能级的染料分子能够参与激光产生过程而不致猝灭的能力。而单体吸收强度则反映每个处于基态的染料分子吸收泵浦光而跃迁到高能级的能力，因此，对应于荧光强度和吸收强度达到最大的条件，最有利于激光的形成。兼顾上述这二个因素，同时尽可能使二聚物吸收处在最佳抑制状态。我们选择了180 mg/ml的聚乙二醇添加剂量的Rh6G—水—聚乙二醇溶液进行激光参数测量。并且与未添加聚乙二醇时的Rh6G—水溶液激光特性进行比较。

三、激光参数测量

我们用摄谱法测量激光强度。测量时，固定染料激光波长为560nm，以便比较相同条件下二种溶液在0.53μm脉冲激励下的输出光强。考虑到脉冲光源的起伏和二种溶液输出强度悬殊等因素，适当地选择各溶液的脉冲次数n，实验中对每一种溶液重复了3次(如图3)测量，每一次都作多次曝光，以求多次平均减少误差。所测样品为5×10⁻³ mol/L浓度的Rh6G—水—聚乙二醇(添加剂量180 mg/ml)和Rh6G—水溶液。

由2m平面光栅摄谱仪摄得的光谱底片(略)用PDS-1010M显微扫描光密度计进行

测量。图3是光密度计作了20次扫描平均值，由计算机绘制的Rh6G—水—聚乙二醇(180 mg/ml)溶液和Rh6G—水溶液的激光光密度谱图。注意图中Rh6G—水—聚乙二醇是重复三次脉冲测量的结果，而Rh6G—水是重复80次测量的结果，就黑度值比较，Rh6G—水—聚乙二醇比Rh6G—水强得多。其较准确的相对强度比较见表1。

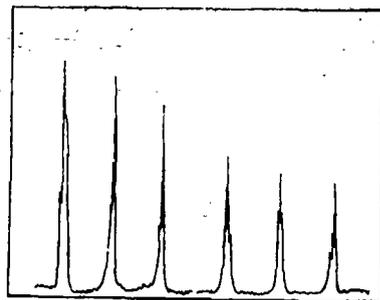


图3 激光光密度谱图

将光密度值换算成强度。按常规计算方法，根据“S—logH”乳剂特性曲线(略)由

表1 光谱相对强度计算表

溶 液	脉冲次数	光密度平均值	激 光		强 度
$5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	T	$\bar{P} = P_A/3$	$\log I_p$	I_p	$I = (I_p - I_{p0})/T$
Rh6G—水—聚 乙二醇	3	1.95	2.43	26.9	88.4
Rh6G—水	80	1.42	2.91	81.3	0.94

光密度S转换成曝光量H，然后得出光密度值相应的强度I。

表中 \bar{P}_0 为该底片本底黑度的平均值，并且用强度扣除法扣除， $\bar{P}_0 = 0.43$ ， $\log I_p = 0.6$ ， $I_p = 3.98$ 。T为 $0.53 \mu\text{m}$ 泵浦光脉冲次数。

由此可见，Rh6G—水溶液中添加适量的高分子材料的聚乙二醇在相同条件和浓度下比Rh6G—水溶液的激光输出强度可提高几十倍，甚至可提高2个量级(因为在后续的研究工作中，我们发现聚乙二醇的180 mg/ml的添加剂量并非增强Rh6G—水溶液的最佳剂量，这部分研究结果将另文报道)。

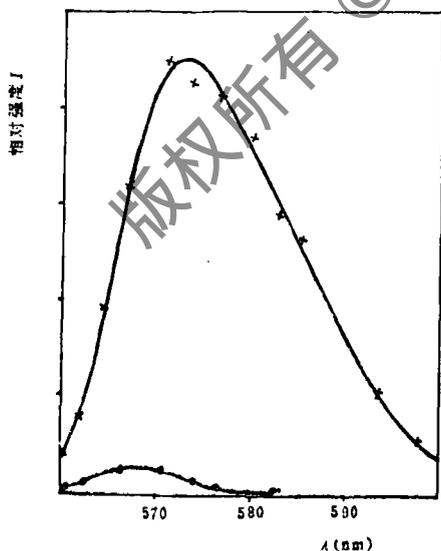


图4 激光调谐曲线

×—Rh6G—水—聚乙二醇(108 mg/ml)溶液
o—Rh6G—水溶液

按照上述测试方法，我们测量并比较了Rh6G—水—聚乙二醇溶液与Rh6G—水溶液的激光调谐曲线，如图4所示。结果表明，在相同泵浦、测试条件下，Rh6G—水—聚乙二醇溶液与Rh6G—水溶液相比，其增益曲线向长波方向移动而且调谐范围略宽，峰值强度是Rh6G—水溶液的十几倍。这里我们要说明一点，由于Rh6G—水溶液阈值很高，输出很小，造成测量误差较大，相对来讲，Rh6G—水—聚乙二醇溶液的激光输出所测值可靠性更大。

激光的阈值测量，用激光微能量计进行检测，固定染料激光输出波长为566 nm。在所测得的激光输出与泵浦能量的关系曲线中，对

应于激光器输出刚刚被检测到的泵浦能量被视为该溶液的阈值能量。Rh6G—水溶液的激光阈值能量为6.3 mJ, 而Rh6G—水—聚乙二醇(180 mg/ml) 阈值能量测为0.28 mJ, 比Rh6G纯水溶液的阈值降低了95.5%。

四、结果与讨论

Rh6G—水溶液 中添加 适量的高分子材料——聚乙二醇较原来的 Rh6G 纯 水 溶液降低 了 阈值, 增强了激光输出, 拓展了调谐宽度, 激光性能有了很大提高。我们曾研究过聚乙二醇添加剂在 Rh6G—水溶液中所产生的效应, 以及增强发光的机制^[3]。这里我们 仅定性地 讨论一水—聚乙二醇在宏观上表现出一定的粘滞性及其对荧光的量子产额的影响。

Rh6G 的荧光量子产额 与溶液的粘滞系数有关, 在低粘滞性情况下, 其量子产额是随着溶液的粘滞系数增大而增加的。荧光的量子产额为:

$$\varphi_f = \frac{1}{\tau_{rf} \left(\frac{1}{\tau_{rf}} + k_{ST} + k_{SG} + k_0 [Q] \right)}$$

式中, $1/\tau_{rf}$ 是荧光寿命; k_{ST} 是顺磁碰撞速率常数; k_{SG} 是内转换速率常数; $k_0 [Q]$ 是退激活化速率常数^[4]。

由上式可知, 影响 φ_f 的有 k_{ST} 、 k_{SG} 和 $k_0 [Q]$ 三项。其中 k_{ST} 和 k_{SG} 都是和粒子间的碰撞有关量。如果聚乙二醇添加剂参与碰撞, 那么 φ_f 必然下降。尤其是在 5×10^{-3} mol/L 浓度的 Rh6G 水溶液中就添加了 180 mg/ml 的聚乙二醇, 所以溶剂的单位体积中的聚乙二醇含量是 Rh6G 含量的 $10^4 \sim 10^5$ 倍, 碰撞几率非常之大。但实际上, 在 Rh6G—水 溶液 中添加了聚乙二醇之后, 其荧光不仅没有减弱反而随着添加剂量的增加而增加了。因此, 我们可以认为聚乙二醇的添加并不影响 k_{ST} 和 k_{SG} 两项值, 而仅仅是通过 $k_0 [Q]$ 来改变了荧光的量子产额。 $k_0 [Q]$ 可表示为^[3]:

$$k_0 = \frac{8RT}{200\eta}$$

式中, R 是气体常数, T 是绝对温度, η 是溶液的粘滞系数。可见, 在此式中只有当 η 增大时, k_0 减少, 量子产额 φ_f 才能增加。并且只要 η 稍有改变, 就会引起 k_0 的显著变化, 实际上水溶液是无粘性的, 而 Rh6G—水—聚乙二醇溶液则呈现出一定的粘性, 并且, 随着聚乙二醇的添加剂量的增加, 粘性越大, 所以在 Rh6G—水 溶液 中添加了聚乙二醇后, 溶液粘滞系数增大也是 Rh6G 水溶液激光增强的一个重要因素。另外, 我们从聚乙二醇在可见光是无色透明非荧光物质^[5]这一点, 也可以充分认为聚乙二醇的添加对 φ_f 的影响与 k_{ST} 和 k_{SG} 无关而只与含有 η 的 k_0 有关。

本工作表明, Rh6G—水 溶液 中添加适量的聚乙二醇, 不仅克服了激光染料在水溶液中容易生成二聚物——这一用水作激光染料溶剂的致命弱点。而且聚乙二醇添加物使 Rh6G 水溶液增加了粘性, 从而提高了 Rh6G 的荧光量子效率。

连续工作的染料激光器中使用自动流动喷嘴式染料膜, 为了形成均匀和稳定的染料液膜, 要求液体有一定的粘滞性。水和乙醇均不能满足其要求, 而 Rh6G—水—聚乙二醇具有一定粘性, 并且其粘性可以适当调节^[4]。目前该溶液的研究结果, 其激光输出强度已与常

用正电子湮没寿命谱学法研究BBO单晶缺陷

史子康 林 翔 唐鼎元

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

摘要: 低温相偏硼酸钡 (BBO) 单晶是一种新型的非线性光学晶体。本文用正电子湮没寿命谱学法首次研究了它的缺陷, 分析了它的缺陷类型及其成因。为克服缺陷、生长高质量的晶体提供科学依据。

The research for defects of the BBO crystal by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy

Shi Zikang, Lin Xiang, Tang Dingyuan

(Fujian Institute of Material Structure, Academia Sinica)

Abstract: The bismuth metaborate crystal in low temperature phase is a new nonlinear optical material. In this paper, the measuring results of crystal defects by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy are reported, the kind of defects and the formation mechanism are analysed and the study provides scientific basis for overcoming defects and growing high quality crystals.

用的 5×10^{-4} mol/L Rh6G—乙醇溶液的激光输出相当, 因此, 我们认为 Rh6G—水—聚乙二醇溶液是染料激光器, 尤其是连续染料激光器的一种良好的工作物质。

参 考 文 献

- [1] Reisfeld R. Chem Phys Lett, 1989; (1): 43
- [2] 楼立人, 高成岳, 李银妹 *et al.* 中国激光, 1989; 16 (1): 256
- [3] 李银妹, 楼立人, 高成岳 *et al.* 发光学报, 1990; 11 (3): 199
- [4] 舍费尔 F P. 染料激光器. 北京: 科学出版社, 1987
- [5] 李银妹, 邓杰. 聚乙二醇增强 Rh6G 发光能力的机制研究, 中国科技大学学报 (待发表)

作者简介: 李银妹, 女, 1953年4月出生。实验师。长期从事光学、激光物理、激光光谱研究, 现从事激光生物研究。

收稿日期: 1991年2月24日。 收到修改稿日期: 1991年7月7日。