

刚性结构若丹明 640 的合成 和激光性能研究

吴正亮 舒菊坪 滕月莉*

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报导国内首次合成刚性结构若丹明 640。R640 吸收极值为 568 毫微米, 荧光极值 620 毫微米, 可以和多种泵浦源匹配。由于结构刚性, 该染料具有低阈值、高荧光量子效率的特点, 激射波长相对于 RB 红移。

Synthesis of Rhodamine 640 with rigid structure and its spectral and lasing behaviour

Wu Zhengliang, Shu Juping

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

Teng Yueli

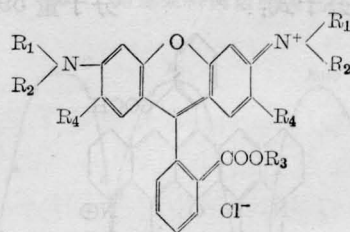
(Fudan University)

Abstract: Rhodamine 640 with rigid structure has been synthesized and its spectral and lasing behaviour measured. The absorption maximum is at 568nm and the fluorescence maximum at 620 nm. It can be pumped by a variety of light sources. It is found that Rho 640 lasing at 606 nm has low threshold and high efficiency.

前 言

若丹明系列染料是现今应用最广泛的一类激光染料。染料激光调谐输出大致范围 540~650 毫微米。其基本分子骨架结构见右面。

若丹明染料在可见光区范围的吸收系数很高, ($\sim 10^5$), $s_0 \rightarrow s_1$ 的激发对应于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[1]。吸收极值的差异主要是由发色团上取代基 R_1 、 R_2 所决定, 而苯甲酸基团上是否酯



R_1 — C_2H_5 或 H
 R_2 — C_2H_5 或 H
 R_3 — C_2H_5 或 H
 R_4 — CH_3 或 H

收稿日期: 1982年9月8日。

* 复旦大学物理二系研究生。

化影响不大^[2]。若丹明染料分子三重态交叉速率不高，内转换是影响若丹明染料分子能量弛豫的主要过程^[3]。这种内转换主要是由于R₁、R₂围绕C—N自由转动所引起^[3]。为了抑制内转换所引起的能量弛豫，提高荧光量子效率，对染料分子结构需要进行适当的改造，结构刚化就是改造结构的一种重要手段^[2]。

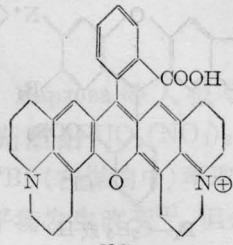
若丹明 640 就是根据这种设想合成的新的一类刚化结构染料分子。结构刚化在抑制内转换方面获得极大成功。它是用饱和的脂环取代端基 R₁ 和 R₂，使取代基固定在分子平面上，达到限制端基转动、保持分子的平面性、提高荧光量子效率、降低阈值的目的。R640 和 RB、R6G 相比荧光量子效率更高，激光波长可在更红的区域。

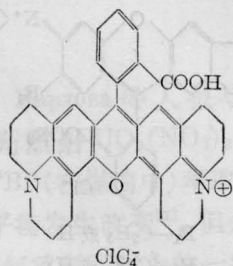
对于刚性结构若丹明 R640 系统的研究还很缺乏，本文报导 R640 的合成、光谱和激光性能的研究。

实验结果

1. 合成若丹明 640

应用 Pechmann 反应，刚化酚和邻苯二甲酸酐在无水氯化锌存在下，等克分子缩合^[4,5]。产物为深紫色结晶，色层提纯后在乙醇中重结晶。色层检验为一个色斑、红外光谱鉴定符合特征分子结构。

分子式： 分子量 591



2. 测试 R640 的光谱性能

配制 R640 各种相应浓度的乙醇溶液，无水乙醇（分析纯，上海试剂一厂出品），浓度为 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} （摩尔）；吸收

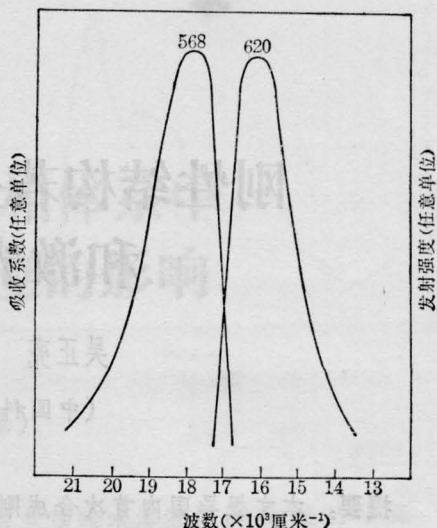


图1 R640/甲醇吸收谱和荧光谱镜像对称

光谱用 SP700 测量(图1)。为了研究 R640 的激发条件，还用日立荧光计测量了 R640 的激发谱(图1)。从图1中可以看出，R640 在乙醇中的吸收极值为 568 毫微米，而有效激发峰值在 496 毫微米。荧光谱用 OMA-1450 测量，荧光峰值为 620 毫微米(图1)。可以观察到吸收谱和荧光谱镜像对称。实验中还观察到 R640 的荧光强度随温度变化极小，在温热的乙醇中荧光强度和室温相比没有改变，而 RB 对温度很敏感，这显然与 R640 结构刚化，内转换受阻有关，而 RB 却随着温度升高，取代基 R₁、R₂ 转动加剧，内转换加速，荧光强度下降，使用 OMA-1450 测量荧光峰值强度可以清楚地显示出来。

3. R640 的激光性能研究

R640 是一种优良的激光染料。参见激发谱图 2 可以看出，它可以和多种泵浦光源相匹配。

YAG:Nd(532 或 355 毫微米)闪光灯泵浦；N₂ 分子激光，Ar⁺ 激光等都获得受激发射。本文采用 YAG:Nd(532)作泵浦源，测试了 R640 的阈值、能量转化效率和调谐曲线^[5]。

测量染料激光阈值和能量转化效率采用

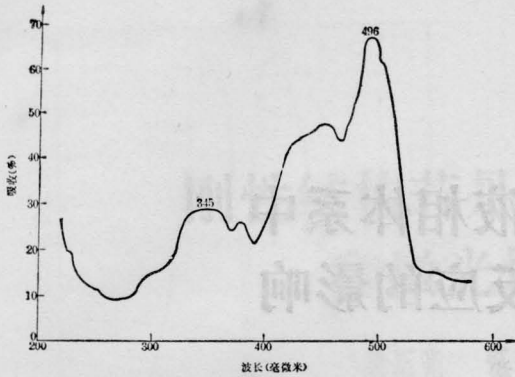


图2 R640/乙醇的激发谱(浓度 2×10^{-4} 摩尔)

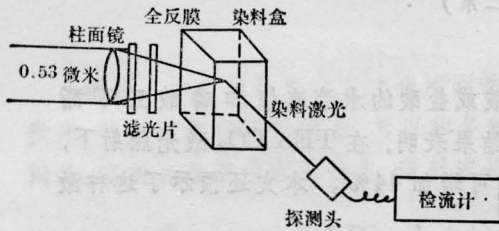


图3 测试阈值和转换效率

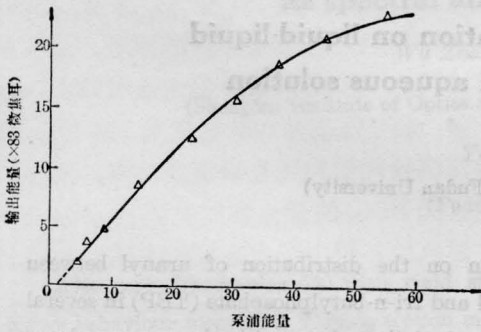


图4 R640/乙醇斜率曲线

简化的光路结构,如图3。玻璃染料盒的一个面镀膜作为谐振腔的后腔片,相对的另一面作为前腔片。泵浦光0.53微米往柱面镜横向激励染料。在此种条件下测得阈值泵浦能量0.3毫焦耳,能量转换效率为46%,斜率曲线见图4。

测试染料激光的调谐曲线

染料激光器中用三块重火石玻璃棱镜作调谐元件,输出的染料激光带宽仅有几埃。经双光栅单色仪分光后由光电倍增管接收读

数。为了进行比较,配制了R6G, RB, R640, 2×10^{-4} 摩尔的乙醇溶液,在同样条件下测量了三种若丹明染料的调谐曲线,测试所用光路见图5,测得结果见图6。

根据以上的实验结果,对于刚化结构染料R640可以得到如下几点结论:

1. 从R640的激发谱的研究可以看出,R640是一种可以和多种泵浦光源相匹配的优良激光染料,并且随着泵浦源不同,激光输出的调谐范围也有所差别。比如:

泵浦光

YAG:Nd(532毫微米)	590~650(毫微米)
YAG:Nd(355毫微米)	620~680(毫微米)
Xe灯	620~680(毫微米)
Ar ⁺ 激光器	620~690(毫微米)
N ₂ 激光器	620~700(毫微米)

2. 刚化结构若丹明染料,由于端基胺环化的结果,荧光极值较之R6G、RB红移,相应的调谐范围亦随之红移,但输出能量堪与R6G媲美,在红光区域获得如此高的激光输出能量是很有意义的。

3. R640在红光区域获得高的荧光量子效率和激光输出功率,是由于结构刚化抑制

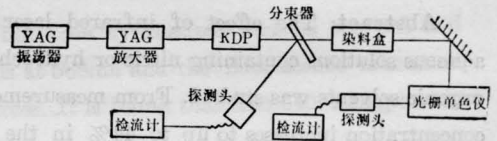


图5 测量染料调谐曲线光路

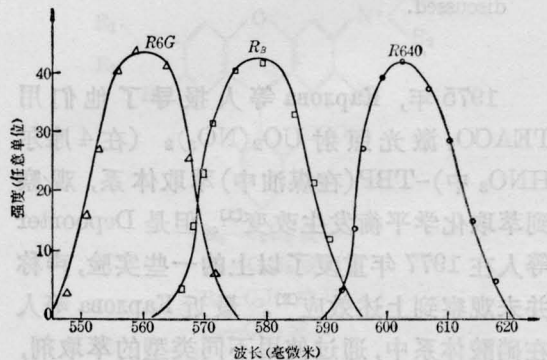


图6 R6G、RB、R640的调谐曲线

(下转第342页)

初始角 $\varphi = 45^\circ$ 代入上式

$$K = 2 \sin^2(\Delta\varphi)$$

表 2 列出了 $\Delta\varphi-K$ 的计算值。

表 2

$\Delta\varphi$	2°	4°	6°	8°	10°
K	0.002	0.009	0.01	0.038	0.06

(2) $\Delta\varphi$ 对匹配角 θ 的影响

如图 6 所示, 利用简单的几何关系可以求出 $\Delta\varphi$ 与 θ 的关系:

$$\cos \theta = \frac{1 + \cos^2 \theta_m - \sin^2 \theta_m - 4 \cos^2 \theta_m \sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)}{2 \cos \theta_m}$$

其中 θ_m 是光轴处于水平位置时的最佳匹配角, 本实验样品的 $\theta_m = 71.5^\circ$ 。表 3 列出了

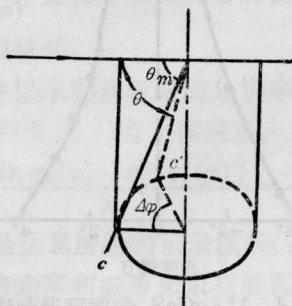


图 6

表 3

$\Delta\varphi$	4°	6°	8°	10°
$\Delta\theta$	0.05°	0.11°	0.20°	0.3°

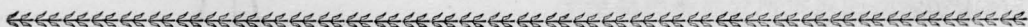
$\Delta\varphi - \Delta\theta (= \theta_m - \theta)$ 的计算数据。

由上述计算结果可以看出, 当 $\Delta\varphi$ 较小时对倍频的影响可以忽略 (AgGaS_2 的调谐角度较宽), 实验结果与估计基本一致。当然, 对于某些角度调谐宽度极窄的晶体, $\Delta\varphi$ 的影响是不能忽略的。

实验所用 AgGaS_2 晶体是生长组提供的, 由许保健同志协助加工, 刘来保同志在晶体定向方面给予了很大帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] J. Kupecek, A. Schwartz; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1974, **QE-10**, No. 7, 540.
- [2] G. D. Body; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1971, **QE-7**, No. 12, 563
- [3] 加藤洸·樱田智实;《应用物理》,1981, **50**, No.7, 763.
- [4] R. M. Kogan *et al.*; *Advances in Laser Engineering*, Vol. 22, p.71, California.
- [5] *Nonlinear Infrared Generation. Topics in Applied Physics*, Vol. 16, Edited by Y-R Shen, 1977.



(上接第353页)

内转换过程的结果。

4. 以上测试结果表明本文所合成的激光染料工艺和提纯路线是合理可靠的。

参 考 文 献

- [1] F. P. Schafer; *Dye Lasers*, Vol. 1, p. 25 (Springer-Verlag Berlin).

- [2] K. H. Drexhage; *Laser Focus*, 1973, **9**, No. 3, 35~39
- [3] Colin. J. Tredwell *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday, II* 1980, **76**, No 12, 1627~1637.
- [4] 吴正亮等;《激光》, 1981, **8**, No. 10, 4~7.
- [5] 王福贵等;《应用激光》,1981, **1**, No. 5, 10.