

DCM—丙烯碳酸酯体系的光物理参数 及其激光输出特性

郭 础 张兴康

(中国科学院化学所)

邵子文 岳传华

(上海市激光技术研究所)

提要: 基于对激发态 DCM 分子在不同溶剂中的光物理行为研究的结果, 我们曾预言丙烯碳酸酯可望用作为 DCM 激光工作介质更好的溶剂。现实验完全证实了这一预测。

Photophysical parameters and lasing characteristics of DCM—propylene carbonate system

Guo Chu, Zhang Xingkang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Shao Ziwen, Yue Chuanhua

(Shanghai Institute of Laser Technology)

Abstract: Based on our study of photophysics of DCM in different solvents, it has been suggested that propylene carbonate can be used as a more attractive solvent for DCM lasing medium. This prediction has been demonstrated by the experimental results reported in this paper.

4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-对-二甲苯乙烯基-4H-吡喃(简称 DCM) 是近年来受到人们普遍重视的一种红光波段新型激光染料。现已查明^[1,2], DCM 染料分子在目前所达到的最佳激光输出特性是在二甲基亚砷(DMSO)溶剂中观察到的。但 DMSO 是一种室温下(18.5°C)即可凝固、而且挥发性较

大的有机溶剂。它对许多物质虽有良好的溶解能力, 但它也易于携带溶于其中的溶质分子渗入血液, 从而往往会在使用中带来一些安全问题。此外, 它本身的粘度较低, 易于凝固等性质也给 DCM 染料分子在“喷流”条件下工作造成一定的限制。能否找到一种既能

收稿日期: 1984年5月30日。

一步提高 DCM 染料分子激光输出特性, 而又能克服 DMSO 的缺点的溶剂体系?

不久前, 我们曾对质子化和非质子化等十四种溶剂中激发态 DCM 分子的光物理行为进行了比较系统的研究^[3,4]。所得结果启示我们设想: 选用具有更高介电常数、但和 DCM 激发态无氢键作用的溶剂是改进 DCM 染料激光工作介质特性的重要途径。据 DCM-丙烯酸碳酸酯体系的光物理参数及其激光输出特性的测量结果, 证明丙烯酸碳酸酯是比 DMSO₁ 更为优越的 DCM 激光染料新溶剂。

基本考虑

前已表明^[3]: DCM 染料分子在极性溶剂中能产生“双重荧光”(Dual fluorescence), 其中峰值波长分别位于 610 nm 和 630 nm 附近的两个荧光谱带, 分别是由具有平面构型和非平面扭变型的“分子中电荷转移激发态”(Intramolecular Charge Transfer state, 简称为 ICT) DCM 分子产生的。这两种几何构型不同激发态的 DCM 分子之间存在着快速的动态平衡, 后者可在小于 DCM 激发态寿命的时间间隔内快速地建立。溶剂的介电常数增大, 导致平衡向扭变型方向偏移, 其结果表现为峰值波长为 610 nm 的“短波”荧光谱带强度减小, 而峰值波长为 630 nm 的“长波”荧光谱带增强。但随着溶剂分子给出质子参与生成氢键能力的增大, 将使激发态 DCM 分子的荧光衰变加速。例如: 在乙醇(介电常数 $\epsilon=24.30$)、丙酮($\epsilon=20.70$)等介电常数较小的极性溶剂中, 所观察到的荧光主要是由平面型 ITC 激发态的 DCM 分子所产生, 但在介电常数较高的 DMSO($\epsilon=46.68$)中, 所观察到的荧光则主要是由扭变型 ICT 激发态的 DCM 分子所产生的长波荧光辐射, 而 DCM 荧光衰变速度则在质子化的乙醇溶剂中比在非质子化的丙酮、DMSO 溶剂中要

快一些。另一方面, DCM 染料分子在丙酮、乙醇等介电常数较小的溶剂中, 其激光能量转换效率要比在介电常数更大的 DMSO 中为低^[2]。据此可以推论: DCM 的激光输出是由非平面扭变型的 ICT 激发态产生的。若如此, 则可进一步设想: 在其介电常数大于 DMSO, 但又不能给出质子而和 DCM 激发态相互作用生成氢键的非质子化极性溶剂, 可望用于构成比 DCM-DMSO 体系在激光输出特性方面更为优越的 DCM 染料激光工作介质。

丙烯酸碳酸酯是一种无色、无臭、无毒、无可见光波段吸收, 但具有更高介电常数的一种非质子化极性溶剂。它和它的极性分子之间有较强的偶极-偶极相互作用, 从而具有优异的溶解能力, 但不引起溶剂-溶质分子之间, 以及它本身的溶剂分子之间生成缔合物。根据表 1 所列丙烯酸碳酸酯的物理性质数据, 不难看出它不仅具有比 DMSO 更高的介电常数, 而且还具有低凝固点、低挥发性和粘度适中等优点, 因此, 它很可望作为 DCM 染料激光的一种更为理想的溶剂。

表 1 丙烯酸碳酸酯的物化性质^[5]

物化性质	数值
凝固点: T_f	-49.2°C
沸点: T_b	241.7°C (760 mmHg 时)
折光指数: n_D^{20}	1.4209
比重: ρ^{25}	1.198 g/ml
粘度: η	2.530cp (25°C)
	1.916cp (40°C)
介电常数: ϵ	64.4 (25°C)

实验方法

实验所用的 DCM 样品是美国 Exciton 激光染料商品。丙烯酸碳酸酯和 DMSO 均为国产化学纯试剂, 使用前均未进一步提纯, 但用常规色谱法和荧光光谱法检定以确证无影响 DCM 光物理特性的杂质。

DCM 在丙烯酸酯中的吸收和荧光光谱分别用 UV-VIS SPECORD 型紫外-可见分光光度计 (东德 Jena Zeiss) 和 MPF-4 型荧光光谱仪 (日本日立公司) 按常规方法记录。荧光衰变特性及量子产率是用时间相关单光子计数技术在 SP7/8X 型荧光装置 (英国应用光物理公司) 上监测, 为记录荧光衰变曲线, 样品采用由闸流管控制的充 N_2 频闪灯产生的 337 nm 光脉冲激发 (脉冲宽度 ~ 10 ns、脉冲重复频率为 ~ 80 kHz)。为避免激发光“过强”所引起的影响, 其中包括激发态分子各种“附加”的弛豫过程, 以及检测中出现的信号脉冲堆积效应等, 所用激发光脉冲强度控制在 $\sim 10^7$ 光子/立体角左右。被测荧光的波长由光栅单色仪选出, 在多道分析器的某一相应的通道内存储计数。这样, 经过多次重复激发后, 将各通道中存储的光子计数分布函数经“解卷积”处理后, 即可得出真实的荧光衰变曲线, 后者进一步经过和理论的衰变函数拟合而求出表征该衰变过程的“荧光寿命”数值。拟合的好坏用权重误差分布进行判断, 这样得出的荧光寿命的测量精度为 ± 0.2 ns。

DCM 的激光能量转换效率是利用 PD79S 型脉冲染料激光器进行激光输出测定, 激光系统的工作原理如图 1 所示。其中, 谐振腔由宽带全反射镜和零级输出的光栅 (入射角为 87°) 和调谐镜组成。被测染料溶液充入未循环流动的染料池中, 在环境温度 $19\sim 20^\circ\text{C}$ 条件下, 被焦距为 65 mm 的柱透镜聚焦的 N_2 激光横向抽运, 脉冲宽度为 3 ns, 重复频率为 5 Hz, 脉冲峰值功率为 300 kW。 N_2 激光和染料激光能量均用美国 RJ-7200

型能量计测量, 以十个脉冲平均值的形式读出。染料激光波长用 GDM-1000 型双光栅单色仪进行标定。染料池中 DCM 浓度的改变采用针筒注入-抽出的方式来实现, 以避免由于调节光学元件而引入误差。

实验结果

DCM 在丙烯酸酯中的吸收光谱如图 2 所示。它的主吸收谱带处于可见光波段, 其峰值波长和半高宽度分别为 21200 cm^{-1} 和 4560 cm^{-1} , 峰值波长处的消光系数 $\epsilon = 3.53 \times 10^4\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ 。DCM 在紫外波段有由几个相互交盖的吸收谱带而组成的宽带“准连续”吸收区。一般说来, 这里的吸收较弱。例如, 在 337 nm 处的消光系数 $\epsilon_{337\text{ nm}} = 1 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 左右。

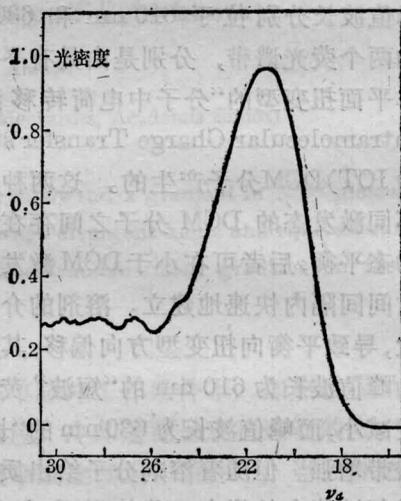


图 2 DCM 在丙烯酸酯中的紫外-可见吸收光谱 (DCM 浓度: $2.75 \times 10^{-5}\text{ M}$)

图 3 示出的荧光谱图清楚地表明: 正如我们所预期的那样, DCM 在丙烯酸酯中具有和在 DMSO 中相似的荧光光谱特性, 也就是说, 它在介电常数较低的其它极性溶剂中不同, 其荧光以峰值波长位于 630 nm 附近的“长波”荧光发射为主, 而峰值波长位于 610 nm 附近的“短波”荧光则蜕化为“肩部”。

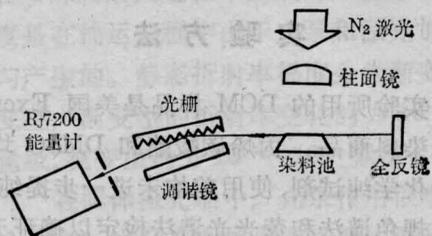


图 1 DCM 激光能量转换效率测试系统示意图

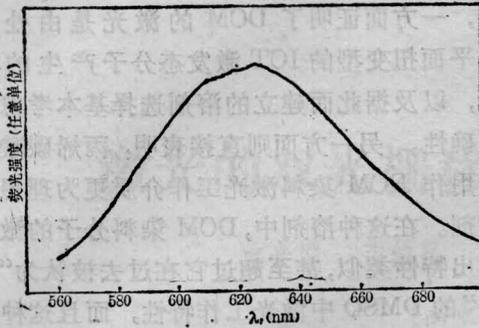


图3 DCM 丙烯酸酯中的荧光谱图
(DCM 浓度: $2.0 \times 10^{-4} M$; 激发波长: 337 nm)

图4示出DCM在丙烯酸酯中荧光衰变的典型曲线。荧光衰变的实验曲线和理论的衰变曲线用最小二乘法拟合的结果表明:虽然考虑到荧光谱带的相互交盖等复杂因素而在拟合中特别注意到荧光以非指数函数规律发生衰变的可能性,但拟合的结果却表明:在610 nm和630 nm处的荧光衰变曲线均可用单指数衰变函数予以最佳描述,而且其荧光寿命也不因荧光波长不同而有明显差别。

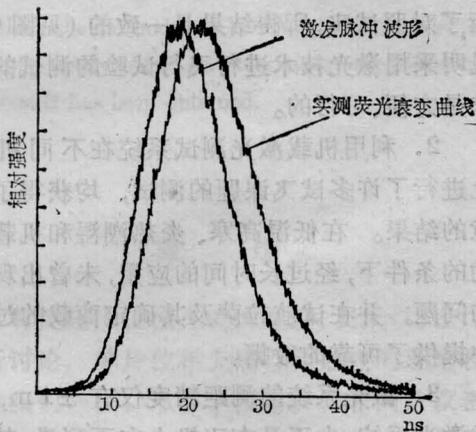


图4 DCM 在丙烯酸酯中的荧光衰变曲线
(DCM 浓度: $2.7 \times 10^{-5} M$, 激发波长: 337 nm)

我们曾考查了DCM染料分子浓度对DCM在丙烯酸酯溶剂吸收和荧光特性的影响。结果发现:当DCM染料浓度由 $5.3 \times 10^{-6} M$ 增大到 $5.3 \times 10^{-4} M$ 时,并未引起吸收谱带形状和消光系数有明显的改变,同时,

也未影响它的荧光谱带形状及“长波”和“短波”荧光的相对强度。此外,DCM浓度增大也未明显地改变它的荧光衰变规律和荧光衰变时间常数,后者为 1.7 ± 0.2 ns。

DCM浓度对它在丙烯酸酯中激光能量转换效率 η 的影响如图5所示。由图可见:在低浓度区 ($< 2 \times 10^{-3} M$), η 随DCM浓度增大而增高,并在DCM浓度为 $2.5 \times 10^{-3} M$ 时,其 η 达到最大值,再进一步增大DCM浓度则引起转化效率降低,其最佳浓度为 $2.5 \times 10^{-3} M$ 左右,在此浓度条件下,DCM-丙烯酸酯体系的激光波长可调范围为616~690 nm,峰值波长为646 nm。在此波长处的激光能量转换效率为6.5%。

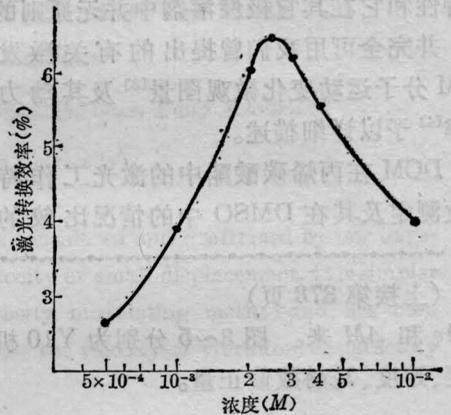


图5 DCM 在丙烯酸酯中的激光能量转换效率

为对DCM在丙烯酸酯中的激光工作特性作相对比较,我们用同一实验装置测量了DCM在DMSO中浓度最佳时的激光工作特性,其结果在表2中列出。由所列结果不

表2 DCM 在丙烯酸酯和在DMSO中的激光工作特性比较

激光工作特性	丙烯酸酯	DMSO
波长调谐范围 (nm)	74 (616~690)	69 (625~694)
激光峰值波长 (nm)	646	655
激光峰值能量转换效率 (%)	6.5	6.3
12°C 时的激光输出	20°C 时输出的 60%	不能在循环流动条件下工作

难看出: DCM 在丙烯酸酯和在 DMSO 中的激光波长调谐范围和激光能量转换效率彼此相同(或者说,在丙烯酸酯中略为优越)。但值得注意的是: 丙烯酸酯溶液可在更低的温度条件下工作。例如: 当温度为 12°C 时, 流动性仍然很好的丙烯酸酯溶液的 DCM 激光输出降低约 40% 左右, 但 DCM 的 DMSO 溶液此时已完全凝固而无法工作。

讨 论

基于上述吸收光谱、荧光光谱、荧光衰变规律及 DCM 浓度对它们的影响等实验结果, 可以认为: DCM 在丙烯酸酯中的光物理特性和它在其它极性溶剂中并无原则的不同, 并完全可用我们曾提出的有关激发态 DCM 分子运动变化微观图景^[3]及其动力学规律^[4]予以详细描述。

DCM 在丙烯酸酯中的激光工作特性参数测定及其在 DMSO 中的情况比较的结

果, 一方面证明了 DCM 的激光是由处于非平面扭变型的 ICT 激发态分子产生的推论, 以及据此而建立的溶剂选择基本考虑的正确性。另一方面则直接表明: 丙烯酸酯可用作 DCM 染料激光工作介质更为理想光溶剂。在这种溶剂中, DCM 染料分子的激光输出特性类似, 甚至超过它在过去被认为“最佳”的 DMSO 中激光工作特性, 而且这种的溶剂的无色、无臭、无毒、低凝固点、低挥发性以及粘度适当等特点, 将使 DCM-丙烯酸酯体系更适合于在“喷流”条件下工作, 而无需对工作环境条件提出特殊要求。

参 考 文 献

- [1] E. G. Marason; *Opt. Commun.*, 1981, **37**, 56.
- [2] 邵子文等;《激光》, 1981, **8**, No. 10, 1.
- [3] 张兴康等;《中国激光》, 1983, **10**, No. 8~9, 636.
Guo Chu *et al.*, *J. Photochim.*, (to be Published)
- [4] 郭 础, 张兴康; 待发表。
- [5] T. Fujinaga, K. Izutso; *Pure. Appl. Chem.*, 1971, **27**, 273.

(上接第 373 页)

量 Δv 和 ΔM 来。图 3~5 分别为 Y10 机的高度、速度、马赫数修正量。

结 论

1. 利用机载激光在波音 707 飞机上进

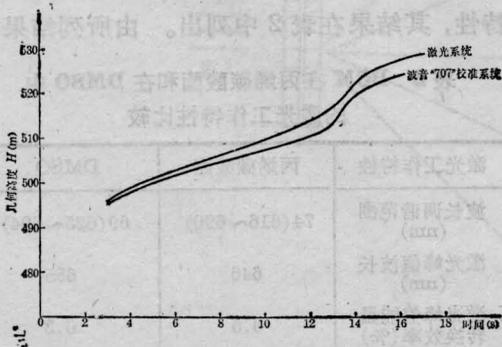


图 6 激光测量系统与波音 707 校准系统对照测试结果

行了对照试飞, 所得结果是一致的(见图 6), 说明采用激光技术进行飞行试验的测试的方法是方便、可行的。

2. 利用机载激光测试系统在不同机种上进行了许多试飞课题的测试, 均获得了满意的结果。在低温高寒、炎热潮湿和机载震动的条件下, 经过长时间的应用, 未曾出现大的问题, 并在试航拉萨及其确定商载的过程中提供了可靠的数据。

3. 激光系统的测距精度仅有 ± 1 m, 机载激光系统, 由于是在飞机上向下测量, 其由角度偏差带来的高度误差在千分之一以内, 这是我国当前试飞测试中尚未达到的精度。

4. 机载激光系统在实际应用中简化了试飞方法, 获得了很大的经济效益。

5. 机载激光具有广泛的使用推广价值, 它可以在航空测量、航空摄影以及边远地区的线路勘察中发挥作用。