

新型近紫外区的激光染料

---2-取代苯基-5-联苯基噁唑*

李翔 高振衡

吴爱萍 吴黎华

(南开大学化学系)

(北京光电所)

提要: 研究了一系列PBO衍生物的激光特性。这些化合物的激光转换效率比PBO的高,在调谐范围方面亦有所扩展。讨论了化合物中取代基效应与激光性能之间的关系。

A series of new laser dyes in near UV region

---2-substituted phenyl-5-biphenyl oxazoles

Li Xiang, Gao Zhenheng

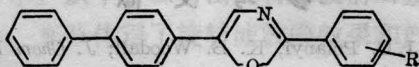
(Department of Chemistry, Nankai University)

Wu Aiping, Wu Lihua

(Beijing Institute of Opto-Electronic Technology)

Abstract: The laser characteristics of a series of substituted PBO are investigated. Some of them exhibit higher conversion efficiencies than PBO and thier tuning ranges are between 378~429.2 nm. The effects of substituents on laser characteristics are discussed.

在近紫外区内,2-苯基-5-联苯基噁唑(PBO)是一种性能优良的激光染料^[1],而且其调谐范围恰在PPO与POPOP之间。为了发掘这类结构的化合物做激光染料的潜力,我们合成了一系列未见报道的PBO衍生物^[2]。测试了这些化合物的激光转换效率及调谐范围,经过多次比较,有下列化合物的激光转换效率超过了PBO。其结构式为:



化合物编号	I	II	III
R	p-Cl	p-CH ₃	p-C ₂ H ₅
化合物编号	IV	V	VI
R	p-C(CH ₃) ₃	p-OCH ₃	p-NHAc
化合物编号	VII	VIII	VI
R	o-F	o-Cl	o-CH ₃
化合物编号	X	XI	
R	m-Cl	m-OCH ₃	

收稿日期:1985年1月15日。

* 中国科学院科学基金资助课题。

一、实验部分

1. 实验材料的合成: 由相应取代苯甲酰氯与联苯乙酰胺的盐酸盐缩合, 然后关环。详细步骤见文献[2]。

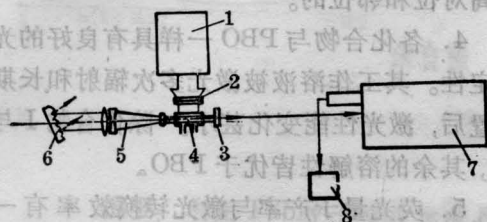
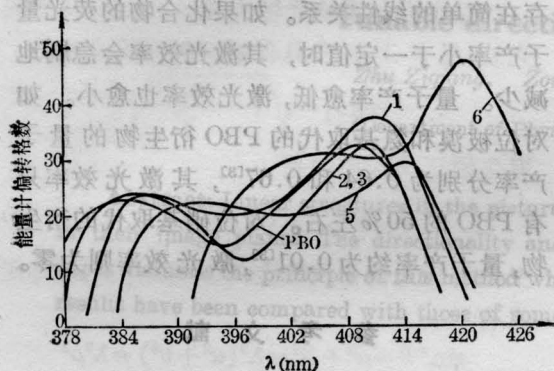
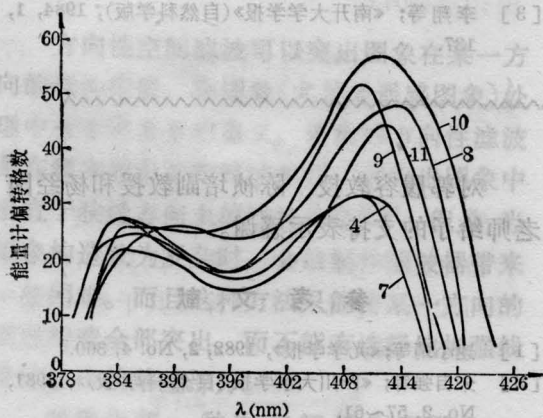


图1 染料激光调谐范围测试装置示意图

1—氮分子激光器; 2—柱面镜; 3—输出镜; 4—染料池; 5—扩束望远镜; 6—光栅; 7—光栅双单色仪(GDH-1000); 8—直接反射式检流计(AC15/6)



(a) 化合物 I-III, V, VI 及 PBO 的激光调谐曲线
(浓度 5×10^{-3} M, 溶剂 1, 4-二氧六环)



(b) 化合物 IV, VII-XI 的激光调谐曲线
(浓度: 5×10^{-3} M, 溶剂 1, 4-二氧六环)

图 2

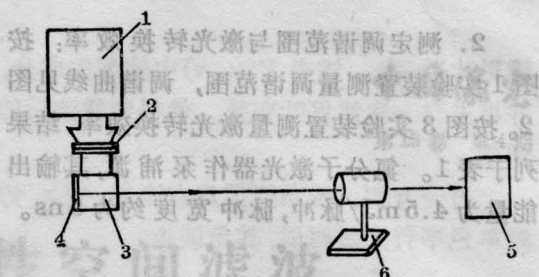


图3 转换效率装置示意图

1—氮分子激光器; 2—柱面镜; 3—染料池
4—全反射镜; 5—直流反射式检流计(AC15/6); 6—NJ-J1型能量计

表1 PBO 及其衍生物的激光性能
(在 1, 4-二氧六环中)

化合物 No	激光波长 (nm)	激光调谐范围 (nm)
I	386.0, 410.0	381.0~421.5
II	387.0, 410.5	379.0~417.0
III	384.0, 410.0	379.5~416.0
IV	385.0, 410.0	379.5~417.0
V	390.0, 413.0	384.0~420.5
VI	405.0, 420.0	391.5~422.5
VII	384.0, 410.0	379.0~417.0
VIII	390.0, 413.0	381.0~422.5
IX	384.0, 409.0	379.0~418.0
X	386.0, 412.0	380.5~423.5
XI	384.0, 413.0	380.0~420.0
PBO*	384.0, 409.0	378.0~417.0

化合物 No.	激光转换效率		荧光量子产率**
	最佳工作浓度	η (%)	
I	5×10^{-3} M	17.4	0.85
II	5×10^{-3} M	17.5	0.86
III	5×10^{-3} M	17.6	0.87
IV	5×10^{-3} M	17.7	0.94
V	5×10^{-3} M	18.4	0.79
VI	2×10^{-3} M	17.4	0.73
VII	5×10^{-3} M	18.7	0.88
VIII	2×10^{-3} M	18.8	0.79
IX	2×10^{-3} M	22.0	0.84
X	2×10^{-3} M	19.3	0.84
XI	2×10^{-3} M	22.8	0.88
PBO*	5×10^{-3} M	17.3	0.85

* 文献值^[1]为: 激光波长 383.0~386.0 nm, 402.0~409.0 nm;

激光转换效率 17.9%(N₂激光器)。

** 引自文献[3]。

2. 测定调谐范围与激光转换效率: 按图 1 实验装置测量调谐范围, 调谐曲线见图 2。按图 3 实验装置测量激光转换效率, 结果列于表 1。氮分子激光器作泵浦源, 其输出能量为 4.5 mJ/脉冲, 脉冲宽度约为 5 ns。

二、结果与讨论

1. 从表 1 来看, PBO 中的苯基被烷基、甲氧基、氟、氯和乙酰胺基取代, 其激光转换效率有一定程度的提高, 其中以化合物 IX 和 XI 的效率最高(增加 20% 至 25%)。从有机结构理论的角度来看, 这些取代基的极性都比较小, 其 Hammett 取代基常数(σ_p)的绝对值都没有超过 0.3。如果提高取代基的极性, 相应化合物的激光转换效率会明显下降。例如, 化合物 IX 的乙酰胺基水解为 $|\sigma_p|$ 值等于 0.66 的氨基时, 其转换效率要减少 55%。化合物 V 和 XI 的甲氧基被极性大的羟基替换后, 其转换效率也要明显减小。

2. 由图 2 所示, 各化合物的激光调谐曲线基本与 PBO 的相似, 并在激光调谐范围出现两个峰值。多数化合物(特别是烷基与氟取代的)激光波长峰值和调谐范围与 PBO 一致。某些取代基, 如氯、甲氧基和乙酰胺基则使化合物的激光波长移向长波范围。乙酰胺基的取代物最为明显, 使 PBO 的调谐范围的下限由 421.5 nm 延展至 429.5 nm。

3. 化合物的激光特性也与取代基在苯环上的取代位置有关。极性较小的取代基(如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、氟原子、乙酰氨基等)在苯环的对位或邻位时的激光转换效率比间位的略高一些。而极性较大的取代基(如氯原子、甲氧基)在间位的转换效率则略高对位和邻位的。

4. 各化合物与 PBO 一样具有良好的光稳定性。其工作溶液被激光多次辐射和长期搁置后, 激光性能变化甚小。除化合物 I 与 VI, 其余的溶解性皆优于 PBO。

5. 荧光量子产率与激光转换效率有一定关系。当化合物的荧光量子产率大于一定值时(0.7 以上), 化合物才有明显的激光转换作用, 但荧光量子产率与激光效率之间不存在简单的线性关系。如果化合物的荧光量子产率小于一定值时, 其激光效率会急剧地减少。量子产率愈低, 激光效率也愈小。如对位被溴和氨基取代的 PBO 衍生物的量子产率分别为 0.64 和 0.67^[3], 其激光效率只有 PBO 的 50% 左右。对位硝基取代的衍生物, 量子产率约为 0.01^[3], 激光效率则为零。

参 考 文 献

- [1] M. Maeda *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1974, **13**, 827.
- [2] 高振衡等;《高等学校化学学报》, 1982, **3**, No. 3, 359.
- [3] 李翔等;《南开大学学报》(自然科学版), 1984, **1**, 137.

(上接第 229 页)

结 束 语

本文提出的可调谐方向性滤波方法, 由于具有方向性增强的功能, 故可分析图象中的线性构造; 同时由其可调谐性, 故又集低通、高通、带通和多通道滤波诸多功能于一身。从而显示了它在图象处理时的灵活性和应用前景。

对郭履容教授、陈祯培副教授和杨经国老师给予的支持表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 逮小靖等;《光学学报》, 1982, **2**, No. 4, 360.
- [2] 朱自强等;《四川大学学报(自然科学版)》, 1981, No. 2, 57~61.
- [3] 王其祥;“工程光学原理”, 江苏科学技术出版社, 1983.
- [4] G. Indebetouw; *Appl. Opt.*, 1980, **19**, No. 5, 761.