

# 蓝-绿新激光染料 J 系列的光谱和激光性能

严福君 滕月莉 程铸生 李孝士 黄德昭 朱正华

(华东化工学院)

## Spectral and lasing properties of J-series blue-green new laser dye

Yan Fujun, Teng Yueli, Cheng Zhusheng, Li Xiaotu, Huang Dezao, Zhu Zhenghua

(East China Institute of Chemical Engineering, Shanghai)

**Abstract:** Five J-series blue-green laser dyes were synthesized. It was found that these dyes have wide lasertuning range from 436 to 500 nm excited by  $N_2$  laser. The conversion efficiency is close to that of laser dye C120.

### 一、引言

蓝-绿染料激光器是海洋通讯、摄影和测绘等的有力工具,在军事上获得重要应用;寻找这个波段的性能优良的激光染料工作就显得很有意义。这里介绍的五种 4-甲基-7-羟基酞氧基香豆素(J 系列)激光染料可以作为这个波段激光染料的候选者。

### 二、实验结果和讨论

#### 1. 染料的结构和合成

J 系列激光染料的结构形式(图 1)。

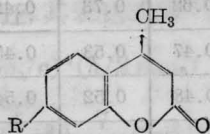


图 1 激光染料 J 的结构式

这些染料首先由 Pechmann 反应合成 4-甲基-7-羟基香豆素,然后分别用不同的酸酐酯化而制得,结果列于表 1,其中  $J_2$ 、 $J_3$  和  $J_4$  是近于无色的纤维针状结晶, $J_6$  是近于无色的平行四边形片状结晶, $J_7$  是白色纤维针状结晶。

经元素分析,质谱、红外光谱和紫外光谱分析,已确证了这些染料分子的结构。

#### 2. 染料的光谱和激光性能

用紫外分光光度计测定染料的吸收光谱,乙醇

作溶剂,浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L,  $J_6$  和  $J_7$  的最大吸收峰波长均为 274nm,长波吸收峰波长均为 312nm;当在染料乙醇溶液中加入  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的氢氧化钠时,染料溶液的吸收光谱只出现一个吸收峰,并产生红移,位于 372nm 处。吸收峰红移使得有可能用  $N_2$  激光器作为泵浦源。在溶液中加入氢氧化钠后,吸收系数也相应增大。用荧光光谱仪测定染料的荧光光谱,荧光峰波长  $J_6$  为 447nm,  $J_7$  为 467nm。因为  $J_4$  的吸收光谱与  $J_6$  近似,  $J_2$  和  $J_3$  的光谱图几乎与  $J_6$  的光谱图完全重合,故仅在图 2 和图 3 中给出染料  $J_6$  和  $J_7$  的吸收光谱和荧光光谱。图中(a)和(b)分别为染料溶液中没有和有氢氧化钠时的吸收谱,消光系数见左坐标;(c)为染料溶液的荧光光谱,其相对强度见右坐标。

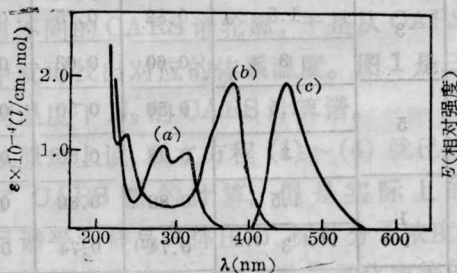


图 2  $J_6$  的吸收和荧光光谱

我们在测试 J 系列染料激光调谐性能的同时,还用激光能量计测量了各个染料在激光峰值波长处的激光能量,折算成能量转换效率作相对比较。在

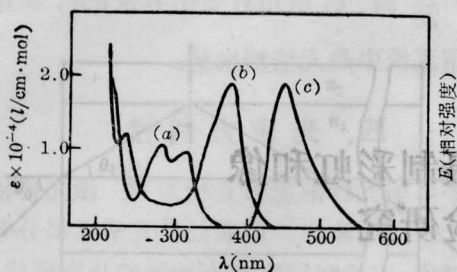


图3 J<sub>7</sub>的吸收和荧光光谱

最佳浓度条件下测得的 J<sub>6</sub> 和 J<sub>7</sub> 的激光调谐曲线分别由图 4 和图 5 给出。为了对照，以天津化学试剂研究所生产的光谱纯试剂染料 C<sub>120</sub> 作对比样品，测得的结果也列在表 1。

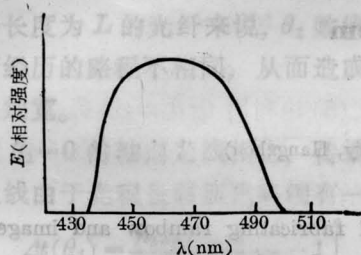


图4 J<sub>6</sub>的激光调谐曲线

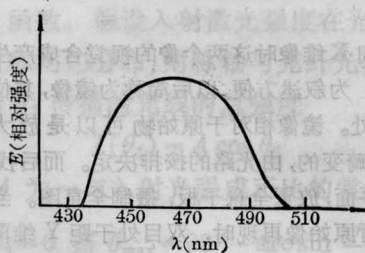


图5 J<sub>7</sub>的激光调谐曲线

J 系列染料的溶剂为乙醇，并含有  $5 \times 10^{-3}$  氢氧化钠。对比样品 C<sub>120</sub> 的溶剂也为乙醇，但不含有氢氧化钠。

从以上实验结果可以观察到，J<sub>2</sub>、J<sub>3</sub> 和 J<sub>4</sub>、J<sub>6</sub> 的吸收行为相同，辐射行为也相同；染料 J<sub>7</sub> 的吸收行为与之相同，但辐射行为不同。

可以认为出现这种情况的主要原因是染料 J<sub>7</sub> 与其它染料在结构上的差别。染料 J<sub>7</sub> 的 7 位取代基 R 中含有其它染料所没有的苯环与羰基共轭的结构。在染料分子的基态，由于直接联在 7 位碳原子上的氧原子的阻碍，取代基与发色团并不共轭，因此分子的吸收表现为发色团的吸收。由于这些染料发色团相同，故吸收相同或非常接近。

在实验中还发现，保持染料溶液浓度不变，增加其氢氧化钠浓度时，染料峰值向红移动。在溶液中加入氢氧化钠以后使溶剂极性增加，激发态分子偶极与其周围极性溶剂中产生的诱导场相互作用而产生取向极化，使得激发态分子能量降低。溶剂极性越大，这种作用就越大，其结果是分子的荧光辐射越向红移。

由实验数据可知，染料 J 系列与染料 C<sub>120</sub> 的激光能量转换率相近，但调谐范围比较宽。从吸收行为可以看到 J 系列染料与泵浦光源的匹配不如 C<sub>120</sub> 染料与泵浦光源的匹配那样好。在更好的匹配情况下，J 系列染料的效率可以更高。

最后作为初步考察，测定了染料 J 系列的光化学稳定性。用每个脉冲能量为 0.924 mJ 和频率为 3.81 Hz 的 N<sub>2</sub> 激光连续泵浦 4 小时，用 NJ-J<sub>1</sub> 型激光能量计测定起始时刻和 4 小时后的输出激光能量，没有发现激光能量有下降的趋势。

本课题为中国科学院基金项目。

(1986 年 10 月 9 日收稿)

表 1 J 系列激光染料的光谱和激光性能

编号	取代基 (R)	浓度 (mol/L)	能量转化率 (%)	激光峰值波长 (nm)	激光调谐范围 (nm)	吸收峰值波长 (nm)	荧光峰值波长 (nm)
J <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COO	$5 \times 10^{-3}$	7.25	458	435~500	370	449
J <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO	$5 \times 10^{-3}$	7.13	458	435~497	370	452
J <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO	$5 \times 10^{-3}$	7.25	458	435~496	370	450
J <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COO	$5 \times 10^{-3}$	7.25	458	436~499	372	447
J <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO	$5 \times 10^{-3}$	7.01	462	436~498	372	467
C <sub>120</sub>	NH <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-3}$	7.81	438	420~469	354	440