

激光染料(BzOE)₂P系列的特性研究

邵子文 唐荣森 周一民 吴燕敏
(上海激光技术研究所) (南开大学化学系)

提要: 介绍了436~490 nm 波段的激光染料(BzOE)₂P 系列的光谱和激光特性, 研究了不同取代基及溶剂对染料激光调谐性能的影响; 并和香豆素 47 作了比较。

关键词: 激光染料, (BzOE)₂P, 溶剂效应

Investigation of characteristics of laser dye (BzOE)₂P series

Shao Ziwen, Tang Rongsheng
(Shanghai Institute of Laser Technology, Shanghai)

Zhou Yimin, Wu Yanmin
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract: The spectral and lasing characteristics of laser dye (BzOE)₂P series working in the wavelength region of 436~490 nm is reported. The effect of different substituents and solvents on dye laser tuning characteristics is studied and a comparison with Coumarin 47 is given.

Key words: laser dye, (BzOE)₂P, solvent effect

引 言

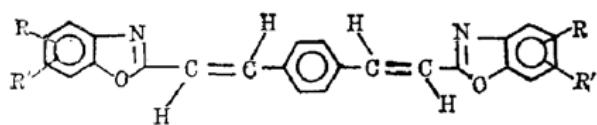
(BzOE)₂P 激光染料系列的全称为 E, E-1, 4-二[2', 2'' (苯并噁唑基乙烯基)]苯及其衍生物。文献[1]报道了已合成 14 种此系列激光染料, 其中 11 种为新化合物。

本文研究了这些染料的光谱和激光特性, 测定了它们的激光调谐范围、峰值波长和激光转换效率, 并和同波段的激光染料香豆素 47 作了比较。

化学结构和光谱特性

(BzOE)₂P 系列染料的结构式如图 1 所示。R 和 R' 表示取代基。本文介绍的几种 (BzOE)₂P 激光染料的取代基位置见表 1。其中, 化合物 1~3 曾用作荧光增白剂^[2], 化合物 4~7 均为新合成的激光染料。

用 UV-240 型紫外光谱仪测量了 $(BzOE)_2P$ 染料系列的吸收光谱。样品浓度为 1×10^{-5} mol/l, 溶剂为 1, 4 二氧六环。测量结果示于图

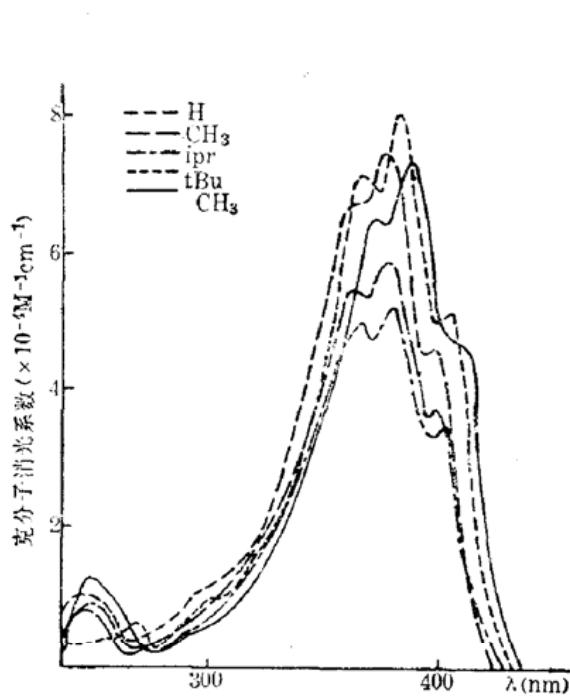
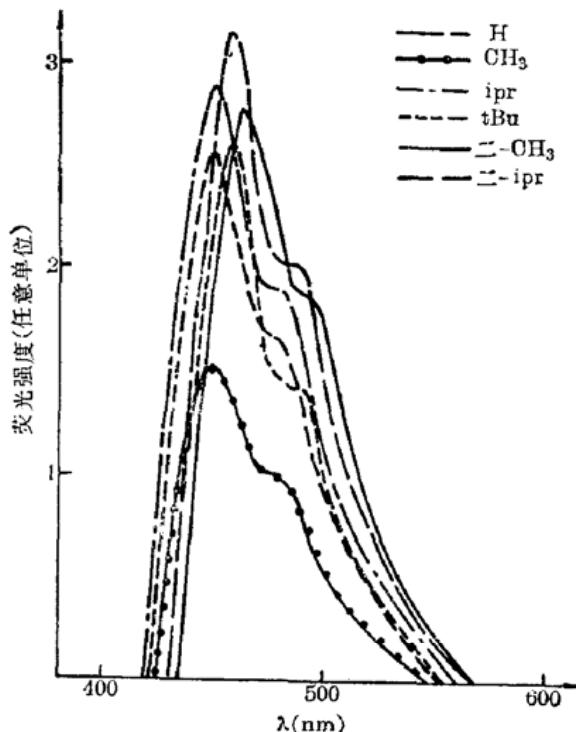
图 1 $(BzOE)_2P$ 系列染料的化学结构式

2。用 MPF-4 型荧光光谱仪测量了它们的荧光光谱。样品浓度与激光工作时相同, 即 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/l, 激发波长为 430~435 nm, 结果见

图 3。

表 1 $(BzOE)_2P$ 激光染料系列

| 序号 | 化 合 物 | 取代基 R | 取代基 R' | 序号 | 化 合 物 | 取代基 R | 取代基 R' |
|----|-----------------|-------|--------------------|----|------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | $(BzOE)_2P$ | H | H | 5 | $7-CH_3BzOE)_2P$ | H | $7', 7''-CH_3$ |
| 2 | $(CH_3BzOE)_2P$ | H | $5', 5''-CH_3$ | 6 | $2-CH_3BzOE)_2P$ | $4', 4''-CH_3$ | $6', 6''-CH_3$ |
| 3 | $(iprBzOE)_2P$ | H | $5', 5''-i-C_8H_7$ | 7 | $(2-iprBzOE)_2P$ | $5', 5''-i-C_8H_7$ | $7', 7''-i-C_8H_7$ |
| 4 | $(tBuBzOE)_2P$ | H | $5', 5''-t-C_4H_9$ | | | | |

图 2 $(BzOE)_2P$ 类染料的吸收光谱(图中画出了 $R' = H$ 等 5 种不同取代基的曲线)图 3 $(BzOE)_2P$ 类染料的荧光光谱(图中画了 6 种不同取代基的荧光曲线)

激光特性的测试

测量了在 N_2 激光泵浦下 $(BzOE)_2P$ 类染料的激光转换效率、激光调谐特性及溶剂效应。 N_2 激光峰值功率为 250 kW, 脉冲重复频率为 5 pps。染料池的容积约 2 ml, 染料无循环。用 RJ-7200 型数字式激光能量计分别测量了 N_2 激光及输出的宽带染料激光的能量。每 10 次脉冲读一个数, 取平均值。由此求得各染料的激光转换效率, 作为在同一工作条件下的相对比较。

测试激光调谐特性的装置如图4。图中虚线框内为PD-79s型光栅掠入射脉冲染料激光器。用反射镜 M_4 分出一小部分 N_2 激光去触发MGN-82型双通道脉冲激光能量显示仪。 D_1 、 D_2 为光电接收器，接收染料激光的 D_1 用具有1.5 ns响应时间的高速光电倍增管GDB-333，用普通的光电三极管接收 N_2 激光触发信号。染料激光器的输出耦合镜 M_1 是一块厚度3mm的石英平板玻璃，其紫外波段的反射率为4%，以减少背景光干扰，有利于改善染料激光束的质量。另一路由光栅零级输出的染料激光，经反射镜 M_2 、 M_3 和准直镜L后，进入双光栅单色仪进行波长定标。染料激光器中的调谐镜由转速为每分钟1/5转的同步电机驱动运转。

此外，我们还在图中 D_1 的位置处用RJ-7200能量计逐点测量输出染料激光的能量，以便校正和比较。

表2 ($BzOE$)₂P系列染料的光谱和激光特性

| 化 合 物 | 溶 剂 | 浓 度 (mol) | 荧光峰值 波长(nm) | 吸收峰值 波长*(nm) | 激光转换 效率(%) | 激光峰值 波长(nm) | 激光调谐 范围(nm) |
|--------------------------------------|-------|--------------------|----------------|-----------------|---------------|----------------|----------------|
| ($BzOE$) ₂ P | 二氧化六环 | 1×10^{-3} | 449 | 379 | 4.7 | 444.9 | 436~455 |
| (CH_3BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 1×10^{-3} | 455 | 385 | 4.7 | 450.5 | 443~457 |
| (7- CH_3BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 1×10^{-3} | 450 | 380 | 5.2 | 447.5 | 439~457 |
| (<i>i</i> pr-BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 2×10^{-3} | 452 | 383 | 7.0 | 448.7 | 438~461 |
| (<i>t</i> Bu-BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 2×10^{-3} | 455 | 386 | 8.9 | 451.2 | 443~467 |
| (<i>t</i> Bu-BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 1×10^{-3} | 454 | 386 | 5.2 | 450.6 | 442~464 |
| (<i>t</i> Bu-BzOE) ₂ P | 甲 苯 | 1×10^{-3} | 460 | 389 | 5.5 | 453.9 | 443~465 |
| (<i>t</i> Bu-BzOE) ₂ P | DMF | 1×10^{-3} | 462 | 388 | 5.3 | 455.1 | 445~466 |
| (二- <i>i</i> pr-BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 2×10^{-3} | 458 | 386 | 9.2 | 456.8 | 444~468 |
| (二- <i>i</i> pr-BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 1×10^{-3} | 457 | 386 | 5.5 | 455.7 | 445~467 |
| (二- CH_3BzOE) ₂ P | 二氧化六环 | 1×10^{-3} | 464 | 390 | 5.0 | 459.0 | 450~468 |

对比染料：Coumarin 47，乙醇溶液，浓度 5×10^{-3} mol，激光转换效率7.6。

* 测量吸收峰值波长时，样品浓度均为 1×10^{-5} mol。

($BzOE$)₂P类激光染料的所有测试数据均列于表2。作为对照，也在同一激光器上测试了同波段上的常用激光染料香豆素47。可见，在较短波长440~460 nm波段上，($BzOE$)₂P染料比较具有优势。

由表2可以看到，染料溶液的浓度对($BzOE$)₂P类染料的激光输出能量影响很大，在 2×10^{-3} M的浓度下，($BzOE$)₂P系列的激光染料一般都达到较高的激光转换效率，而在浓度降到 1×10^{-3} M时，染料激光的输出能量要降去1/3以上。但($BzOE$)₂P染料($R=R'=H$)本身的溶解度不大，烷基取代后，分子间的作用力减小，从而使溶解度得到了增大^[1]。烷基取代基还使染料激光调谐曲线发生红移，激光峰值波长从 $R=$

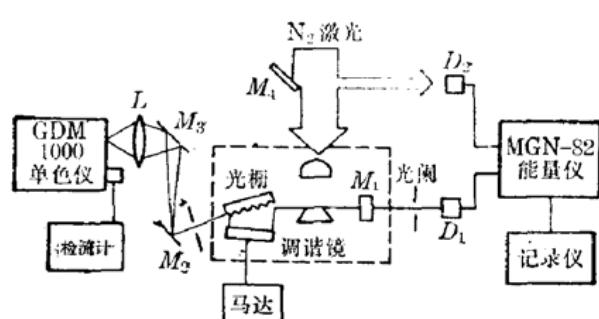


图4 测试激光调谐曲线的装置示意图

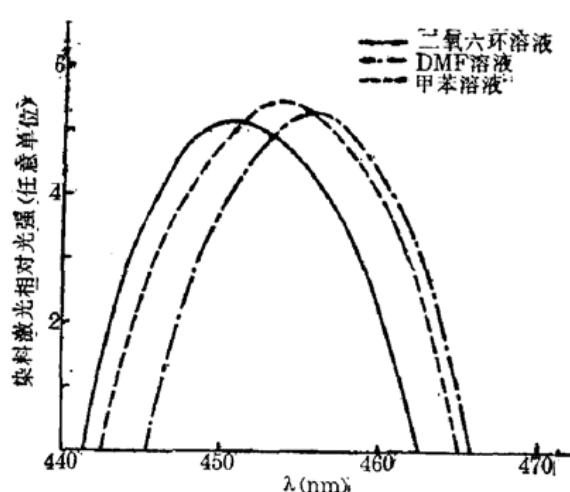


图5 (*t*BuBzOE)₂P在三种溶剂中的激光调谐特性(浓度为 1×10^{-3} mol/l)

$R' = H$ 的 444.9 nm 红移到取代基为二-CH₃ 时的 459.0 nm, 向长波方向移动了 14.1 nm。

实验研究了溶剂对激光染料调谐性能的影响。选取(*t*BuBzOE)₂P 为例, 测试了它在二氧六环、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)三种溶剂中的激光特性, 结果示于图 5。可见随着溶剂介电常数的增大, 其激光峰值波长也逐步红移, 峰值从二氧六环溶剂时的 450.6 nm, 移至 DMF 溶剂 ($\epsilon = 36.7$) 时的 455.1 nm。

(BzOE)₂P 类染料的化学结构是较好的平面共轭体系。光化学性能比较稳定。我们曾以(二-*iPr*BzOE)₂P 染料为例, 在上述 N₂ 激光功率泵浦下连续工作 8 个小时, 用 XWD1 自动电位差计记录仪监测染料激光输出能量的变化, 并没有看到其输出有任何下降的趋向。

参 考 文 献

- 1 周一民 *et al.*, 高等学校化学学报, **10**(7), 724(1988)
- 2 Vernigor E. M. *et al.*, Khim. Geterotsikl. Soedin., **5**, 508 (1980).

(上接第94页)

束越细, 越可看作无限细几何光束, 对测量结果影响越小。本实验采用高放大倍率扩束系统, 最后照射到样品表面时探测光束的光斑半径不超过 3 μm。

五、结 束 语

应用光热光束偏转方法可以测量高功率密度激光束的光斑尺寸。本实验中 CO₂ 激光器的功率为 2 W 左右, 故其腰斑的功率密度在 10⁹ W/m² 左右。选择合适的物质作为接收材料, 能测光斑的功率密度还可以提高, 这是一般的测量方法无法做到的。

参 考 文 献

- 1 R. J. Shayler, *Appl. Opt.*, **17**(17), 2673(1978)
- 2 J. M. Khosrofian *et al.*, *Appl. Opt.*, **22**(21), 3406B(1983)
- 3 R. L. McCall, *Appl. Opt.*, **23**(14), 2227(1984)
- 4 李延彬, 中国激光, **10**(2), 90(1983)
- 5 Y. C. Kiang *et al.*, *Appl. Opt.*, **22**(9), 1296(1983)
- 6 M. A. Olmstead *et al.*, *Appl. Phys. A.*, **32**(30), 143(1983)
- 7 周炳琨等编, 激光原理, (国防工业出版社, 1980)