

新紫外激光染料的激光与光谱特性

杨梅 黄旭光 汪河洲 余振新
(中山大学激光与光谱学研究所, 广州 510275)

周一民 潘家杏
(天津南开大学化学系)

摘要: 研究了新合成的一系列噁二唑衍生物及1,4-双(4'-氟-1'-苯乙炔)苯的紫外吸收光谱、荧光光谱、量子效率、荧光寿命、激光能量转换效率和激光调谐范围, 并讨论了化合物结构对光谱和激光特性的影响。

关键词: 新激光染料, 光谱特性, 激光能量转换效率, 激光调谐范围

Spectral and lasing properties of new dyes in ultraviolet region

Yang Mei, Huang Xuguang, Wang Hezhou, Yu Zhenxin
(Institute for Laser & Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou)

Zhou Yimin, Pan Jiaying
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract: This paper studies the absorption spectra, fluorescence spectra, quantum yield, fluorescence lifetime, laser energy conversion efficiency, and laser tunable range of oxadizole derivatives and 1, 4-Bis (4'-Fluor-1'-acetylenyl phenyl) benzene -- a new ultraviolet laser dyes; and discusses the spectral and lasing properties related to the structure.

Key words: new laser dyes, spectral characteristics, laser conversion, efficiency, laser tunable range

一、引言

目前, 激光染料已报道近 500 种^[1]。近年激光染料的发展工作中, 较受重视的是提高红外激光染料和紫外激光染料的稳定性和激光能量转换效率, 及扩展染料激光波段。本文主要研究具有较高化学稳定性和较高激光能量转换效率的三个系列的不同取代噁二唑衍生物新激光染料和 1, 4-双(4'-氟-1'-苯乙炔)苯新紫外激光染料的光谱和激光特性; 并讨论了其化学结构对光谱和激光特性的影响。

二、分子结构

几个系列的新激光染料的分子结构列于表 1 中。在表 1 中, 编号为 R_1 和 R_2 的二种激光

染料是大家熟悉的激光染料, 它们的光谱和激光特性已知^[2,3], 而且其光谱范围与本文研究的几个系列新激光染料接近, 所以本文选用它们作为测量新激光染料的激光特性的参考。本文中其他各表的染料编号与表 1 相同。

Table 1 Structures of new dyes

No.	Structure	Abbreviatio
1		F-PETB
2		P-t-Bu-PPD
3		P-i-Pr-PPD-t-Bu-p
4		p-Me-PDDP
5		p-Et-PDDP
6		p-t-Bu-PDDP
7		SPBD
8		p-F-SPBD
9		p-i-Pr-SPBD
R1		PPD
R2		C4

三、光谱特性

用岛津 UV240 型紫外分光光度计测量了九种新激光染料的 1, 4-二氧六环溶液的吸收光谱; 用日立 850 型荧光光度计测量了浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 的新激光染料的 1, 4-二氧六环溶液的荧光光谱及测量计算了荧光量子效率。实验结果列于表 2 中。

从吸收光谱的实验结果看出: p-R-PPD 系列激光染料(2 号、3 号染料)适用多种准分子激光和 Nd: YAG 激光四次谐波泵浦; p-R-PDDP 系列激光染料(4 号、5 号、6 号染料)最适合用 XeCl 准分子激光泵浦; F-PETB 激光染料(1 号染料)适合用 XeCl 准分子激光或氮分子激光泵浦; p-R-SPBD 系列激光染料(7 号、8 号、9 号染料)适合用氮分子激光或 Nd: YAG 激光三次谐波泵浦。以上染料都可选用其他适当的准分子激光作非共振抽运。

从表 1 和表 2 可以看出: 噁二唑化合物随苯环、噁二唑环的引入, 双键增加, 化合物的共轭链增加, 光谱不断红移。同一系列化合物随取代基不同, 光谱红移数值不同。

Table 2 Spectroscopy data of new dyes

Dye No.	Absorption		Fluorescence	
	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-4} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{\max} (nm)	Quantum yield (%)
1	318	5.80	361	83
2	285	3.08	352	88
3	291	3.32	356	87
4	302	4.07	360	80
5	303	4.44	361	80
6	304	4.14	362	83
7	329	3.62	398	81
8	334	6.70	397	86
9	338	5.39	404	88

四、激射特性

以铝全反镜和铝半反镜组成谐振腔, 采用光谱响应范围为 0.25 至 $16 \mu\text{m}$ (误差 $+\frac{1}{2}$, -4%) 的 RJP734 型热电式能量探测器测量了各种新激光染料的无调谐激光能量转换效率, 然后采用光栅调谐测量了各种新激光染料的调谐范围。

采用波长为 308 nm , 脉宽为 17 ns , 单脉冲能量为 10 mJ 的 XeCl 准分子激光为泵浦源, 测量了第 1 至 6 号样品的激光能量转换效率和激光调谐范围, 实验结果列于表 3 中, 表 3 中最后一行 R_1 是大家熟悉的激光染料 PPD, 用于作参比。

采用波长为 337 nm , 脉宽为 1 ns , 单脉冲能量为 $200 \mu\text{J}$ 的大气压氮分子激光为泵浦源, 测量了第 7, 8, 9 号样品的二氧六环溶液的激光能量转换效率和激光调谐范围, 实验结果列于

Table 3 Laser tunable range and energy conversion efficiency (Dyes in dioxane were pumped by XeCl eximer laser)

Dye No.	Energy conversion efficiency (%)	Tunable range (nm)	Concentration (M)
1	21	344~379	1×10^{-3}
2	12	336~362	5×10^{-3}
3	16	337~368	5×10^{-3}
4	8.6	354~387	1×10^{-2}
5	8.6	354~388	1×10^{-2}
6	10	355~396	1×10^{-2}
R_1	6.3	329~361	5×10^{-3}

表 4 中, 表 4 中最后一行 R₂ 是大家熟悉的香豆素 4, 表中香豆素 4 的激光能量转换效率和激光调谐范围的数值是用浓度为 7×10^{-3} M 的乙醇溶液测得的结果, 此香豆素的转换效率和调谐范围用作氮分子激光泵浦下新激光染料实验结果的参比。

以上结果是 20 个数据的平均值, 在染料没有流动情况下, 泵浦 20 个脉冲, 染料激光输出能量没明显变化。这批新染料配成溶液后放置半年, 然后重新测量, 激光能量转换效率变化不大, 可见这批激光染料稳定性较好。

Table 4 Laser tunable range and energy conversion efficiency (new dyes in dioxane were pumped by N₂ laser)

Dye No.	Energy conversion efficiency (%)	Tunable range (nm)	Concentration (M)
7	29.8	372~412	1×10^{-3}
8	38.5	378~425	1×10^{-3}
9	39.2	374~432	1×10^{-3}
R ₂	13.5	415~525	7×10^{-3}

表 3 和表 4 的实验结果表明: 9 号样品是紫区和近紫外区激光能量转换效率较高的激光染料。1 号样品是紫外区较高激光能量转换效率的激光染料。从分子结构考虑, 主要是因 1 号样品中三个芳环由三键相联, 使分子的刚性和平面性较好, 所以激光转换效率较高。

Table 5 Lifetimes and decay rate constants of new dyes

dye No.	τ (ns)	τ_0 (ns)	k_f (s ⁻¹)	k_n (s ⁻¹)
1	0.64	0.77	1.30×10^9	2.66×10^8
R ₁	1.20	1.35	7.41×10^8	9.23×10^7
2	1.04	1.18	8.45×10^8	1.17×10^8
3	0.85	0.98	1.02×10^9	1.56×10^8
4	0.86	1.08	9.26×10^8	2.37×10^8
5	0.84	1.05	9.52×10^8	2.38×10^8
6	0.84	1.01	9.88×10^8	2.01×10^8
7	1.09	1.34	7.46×10^8	1.71×10^8
8	0.96	1.12	8.96×10^8	1.46×10^8
9	0.75	0.85	1.17×10^9	1.63×10^8

五、时间分辨光谱特性

以一台主动锁模连续 Nd:YAG 激光二次谐波同步泵浦的腔倒空输出锁模染料激光的二次谐波为激发源, 染料激光脉宽为 6 ps, 重复率为 4 MHz, 二次谐波波长为 300 nm; 时间分辨光谱以一台时间分辨率为 10 ps 的同步扫描条纹照相机探测, 测得 9 种新激光染料的荧光寿

命列于表 5 中。实验结果表明：取代基的引入使化合物荧光寿命降低。根据 $\tau=1/(k_f+k_n)$ ； $\tau=\tau_0\phi$ ； $\tau_0=1/k_f$ 三条公式^[4]，和测得的实际荧光寿命 τ 及量子效率 ϕ ，可计算出辐射速率常数 k_f 和非辐射衰减率常数 k_n 及辐射寿命 τ_0 。计算结果列于表 5 中。从表 5 的数值可分析取代基的引入对激光能量转换效率的影响；激光能量转换效率与量子效率、辐射寿命及斯托克斯位移等因素有关。在 PDDP 系列染料中，引入取代基后，量子效率变化不大，斯托克斯位移几乎一样，辐射寿命 τ_0 几乎相等，计算得 k_f/k_n 随取代基的引入只有很小的变化，因此激光能量转换效率也只有较小的变化。在 SPBD 系列染料中，斯托克斯位移随取代基的引入没有大变化，量子效率稍有提高，辐射寿命明显缩短， k_f/k_n 随取代基的引入变化较大，结果激光能量转换效率随取代基的引入有较大的提高。

本文报道的 9 种新紫外激光染料中，第 7、8、9 号样品由杨梅合成，第 1 至 6 号样品由潘家杏提供。

参 考 文 献

- 1 Mitsuo Maeda, *Laser Dyes*, Tokyo Academic Pr., 1984
- 2 H. W. Furumoto, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-6**, 262 (1970)
- 3 余振新 *et al.*, *光学学报*, **4** (7), 621 (1984)
- 4 J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Principles of Photochemistry*, JOHN WILEY & SONS, 13, 67, 1978