

文章编号: 0258-7025(2001)08-0761-04

# 三种新激光染料的双光子吸收荧光和 上转换激射\*

雷 虹<sup>1</sup> 韦中超<sup>1</sup> 王筱梅<sup>2</sup> 方 奇<sup>2</sup> 汪河洲<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室 广州 510275; <sup>2</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

**提要** 用实验方法研究了三种新激光染料 PSPI, DEASPI 和 HEASPI 的双光子吸收荧光和上转换激射。它们的二甲基酰胺溶液在锁模 Nd: YAG 激光器 1064 nm 红外光照射下, 发射出很强的红色可见荧光和激射光。荧光峰值和激射波长分别位于 ~ 648 nm 和 ~ 624 nm。实验测得 DEASPI, PSPI 和 HEASPI 的二甲基酰胺溶液的上转换激射效率高达 10.7%, 9.8% 和 7.1%。

**关键词** 双光子吸收, 上转换激射, 激光染料

**中图分类号** O 437; TN 244 **文献标识码** A

## Up-conversion Fluorescence and Lasing Properties of Three Novel Laser Dyes

LEI Hong<sup>1</sup> WEI Zhong-chao<sup>1</sup> WANG Xiao-mei<sup>2</sup> FANG Qi<sup>2</sup> WANG He-zhou<sup>1</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100

**Abstract** The properties of two-photon induced fluorescence and up-conversion lasing of three novel laser dyes, PSPI, DEASPI and HEASPI, have been experimentally investigated. The above dyes emitted strong two-photon induced fluorescence centred at ~ 640 nm and up-conversion lasing at ~ 620 nm when pumped with 1064 nm mode-locked Nd: YAG laser. The output/input characteristics of the up-conversion lasing were measured, and a high up-conversion lasing efficiency of 10.7 for DEASPI, 9.8% for PSPI, and 7.1% for HEASPI have been obtained.

**Key words** two-photon absorption, up-conversion lasing, laser dye

## 1 引 言

双光子吸收 (TPA) 指在光照射下, 介质的分子同时吸收两个光子从基态跃迁到某一激发态的过程。双光子吸收这一三阶非线性光学过程有两个重要特点: 1) 双光子吸收是长波吸收短波发射的过程, 可有效地减少激发光的瑞利散射和介质吸收等耗散, 因此具有很强的穿透性; 2) 光子吸收强度与入射光强的平方成正比, 在紧聚焦情况下, 双光子吸收仅仅发生在  $\lambda^3$  ( $\lambda$  为入射光波长) 大小量级的空间体积内。基于上述特点, 具有大的双光子吸收截面的材料在诸如频率上转换激射<sup>[1,2]</sup>、双光子荧光显

微术<sup>[3]</sup>、光学限幅<sup>[4,5]</sup>、三维光信息存储<sup>[6,7]</sup>以及光生物学<sup>[8]</sup>等许多领域展示出良好的应用前景。然而, 在很长一段时间内, 大多数激光染料的双光子吸收截面很小, 限制了 TPA 染料的实际应用。近年来报道了一些吸收截面大、上转换激射效率高的新化合物, 例如 ASPI<sup>[9]</sup>, ASPI<sup>[10]</sup>, 这激起了人们对双光子材料的制备和双光子效应应用研究的兴趣。

王筱梅等最近合成了三种具有大双光子吸收截面的新染料: 反式-4-[4-(吡咯烷基) 苯乙烯基]-N-甲基吡啶碘 (PSPI), 反式-4-[4-(二乙基胺基) 苯乙烯基]-N-甲基吡啶碘 (DEASPI), 反式-4-[4-(N-乙基) 胺基] 苯乙烯基-N-甲基吡啶碘 (HEASPI)。这三种染料分子属于给体 (D) -  $\pi$  共轭体 - 受体 (A) 型, 有较好的平面性, 其分子结构如图 1 所示。本文报道这三种染料的双光子吸收荧光和上转换激射效率以及它们的时间分辨光谱。

\* 国家重点基础研究规划项目和国家自然科学基金 (批准号: 19934002 和 19874083) 资助项目。

收稿日期: 2000-03-31; 收到修改稿日期: 2000-06-23

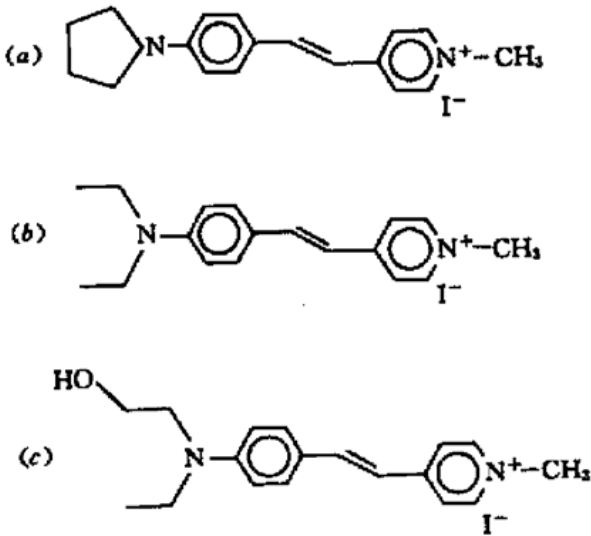


图 1 PSPI (a), DEASPI (b) 和 HEASPI (c) 的分子结构  
Fig. 1 Molecular structures of PSPI (a), DEASPI (b) and HEASPI (c)

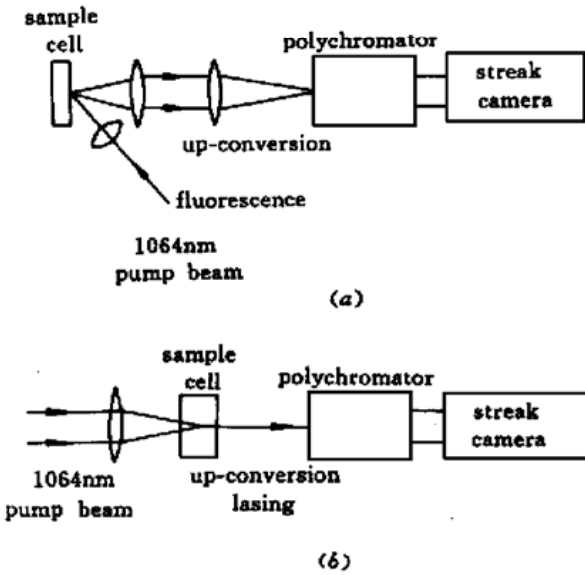


图 2 双光子吸收荧光 (a) 和激光 (b) 实验装置示意图  
Fig. 2 Experimental setup for two-photon pumped fluorescence (a) and lasing (b) measurement

## 2 实 验

PSPI, DEASPI, HEASPI 在许多溶剂中有很好的溶解性。本文的光学实验以二甲基酰胺(DMF)为溶剂,每一种溶液放置在 1 cm 厚的样品池中。

样品的单光子吸收和相应的荧光谱分别在 Hitachi U-3500 UV-vis-IR 分光光度计和 Schmadzu RF5000U 荧光光度计上测得。

双光子吸收荧光和激光实验以被动锁模 Nd:YAG 单脉冲激光 1064 nm 线作为激发光,激光脉宽 38 ps。样品发射的荧光、激光光聚焦进入多色仪。再由条纹相机(Hamamatsu C1587 型,时间分辨 2 ps)

记录。这样可同时记录样品发射光的谱图和时间衰减。实验装置见图 2。

上转换激光输出/输入能量用双探头激光能量计(Laser Precision Crop., Rj 7200 型)记录。一个探头监测抽运能量,另一个探测上转换激光输出。

## 3 结果和讨论

### 3.1 DEASPI 的荧光谱和荧光时间衰减以及上转换激光

DEASPI 的  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 二甲基酰胺溶液的单光子吸收谱如图 3 所示,第一单光子吸收峰的中心波长位于  $\sim 470$  nm,从 600 nm 到 1100 nm 没有线性吸收。

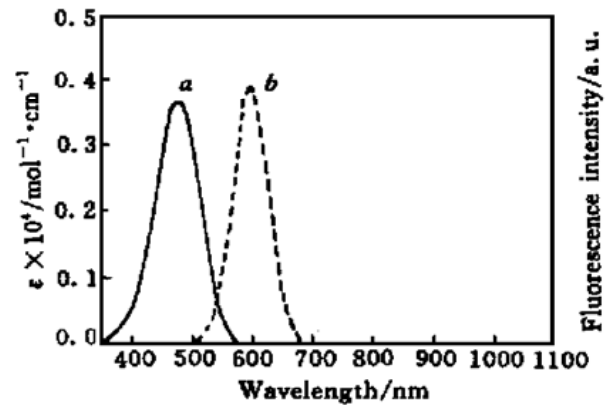


图 3 DEASPI 的单光子吸收 (a) 和荧光 (b) 谱  
( $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 二甲基酰胺溶剂)

Fig. 3 One-photon absorption (a) and fluorescence (b) spectra of DEASPI  
( $1 \times 10^{-5}$  mol/L in DMF)

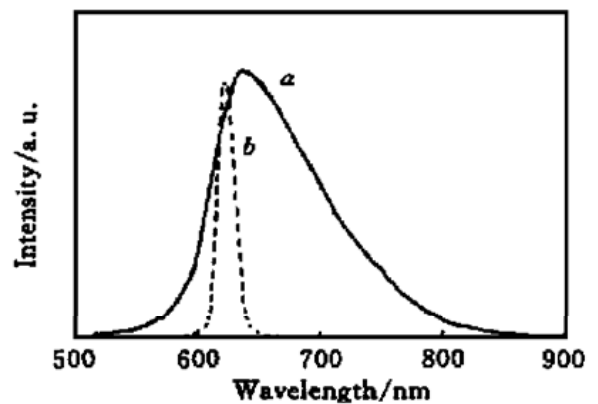


图 4 DEASPI 的双光子吸收荧光 (a) 和激光谱 (b)  
( $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 二甲基酰胺溶剂)

Fig. 4 Two-photon absorption fluorescence (a) and lasing (b) spectra of DEASPI  
( $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L in DMF)

图 4 给出 DEASPI/DMF  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 溶液的

双光子吸收荧光和上转换激光谱。双光子吸收荧光峰位于 648 nm, 激光位于 624 nm。激光谱的全半高宽为 18 nm, 远窄于双光子吸收荧光谱的全半高宽 (110 nm)。

图 4 表明, 双光子吸收荧光相对激光有 21 nm 的显著红移, 其原因是样品的重吸收效应。由图 3 可见, 样品的吸收带的长波端与荧光谱的短波端在 500~600 nm 范围内有一交叠。荧光光度计上所测得的单光子荧光谱是在溶液的浓度小的条件下进行的, 重吸收效应可以忽略。双光子吸收实验中, 样品浓度很高, 重吸收效应不可忽略。双光子抽运荧光经样品池出射过程中, 由于重吸收, 荧光的短波部分强烈衰减, 致使荧光谱红移。双光子吸收荧光发射带蓝端的陡峭上升也可以用上述重吸收效应解释。激光是在粒子数反转条件下进行的, 所以重吸收小, 峰值相对其同浓度的荧光紫移。

实验测得 DEASPI 的双光子荧光衰减曲线如图 5 所示。瞬态荧光的衰减过程以多指数函数形式加以描述

$$F(t) = \sum_{j=1}^n A_j \exp(-t/\tau_j)$$

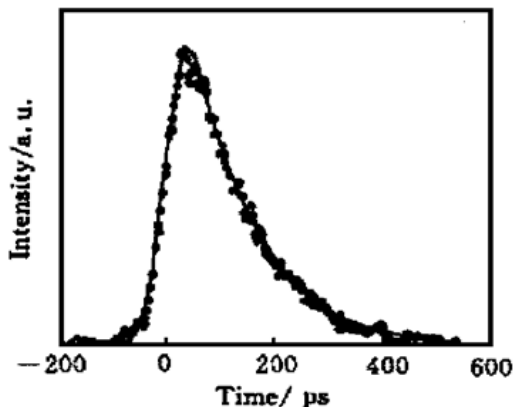


图 5 DEASPI 的双光子吸收荧光衰减曲线  
( $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 二甲基酰胺溶剂), 实线: 拟合结果; ○: 实验结果

Fig. 5 Fluorescence decay curves of DEASPI  
( $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L in DMF)  
solid lines: fitting results; ○: experimental results

式中,  $n$  为指数过程数目, 由实验结果和分子结构确定;  $A_j$  为第  $j$  个指数成分的幅度;  $\tau$  为相应的时间常数。实验所测得的荧光  $F_{\text{exp}}(t)$  应是测量仪器对激发光脉冲的时间响应函数  $R(t)$  与分子发射的荧光  $F(t)$  的卷积

$$F_{\text{exp}}(t) = R(t) \otimes F(t) = \int R(t-t') F(t') dt'$$

用迭代 Monte Carlo 数据拟合法对条纹相机所摄得的荧光衰减数据进行拟合。拟合结果给出 DEASPI 的双光子荧光寿命为 112 ps。激光寿命则几乎与激光脉冲一样短。

在锁模 Nd: YAG 1064 nm 激光抽运下, 输入能量为 2.14 mJ 时, 测得 DEASPI 的上转换激光效率为 10.7%, 比在同实验条件下测得的 0.006 mol/L 若丹明 6G 的二甲基酰胺溶液上转换激光效率 (0.4%) 大两个数量级。上转换激光效率按公式

$$\eta = E_{\text{out}}/E_{\text{pump}}$$

计算, 其中  $E_{\text{out}}$  表示上转换激光输出能量,  $E_{\text{pump}}$  表示输入的抽运能量。

用调 Q 激光器对这样一类短寿命激光染料进行对比激光实验。在纳秒激光抽运下, 染料的激光效率远小于皮秒激光抽运下的激光效率。可见, 这种荧光寿命为几十皮秒量级的短寿命激光染料, 最好的激发光源是皮秒激光器。

### 3.2 PSPI 和 HEASPI 的荧光谱和荧光时间衰减以及上转换激光

在相同实验条件下, 测试了 PSPI, HEASPI 的单光子吸收谱和荧光谱、双光子吸收荧光谱以及上转换激光光谱和转换效率。PSPI, HEASPI 的  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 二甲基酰胺溶液的单光子吸收谱和荧光谱与 DEASPI 的非常相似, 它们的单光子吸收带和荧光带的峰值也都分别位于 470 nm 和 610 nm 附近。PSPI, HEASPI 的双光子实验结果列于表 1。

实验结果表明在 1064 nm 皮秒激光抽运下, 这三种新激光染料具有很强的双光子吸收荧光和很高的上转换效率, 这类上转换发射分子在双光子荧光显微和激光器件方面具有很大的应用潜力。

表 1 两种染料的双光子吸收荧光和激光峰值、双光子荧光寿命以及上转换激光效率

Table 1 Peaks of TPA fluorescence and up conversion lasing, fluorescence lifetime and lasing efficiency of two dyes

Dyes	TPA fluorescence	Up conversion lasing	Fluorescence lifetime	Lasing efficiency
	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\tau / \text{ps}$	$\eta / \%$
PSPI (0.03 mol/L)	641	637	108	9.8
HEASPI (0.05 mol/L)	645	633	120	7.1

## 参 考 文 献

- 1 A. S. Kwok, A. Serpengüzel, W. F. Hsien *et al.*. Two-photon-pumped lasing in microdroplets. *Opt. Lett.*, 1992, **17** (20): 1435~ 1437
- 2 A. Mukherjee. Two-photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62** (26): 3423~ 3425
- 3 W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990, **248**(4951): 73~ 76
- 4 G. S. He, R. Gvishi, P. N. Prasad *et al.*. Two-photon absorption based optical limiting and stabilization in organic molecule-doped solid materials. *Opt. Comm.*, 1995, **117**(1-2): 133~ 136
- 5 J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I.-Y. S. Lee *et al.*. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(24): 1843~ 1845
- 6 D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 1989, **245**(4920): 843~ 845
- 7 J. H. Strickler, W. W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22): 1780~ 1782
- 8 J. D. Bhawalkar, G. S. He, P. N. Park. Nonlinear multiphoton processes in organic polymeric materials. *Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**: 1041~ 1070
- 9 C. F. Zhao, G. S. He, J. D. Bhawalkar *et al.*. Newly synthesized dyes and their polymer/glass composites for one- and two-photon pumped solid-state cavity lasing. *Chem. Mater.*, 1995, **7**: 1979~ 1983
- 10 G. S. He, L. X. Yuan, Y. P. Cui *et al.*. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(6): 2529~ 2537