

新型红外染料的光谱和激发态寿命

邱 佩 华

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文着重讨论了三种新型红外染料的光谱性质(吸收光谱,荧光光谱,激发态寿命和相对量子产额),并比较分子结构上的差异所造成的影响。同时介绍了测定微微秒激发态寿命及有关光谱的实验技术。

一、引 言

最近, W. Kaiser 和 K. H. Drexhage^[1] 等人在研究红外染料上取得了成绩。他们不仅找到了光化学稳定性好的弛豫快的红外可饱和吸收体^[2], 而且把染料的激光作用向长波推进到 $1.24 \mu\text{m}$ ^[3]。他们利用锁模 Nd-YAG 激光器对 No. 26 染料进行同步泵浦, 用棱镜做为调谐元件, 结果在 $1.15 \sim 1.24 \mu\text{m}$ 的近红外光谱区获得了 5.5 ps 的可调谐激光输出。它改变了以前认为比 $1 \mu\text{m}$ 更长的波长上不可能有稳定适用的激光染料的偏见。而他们的成功, 主要在于对染料分子结构上的改进。由于以环缩短碳氢链增强了染料分子的刚性, 从而获得了高的光化稳定性, 并使染料分子的光谱性质得到保持或改善。

本文着重报导 No. 26 染料以及类似结构的 No. 26A 和 No. 27 染料的光谱性质, 比较了结构的差异所造成的影响。报导了测定微微秒激发态寿命及有关光谱的实验技术。

二、染料的分子结构

所研究的 No. 26, No. 26A 和 No. 27 染料的结构式如图 1 所示。

从分子结构式上, 我们看到 No. 26 和 No. 26A 染料之间的差别只在分子中间的环上。No. 26 染料中间是一个六环, 而 No. 26A 是一个五环。No. 27 染料和 No. 26 染料的差别, 则在于在 No. 26 中硫的位置在 No. 27 中由氧代替。No. 26 和 No. 26A 为硫代萘过氯酸盐, 而 No. 27 为噁唑磺过氯酸盐。

这三种染料与 Kodak 9860 锁模染料相比都是相当稳定的。这三种染料在高压汞灯长时间照射下, 仍保持其吸收值不变, 而在同样条件下, Kodak 9860 染料则早已完全分解。初步估计它们的稳定性将比 Kodak 9860 大 10^3 倍以上。

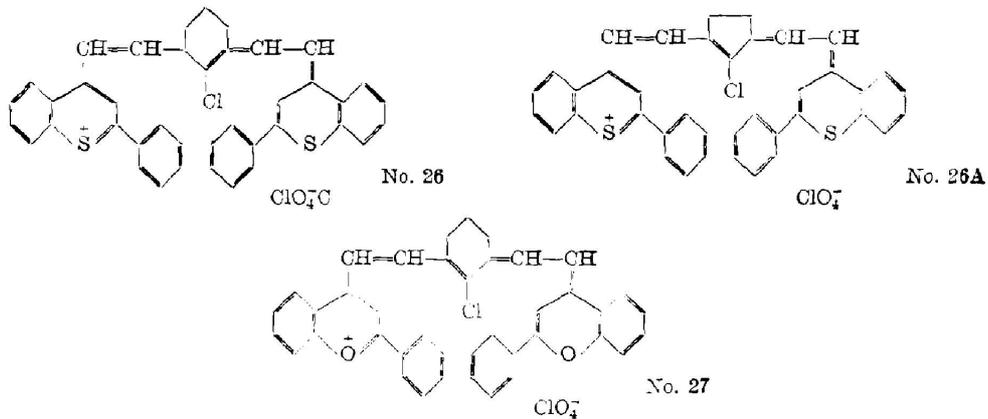


图 1 新的红外染料 No. 26, No. 26A 和 No. 27 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formulae of the new infrared dyes No. 26, No. 26A and No. 27

三、染料的吸收和荧光光谱

所有三种染料都溶解于 1, 2-二氯乙烷中。吸收光谱由 Beckman 分光光度计测定。荧

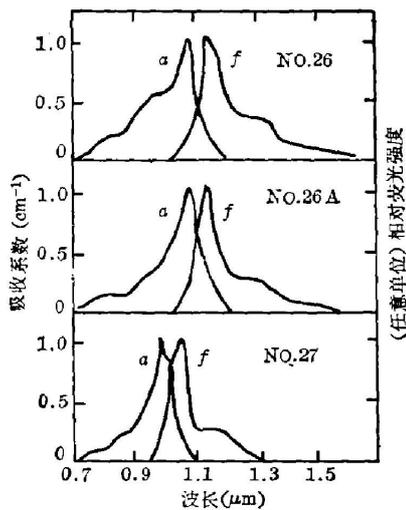


图 2 三种染料的吸收光谱和荧光光谱

Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of three dyes

光光谱由一 Q 开关钕玻璃激光器激发, 激光输出脉宽 20 ns。用一个光二极管和一个存储示波器监视每个激发脉冲的峰值高度和波型。荧光经过一个红外光栅单色计用 PbS 测定。测量的结果对激发光强和 PbS 的光谱灵敏度作了修正。荧光光谱以任意单位与吸收光谱画在一起。三种染料的吸收和荧光光谱示于图 2 中。由图 2 可见荧光光谱与吸收光谱成镜对称分布。No. 26, No. 26A 和 No. 27 染料的吸收峰波长依次为 1.090, 1.090 和 0.985 μm 。荧光峰的斯托克斯位移对 No. 26 染料为 55 nm, 而对 No. 26A 和 No. 27 染料为 45 nm。No. 26 和 No. 26A 的光谱分布较为接近, 而 No. 27 却相差较大。首先是峰波长比 No. 26 向短波移动约为 100 nm, 带宽也窄得多。

为了比较这三种染料的发光效率, 在荧光实验中调整染料的浓度, 使它在激光波长上有相同的吸收系数。并将荧光峰强度对激发光的入射强度归一化, 得到的相对量子产额、峰波长和激发态寿命(见下节)列在表 1 中。为了比较起见, 也给出了 Kodak 9860 的值。由表中可见 No. 27 染料的荧光较弱。

四、微微秒激发态寿命的测量

1. 实验的理论分析

正如可饱和吸收恢复时间能直接给出锁模染料的特性一样, S_1 激发单态的荧光寿命是

表 1 荧光特性

Table 1 The Characteristics of fluorescence

染料	吸收峰波长 (μm)	荧光峰波长 (μm)	荧光量子产额	激发态寿命 (ps)
No. 26	1.09	1.13	9	22
No. 26A	1.09	1.12	9	29
No. 27	0.985	1.03	6	50
Kodak 9860	1.06	1.12	10	7

激光染料的重要参数。

测量激发态寿命的方法很多。通常,在微微秒时间范围,参量荧光方法能给出直接的结果,而对于二能级系统而言,测定吸收恢复时间的泵浦探测光束法实际上也直接给出激发态寿命的结果。为清楚起见,作如下分析。

当采用泵浦探测光束法时,泵浦和探测脉冲是由锁模钕玻璃激光系统产生的微微秒激光脉冲,其波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 。参考这些染料的吸收光谱,可见这一跃迁使染料分子激发到 S_1 态内的最低或较低振动能级上。考虑到 S_1 态内的驰豫比 S 态间的驰豫快得多,同时由于单态和三重态的总自旋不同,跃迁是禁戒的。与微微秒的激发态驰豫过程相比,这种系际交叉速率可以忽略。所以,作为二能级系统考虑是合理的。对这样一个简单的二能级系统,可用如下速率方程组描写:

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -\omega_{12}(n_1 - n_2) + n_2/\tau, & \frac{dn_2}{dt} = \omega_{12}(n_1 - n_2) - n_2/\tau; \\ n_1 + n_2 = n_0, & n_1 - n_2 = \Delta n, \end{cases} \quad (1)$$

其中, τ 为能级 2 的寿命; n_0 为总粒子数密度, n_1 、 n_2 和 Δn 分别为能级 1、能级 2 的粒子数密度和它们的差, ω_{12} 为相应的跃迁几率。在此, $\omega_{12} = \sigma I(t)/h\nu$, $I(t)$ 为微微秒激光脉冲的强度,它的持续时间 t_0 很短,在泵浦以后 $I(t > t_0) = 0$, 于是 $\omega_{12}(t > t_0) = 0$, 这样可得简单解:

$$\Delta n(t) = n_0 [1 - e^{-t/\tau}]. \quad (2)$$

这样,在强光泵浦后吸收系数的瞬时值,便直接与激发态寿命有关。

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \sigma n_0 [1 - e^{-t/\tau}], \\ \alpha(t \rightarrow \infty) &= \sigma n_0 = \alpha_0. \end{aligned} \quad (3)$$

显然,在这里 τ 也是通常定义的吸收恢复时间。这样,对于强光泵浦后弱的探测光束的透过,可推得如下关系:

$$\ln \ln(T(t)/T_\infty) = \ln(\alpha_0 L) - t/\tau. \quad (4)$$

这里 $T(t)$ 和 T_∞ 分别为泵浦脉冲以后,当时间为 t 和 ∞ 时的透过率, L 为样品的实际厚度, α_0 为正常的吸收系数。

据此,利用泵浦探测光束法测量 $T(t)$, 便可确定 τ 。

2. 实验

所采用的实验装置如图 3 所示。

被动锁模钕玻璃激光振荡器腔长为 1.5 m 。激光腔采用半共焦形式。在平面介质膜

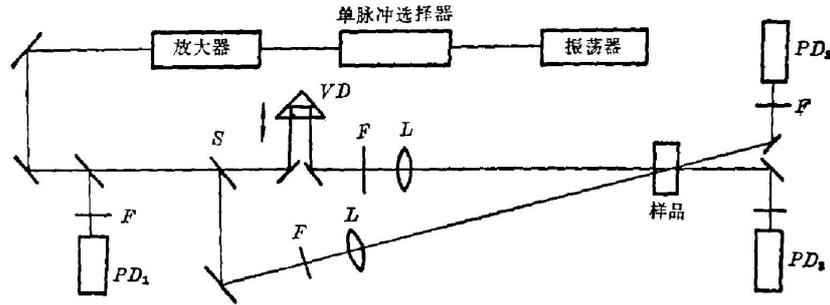


图 3 实验装置图, VD 为光延迟线, F 为滤光片, L 为透镜, PD 为探测器, S 为光分束器
 Fig. 3 Schematic diagram of the experimental set-up. VD —light-delay line, F —filter, L —lens, PD —photodiode, S —light beam splitter

全反射镜端有一个一体的染料盒, 其厚度为 $100\mu\text{m}$, 内部有溶解于 1, 2-二氯乙烷的 Kodak 9860 锁模染料。染料盒通过高稳定的胶管与染料存储器相连。一个机械马达带动凸轮压迫胶管保证染料的流动。激光腔的另一曲面反射镜透过率为 50%。铍玻璃棒成布儒斯特角形式置于腔内。

激光振荡器产生的锁模脉冲系列, 经单脉冲选择器在系列的前沿上选出一个微微秒脉冲。这一脉冲两次通过放大器进行放大。在放大器后面脉冲宽度为 2.7ps 。放大后的脉冲经分束器 S 被分成两部分: 一部分是强脉冲(占总能量的 90%)传播经过一可变光延迟线 VD 照射到样品上; 另一部分是弱脉冲(占总能量的 10%)经一滤光系统 F 衰减, 使它的强度为另一激发脉冲的 $1/500$ 左右, 再经一反射镜 M 同样到达样品。此时探测脉冲已足够弱, 本身对样品几乎无漂白作用。泵浦和探测光束所成的角度为 7° 左右。在样品处泵浦光束的直径大于探测光束直径。调整时要保证探测光束完全经过泵浦光束对样品的漂白区。两光束在样品前后的强度由 PD_1 、 PD_2 和 PD_3 光电二极管测量。泵浦脉冲的强度透过率

给出它对样品的漂白程度。通过调整光延迟线 VD , 可以调节泵浦脉冲和探测脉冲到达样品的相对延迟时间 t_D 。实验曲线示于图 4 中。

图 4 给出了 $\ln \ln(T(t)/T_\infty)$ 对延迟时间 t_D 的关系。按公式 (4) 曲线后沿斜率直接给出所测量染料的激发态寿命 τ , 其值分别如下:

$$\begin{aligned} \tau(\text{No. 26}) &= 22 \pm 2 \text{ ps}, \\ \tau(\text{No. 26A}) &= 29 \pm 3 \text{ ps}, \\ \tau(\text{No. 27}) &= 50 \pm 5 \text{ ps}. \end{aligned}$$

在此实验中, 三种染料的弱光透过率为 $T_\infty = 0.07$, 激发脉冲的透过率 $T > 0.6$ 。染料盒厚度为 1mm 。激发和探测脉冲都是线偏振的, 其偏振方向相同。图中虚线为自相关测量曲线。它的半宽度给出所用脉冲的持续时间为 2.7ps , 而其沿斜率给出系统的时间分辨率为 0.9ps 。曲线上的每个实验点都是 10 次测量结果的平均值。

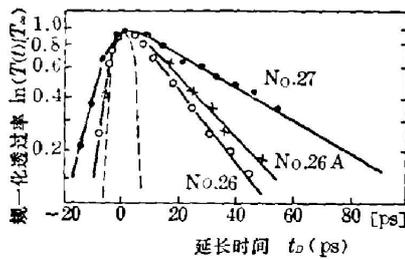


图 4 溶解于 1, 2-二氯乙烷中的 No. 26, No. 26A 和 No. 27 染料的透过率 $\ln(T(t)/T_\infty)$ 对延迟时间 t_D 的半对数关系曲线

Fig. 4 Half-logarithmic curve of the transmission $\ln(T(t)/T_\infty)$ versus the delay t_D for the dyes No. 26, No. 26A and No. 27 in 1, 2-dichloroethane

时间分辨率为 0.9ps 。曲线上的每个实验点都是 10 次测量结果的平均值。

五、讨 论

通过实验对于这些染料可得出下面几点结论:

(1) 这些新染料中由于以环来缩短染料中的碳氢链,使染料的光化学稳定性变好,所研究的三种染料都比 Kodak 9860 染料稳定得多。

(2) No. 26A 的光谱,寿命和荧光量子产额等参数都与 No. 26 染料接近。因而认为它可能和 No. 26 染料一样,具有在近红外区实现同步泵浦可调谐微微秒输出的可能性。

(3) 含硫的 No. 26 染料比含氧的 No. 27 染料的寿命短得很多,荧光量子产额高,光谱带宽大。

(4) 分子中间为六环的 No. 26 染料比中间为五环的 No. 26A 染料的寿命稍短,光谱性质差别不象以 S 代替 O 时那么大。

本工作是在西德慕尼黑技术大学物理系 E11 的 W. Kaiser 教授领导下进行的,所有的染料均由 K. H. Drexhage 教授提供。感谢与 B. Kopainsky 博士的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage; *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, No. 5 (Jul), 885.
- [2] B. Kopainsky, W. Kaiser; *Opt. Commun.*, 1980, **32**, No. 3 (Mar), 451.
- [3] W. Kranitzky *et al.*; *Opt. Commun.*, 1981, **36**, No. 2 (Jan), 149.

Spectra of new infrared dyes and their excited state lifetime

QIU PEIHUA

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 2 September 1982)

Abstract

In this paper the author discusses emphatically the spectral properties (absorption spectrum, fluorescence spectrum, excited lifetime and relative quantum yield) of three new dyes and compares their differences which come from the molecular structure. In the mean time the author introduce the experimental technology used to measure the spectra to determine the excited time in the picosecond range.