

# 激光染料奇通红的光谱和激光性能

吴正亮 舒菊坪 叶霖 杨光\*  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文合成一种具有互变异构性能的新型激光染料奇通红。测试了该染料的光谱和激光性能。结果表明奇通红染料的吸收峰值在 568 nm, 荧光峰值在 593 nm。阈值很低 (~0.3 mJ), 能量转换效率大于 40%。可以作为调谐激光染料系列红光区候选染料。

## 一、引 言

本文报道一类新的具有互变异构特性的激光染料奇通红的光谱和激光性能研究的某些结果。奇通红的分子结构如图 1 所示, 它随着溶液 pH 值不同而改变其平衡。分子结构式左半部分采用了若丹明 640 的结构<sup>[1]</sup>, 而右半边则是香豆素分子的构型。奇通红分子结构上的特性, 使得该染料在光谱性能方面也具有某些有趣的特性。

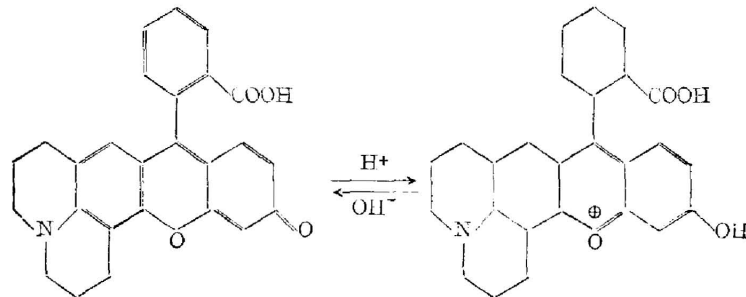


图 1 奇通红染料在溶液中互变异构平衡

Fig. 1 Tautomeric equilibrium of Kiton red in solution

随着溶液中 pH 值不同, 奇通红以两种互变异构体形式同时存在于溶液中。在酸性溶液中倾向于生成烯醇式结构, 而在碱性溶液中倾向于酮式结构。在弱碱性条件下已经分离得到酮式异构体。而在酸性条件下得到了烯醇式异构体。两种异构体都是荧光体。研究这类新型激光染料光谱和激光性能是很有意义的。

## 二、实验结果和讨论

### 1. 奇通红化学合成和提纯<sup>[1]</sup>

等克分子比的邻苯二甲酸酐、刚比酚以及溶于硫酸的间苯二酚在 180°C 下缩合, 缩合产

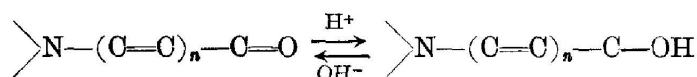
收稿日期: 1984 年 4 月 17 日; 收到修改稿日期: 1984 年 5 月 29 日

\* 长春光学精密机械学院学生。

物经碱和酸分别处理后,在硅胶层析柱上分离,以甲醇:氯仿 1:1 作洗提液。继则在中性氧化铝柱上进行层析分离。薄板层析检查为单一色斑。

## 2. 奇通红染料分子结构特性

奇通红染料样品置于石蜡油中作了红外光谱分析(参见图 2)。红外光谱图显示了奇通红染料分子某些结构特征。奇通红分子的共轭链结构可以表示为



共轭链端基  $\text{C}=\text{O}$  羰基振动特征带出现在  $1730\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ , 谱图中在此处出现了双峰结构,这是由于酮羰基和羧羰基振动带叠加在一起的缘故。共轭链的另一端的  $\text{N}$  原子由于结构上氮环化,  $\text{N}$  原子端基借助饱和的脂环六元环而与整个分子骨架耦连在一起,使得  $\text{O}-\text{N}$  端基取代基形成的细结构退化,在  $1360\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  可以看到一个退化的分叉的峰。氮环化的结果,使得取代基的转动受到阻碍,由于转动所引起的能量弛豫通道受到抑制,因而提高了染料分子的荧光量子效率<sup>[2]</sup>。

## 3. 奇通红吸收和荧光光谱特性

应用 SP700 测量了奇通红在乙醇中的吸收光谱,用日立荧光仪测量了奇通红荧光光谱和激发谱。

从吸收和荧光谱上可以看出(见图 3),奇通红的吸收峰值在  $568\text{ nm}$ , 荧光发射峰值在  $595\text{ nm}$ 。从激发谱可以看出,奇通红的有效激发波长范围很宽,大于  $100\text{ nm}$ , 这表明该染料可以适合于多种泵浦源泵浦,而获得有效的激发。

荧光发射的 pH 效应: 测量溶液 pH 值对染料荧光发射的影响(参见图 4)可以揭示这

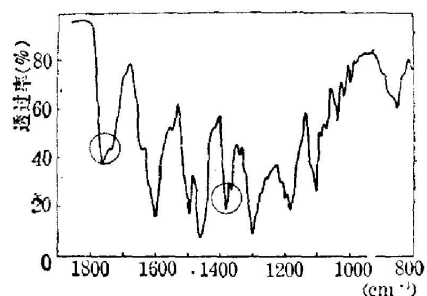


图 2 奇通红的红外光谱图(部分)  
Fig. 2 Infrared spectrum of Kiton red

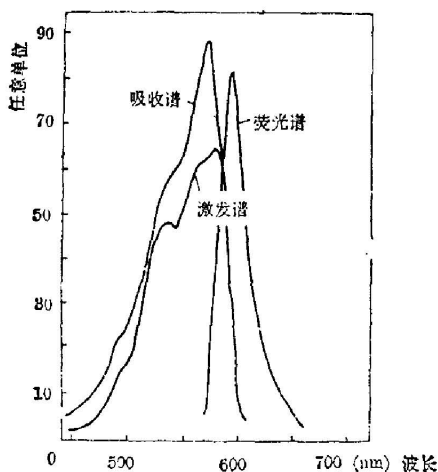


图 3 奇通红在乙醇溶液中吸收谱、荧光谱、激发谱( $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ )

Fig. 3 Absorption spectrum fluorescence spectrum (arbitrary units), and excitation spectrum, of Kiton red in ethanol

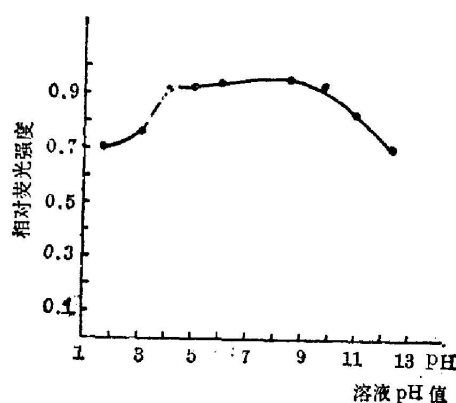


图 4 pH 对荧光强度的影响  
Fig. 4 Dependence of the relative fluorescence intensity upon pH value

类互变异构型激光染料一些重要特性。需要指出,由于染料溶液是非水溶液,测量的 pH 值显然与水溶液 pH 值含义不尽相同,但是考虑到醇和水溶液的相似性,用这里所测的 pH 值来衡量溶液中酸碱性的差别仍是有意义的。

对于奇通红染料而言,影响酸碱平衡的  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  直接参与奇通红的互变异构平衡,故在溶液中,  $[OH^-]$  和  $[H^+]$  参与互变异构平衡的后果,使得该体系构成一个缓冲溶液体系,在一定范围内,改变酸碱浓度,影响了互变异构平衡的位置,而体系的 pH 值保持相对的稳定。这种现象在非异构性染料中很少观察到。

#### 4. 奇通红染料的激光性能

本文应用 YAG:Nd 输出  $1.06 \mu\text{m}$  光经一级放大后,再倍频产生  $0.53 \mu\text{m}$  作泵浦光,测试了奇通红染料乙醇溶液 ( $1 \times 10^{-3} M$ ) 的能量转换效率和调谐曲线。

测量染料激光阈值和能量转换效率采用简化的光路结构,如图 5。玻璃染料盒的一个面镀铝膜作为谐振腔的后腔片,相对的另一面作为前腔片。泵浦光经楔形块分光监测泵浦光强起伏,透射光经柱面镜聚焦横向激励染料盒。

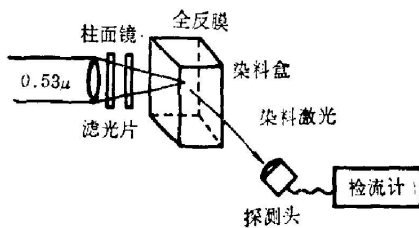


图 5 测试阈值和转换效率

Fig. 5 Experimental arrangement to measure laser threshold and energy efficiency

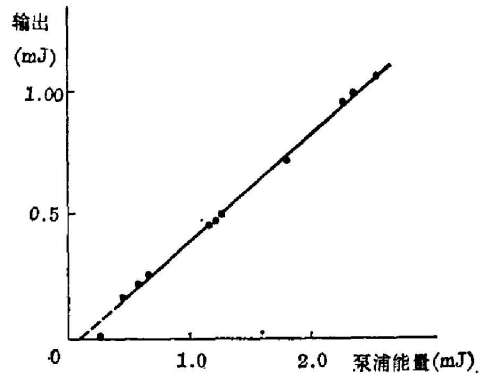


图 6 奇通红乙醇溶液 ( $1 \times 10^{-3} M$ ) 的激光斜率效率

Fig. 6 Dye laser slope efficiency of Kiton red in ethanol

在本实验条件下测得阈值泵浦能量约为  $0.3 \text{ mJ}$ , 能量转换效率为  $42\%$ , 斜率曲线参见图 6。结果表明奇通红染料的阈值能量和能量转换效率是与若丹明染料可以媲美的一类优良激光染料。

本实验中测试奇通红染料的调谐曲线,采用了重火石棱镜作色散元件,染料激光输出线宽约十几个埃。简化光路图参见文献[3]。测试结果见图 7。可以看出,奇通红调谐曲线的峰值在  $620 \text{ nm}$  附近。相对于若丹明 B, 其辐射峰值波长更偏向长波端,其位置介于  $R_B$  和  $R_{640}$  之间,因此可以作为调谐激光染料系列中  $R_B$  和  $R_{640}$  之间候选染料。

我们在不同的 pH 条件下,测量了染料激光输出。发现与荧光发射的 pH 效应相类似,在 pH  $4.5 \sim 9.2$  的范围染料激光输出功率基本不变,在强酸和强碱条件下激光输出有所下降(参见图 8)。这表明奇通红这类互变异构型染料具有良好的酸碱忍受性,产生这一性质的内在原因乃是奇通红溶液体系中存在着互变异构平衡,使之构成一个奇特的缓冲溶液体系。

综合以上测量结果,可以认为奇通红是一类具有实用价值的新型互变异构型激光染料,其调谐激光工作波长范围介于  $R_B$  和  $R_{640}$  之间。

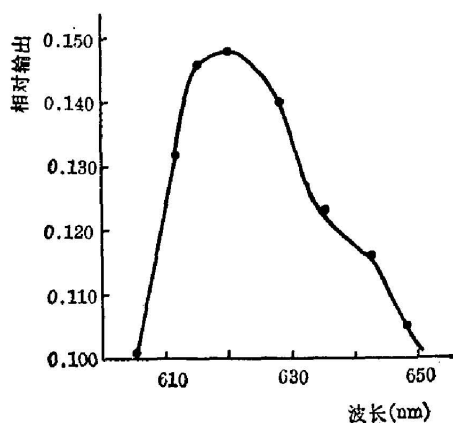
图7 奇通红染料溶于乙醇( $1 \times 10^{-3} M$ )调谐曲线

Fig. 7 Tuning range of Kiton red in ethanol

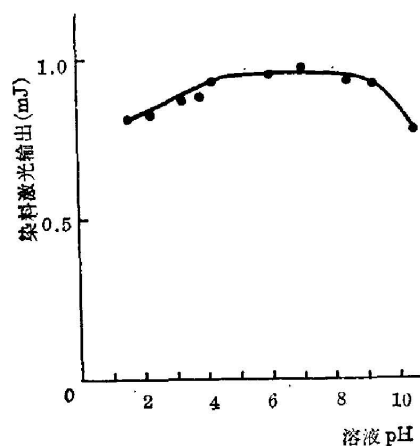


图8 pH对染料激光输出的影响

Fig. 8 Effect of dye-laser output upon pH value

## 参 考 文 献

- [1] 吴正亮等;《激光》, 1983, 10, No. 6 (June), 351.  
 [2] Wu Zhengliang *et al.*; ICL Digest Guangzhou China September 1983, 6~9, 392.  
 [3] 王福贵等;《应用激光》, 1981, 1, No. 5, 10.

### Study on spectral and lasing characteristics of a new tautomeric laser dye Kiton red

WU ZHENGLIANG SHU JUPING YE LIN AND YANG GUANG  
 (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 17 April 1984; revised 29 May 1984)

#### Abstract

A new tautomeric laser dye Kiton red has been synthesized. Its spectral and lasing characteristics have been measured. The data obtained in our experiments show that, the absorption maximum for Kiton red is at 568 nm, while the fluorescence maximum is at 593 nm. The laser threshold is low and the efficiency is over 40%. Therefore, it may be used as a tunable laser dye in the red region of the spectrum.