

紫外新激光染料 DPDO 系列的 光谱和激光特性

高振衡 周一民 潘家杏 王明真
(南开大学化学系)

邵子文 岳传华
(上海激光技术研究所)

提 要

本文介绍新合成的化合物——DPDO系列的工作特性。给出了它的吸收光谱和荧光光谱；测得了在 N_2 激光泵浦下的激光调谐曲线：工作区域在371~395 nm，激光转换效率高于同波段的常用激光染料BPBD一倍左右；光化学性能稳定，用 N_2 激光连续泵浦8小时染料激光输出不变。在DPDO系列中，具有对称中心的类型I比相应的没有对称中心的类型II的激光转换效率高，而且峰值波长红移。

一、引 言

紫外波段的可调谐染料激光是进行光化学反应、激光光谱学、激光生物效应等研究的重要工具。然而，工作在4000 Å以下的激光染料却为数不多，并且大多数转换效率较低。因此，寻找有效的、稳定的紫外激光染料就成为很多化学家和激光工作者感兴趣的课题。

本文介绍的苯并二噁唑类紫外激光染料(DPDO系列)，是在苯基上对位、间位和邻位取代的2,6-二取代苯并二噁唑化合物。属较大的共轭体系。南开大学有机化学结构研究室先后合成了37种本系列的染料，除其中两种曾于文献(但并未介绍激光性能)外^[1]，其余全是国外未报道过的新化合物^[2,3]。合成的方法参阅文献[4]。

二、化学结构和光谱特性

DPDO激光染料从结构上可分为两类，见图1。其中I类为2,6-二取代苯并[1,2d;4,5d']二噁唑，具有对称中心；II类为2,6-二取代苯并[1,2d;5,4d']二噁唑，是“面对称”

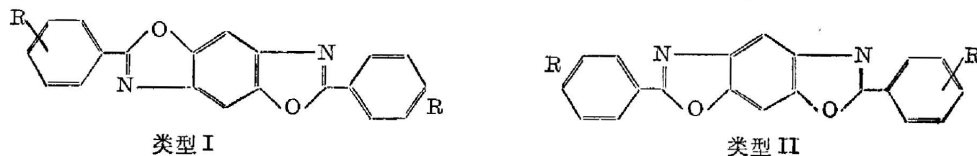


图1 激光染料 DPDO 的结构式

Fig. 1 The structure of the laser dye DPDO

的。R 表示取代基,可分别在对位(*p*),间位(*m*)和邻位(*o*)上。

使用日本 ORD/UV 光谱仪测量了该染料的紫外吸收光谱,用 MPF-4 荧光光谱仪测量了荧光发射光谱,见图 2。溶剂为 1, 4-二氧六环,浓度为 $2 \times 10^{-5} M$ 。

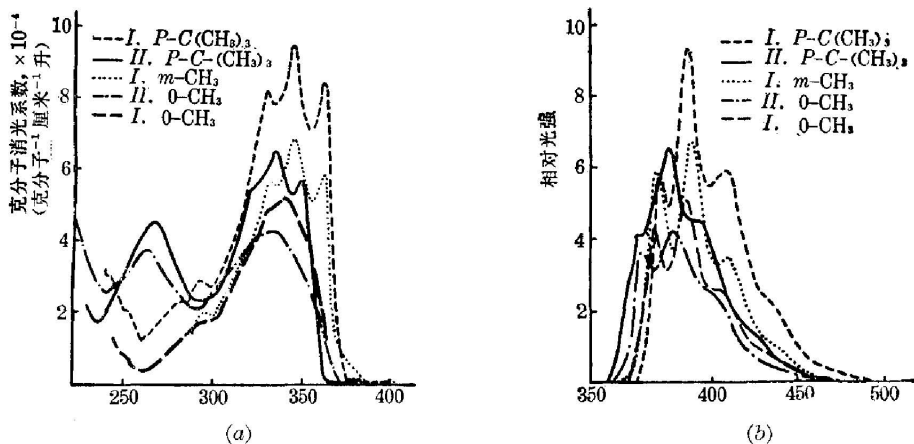


图 2 DPDO 染料的吸收光谱和荧光光谱

Fig. 2 Absorption spectra and fluorescence spectra of DPDO dyes

三、激光性能的测试

测试激光性能的装置如图 3 所示。泵浦用的 N_2 激光峰值功率为 200 kW, 频率 5 Hz。染料激光器装置中光栅的位置调节在入射角 70° 左右, 染料无循环。调谐镜由转速为每分钟 1/5 转的同步电机驱动。为了改善激光束质量和减少背景光的干扰, 输出耦合镜 M_1 采用一块厚为 3 mm 的石英平板玻璃, 其紫外反射率为 4%。 D_1 为光电倍增管, 型号 GDB-153, 用来接收调谐的染料激光。 N_2 激光经分束后, 一束作为染料激光器的泵浦源, 另一束由探测器 D_2 和 D_3 接收, 送入 MGN-82 脉冲激光能量显示仪, 该仪器为双通道输入, 利用采样积分原理以抑制噪声的影响。 D_3 为光电三极管, 仅作为外触发信号之用。 D_2 用 GD9 强流管, 它与 D_1 接收的信号在能量显示仪内各经一路通道积分后再进行相除, 从而达到对 N_2 激光能量起伏的校正。最后, 由记录仪自动画出染料激光器的调谐曲线。

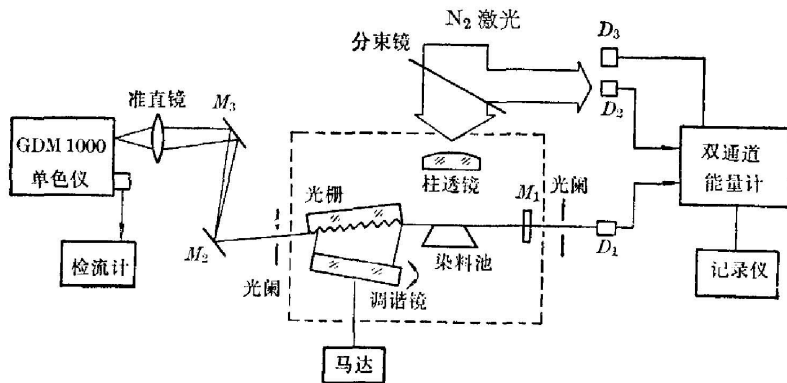


图 3 激光调谐特性测试装置示意图

Fig. 3 The arrangement for measuring laser tuning characteristics

染料激光的另一光束从光栅的零级输出,经全反射镜 M_2 、 M_3 和准直透镜 L 后进入 GDM-1000 双光栅单色仪,进行波长定标。由于马达和记录仪的转速恒定,故调谐曲线的波长定标只需取少量几个点即可。此外,还用美国 RJ7200 能量计测量了各 DPDO 染料在峰值波长处的激光能量,以作相对比较。

我们选择了 DPDO 系列中激光较强的 12 种染料进行了测试,总的结果列于表 1。典型的激光调谐曲线见图 4。作为对照,在同一激光器上也测试了国外生产的紫外波段常用染料 PPO 及 BPBD。由图 4 可见,DPDO 激光染料(类型 I)的激光转换效率要比 PPO 或 BPBD 约高一倍左右;但调谐范围及不上国外染料,DPDO 系列中类型 I 的激光调谐范围约为 $110 \sim 154 \text{ \AA}$, 类型 II 则仅有 80 \AA 左右的调谐范围。

有对称中心的类型 I 比相应的没有对称中心的类型 II 其激光转换效率高,峰值波长移向长波。以取代基 $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ 为例,DPDO-3 与 DPDO-10 的激光峰值波长相差 103 \AA 。

在同一组化合物中,例如 DPDO-1 (取代基 $R=\text{H}$) 与电子性强的 DPDO-2 (取代基 $-\text{CH}_3$)、DPDO-3 (取代基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 相比较,则激光峰值波长分别向长波方向移动了 52 \AA 和 55 \AA 。而 DPDO-4 (取代基 $-\text{F}$) 则激光峰值向短波方向移动了 20 \AA 。

对同样的取代基(例如 $-\text{CH}_3$)而言,则在对位时(DPDO-2)的激光峰值波长,大于它在

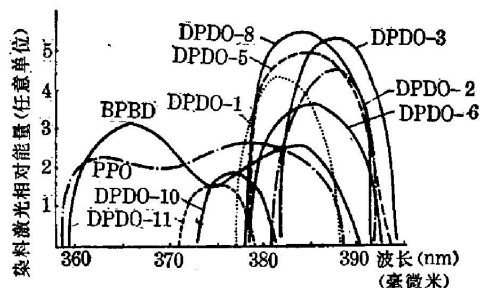


图 4 DPDO 染料的激光调谐曲线
(N_2 激光泵浦)

Fig. 4 The dye laser tuning curves of DPDO series with N_2 laser excitation

表 1 DPDO 染料的光谱和激光特性

Table 1 The spectral data and the laser data

	系列编号	取代基 R	浓度* (克分子/升)	激光转换 效率(%)	激光峰值 波长(\AA)	激光调谐 范围(nm)	吸收峰值 波长(nm)	荧光峰值 波长(nm)
类型 I	DPDO-1	H	1×10^{-3}	8.8	3818	377~388	341	383
	DPDO-2	$p\text{-CH}_3$	5×10^{-4}	9.2	3870	381~392	344	382
	DPDO-3	$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	1×10^{-3}	10.8	3873	382~394	345	384
	DPDO-4	$p\text{-F}$	1×10^{-3}	8.7	3798	375~385	338	378
	DPDO-5	$o\text{-CH}_3$	1×10^{-3}	10.1	3847	377~393	341	384
	DPDO-6	$o\text{-F}$	1×10^{-3}	7.5	3842	378~393	340	384
	DPDO-7	$o\text{-Cl}$	1×10^{-3}	5.9	3903	385~395	336	390
	DPDO-8	$m\text{-CH}_3$	1×10^{-3}	11.1	3844	377~393	344	387
	DPDO-9	$m\text{-F}$	5×10^{-4}	8.0	3851	377~392	344	387
类型 II	DPDO-10	$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	1×10^{-3}	3.9	3770	373~381	266 335	374
	DPDO-11	$o\text{-CH}_3$	1×10^{-3}	3.3	3752	371~379	265 336	375
	DPDO-12	$m\text{-CH}_3$	2×10^{-3}	2.8	3750	371~379	338	377

* DPDO 染料的溶剂均为 1, 4-二氧六环。

对比染料: PPO, 溶剂二氧六环, 浓度 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 激光转换效率 5.4%, 调谐范围 359~388 nm。

BPBD, 溶剂甲苯, 浓度 $4 \times 10^{-3} \text{ M}$, 激光转换效率 6.3%, 调谐范围 359~390 nm。

邻位(DPDO-5)和间位(DPDO-8)时的激光峰值波长。而邻位和间位则相差不大。

我们对 DPDO 染料在 N_2 激光泵浦下的光化学稳定性作了实验。用上述峰值功率 200 kW、重复频率 5 Hz 的 N_2 激光连续泵浦 8 hr (相应的总能量为 115 J; 染料池容积为 2 cc) 以 XWD1 自动电位差计记录仪监测染料激光输出能量的变化, 没有看到转换效率有下降的趋向。这说明该激光染料是相当稳定的。

参 考 文 献

- [1] A. M. Osman, I. Bassiouni; *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, No. 2 (Feb), 558.
- [2] 前田三男;《有机合成化学协会誌》, 1981, **39**, No. 12 (Dec), 1200.
- [3] F. P. Schafer; "*Dye lasers*", (2nd Edition, Springer-Verlag, 1977), 180~193.
- [4] 高振衡等;《高等学校化学学报》, 1980, **1**, No. 1 (Jul), 61.

Spectral and lasing properties of UV new laser dye DPDO series

GAO ZHENHENG ZHOU YIMIN PAN JIAXING WANG MINGZHEN

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing)

SHAO ZIWEN YUE CHUANHUA

(Shanghai Institute of Laser Technology)

(Received 31 May 1983; revised 6 January 1984)

Abstract

This paper describes the characteristics of laser dye DPDO series which are new compounds of the 2, 6-di(*p*-, *m*-, or *o*-substituted phenyl)-benzo-bisoxazols. Typical absorption spectra and fluorescence spectra of DPDO are given, and the tuning curves of dye laser with such compounds excited by N_2 laser are measured. It is found that the DPDO series are working in the spectral region of 371 to 394 nm and having the conversion efficiency approximately double to that of BPBD. The DPDO series also have good photochemical stability. The output of dye laser does not decrease after eight hours nitrogen laser excitation at 200 kW peak power and 5 Hz repetition rate. The dye solution can be used at intervals and preserved for 2~3 years but yet maintains its performance.

The series of DPDO can be divided into two types according to their structures. Type I with symmetric center structure has higher conversion efficiency but more "red" peak wavelength than type II which has not a symmetric center.