

几种紫外区新染料的光谱与激光特性

余振新 源永安 江河洲 高兆兰
(中山大学物理系激光光学与光谱学研究室)

罗 允 康
(中山大学化学系)

提 要

研究了4种新合成的7-烷氧-4-甲基香豆素染料。首次报道了它们的吸收光谱、荧光光谱及激光特性。与一般香豆素染料系列比较,新染料的荧光辐射峰向短波移动了60 nm。这4种新染料在紫外区产生激射。本文测量了它们的激光波长调谐范围和激光能量转换效率。用时间分辨技术观测了其动力学荧光并确定了相应的荧光寿命。

一、引 言

目前,激光染料已接近500种。在光谱的蓝绿波段内一直被广泛使用的一组激光染料是香豆素型染料的衍生物。已知的香豆素类激光染料有一百多种,差不多占已报道的激光染料总数的五分之一^[1]。

近年来,对已知染料的进一步研究和改进,以及合成新的染料等研究工作取得了许多进展,尤其致力于合成新的、稳定地工作在近红外和近紫外波段的激光染料。在香豆素型激光染料的研究和改进方面,近十年来许多作者曾报道过多种在7位氨基上取代以及在3位处引入一个杂环取代的衍生物,诸如 Coumarin 120, Coumarin 2, Coumarin 1, Coumarin 102, Coumarin 30 和 Coumarin 6 等^[2,3]。还有其它一系列取代氨基型香豆素,如 C₄₇、C₃₁₁、C₁₅₂、C₁₀₂、C₄₈₁ 等等^[4~6]。上述工作均致力于把激光辐射波长向长波方向移动,从蓝区延伸至绿、黄区(激光峰值波长在450~580 nm 范围)。

在蓝紫区(荧光峰值波长为450 nm)被广泛应用的4-甲基撒形酮(4MU, 4-Methylumbelliferone)^[7]具有高效率的优点,并且当改变其溶液的pH值时可获得较宽的调谐范围,可惜的是其激光波长仅仅延伸入紫外区。

我们的工作目的在于合成新的香豆素衍生物,使其激光辐射波长向短波方向移动,寻求能在紫外波段产生激射的高效率、稳定性好的染料工作物质。

本文首次研究了4种新合成的7-烷氧基-4-甲基香豆素染料的光谱及它们的激光特性。它们的荧光峰值波长在3900 Å 附近,比熟知的典型染料4MU的荧光峰值向短波方向移动了约60 nm(都是以在pH=7的乙醇溶液中的荧光作比较)。激光转换效率相当高,化学稳定性也较好。

二、吸收光谱与荧光光谱

4 种新合成的 7-烷氧基-4 甲基香豆素染料的分子式及其编号分别示于图 1(a)、(b)、(c)、(d)。

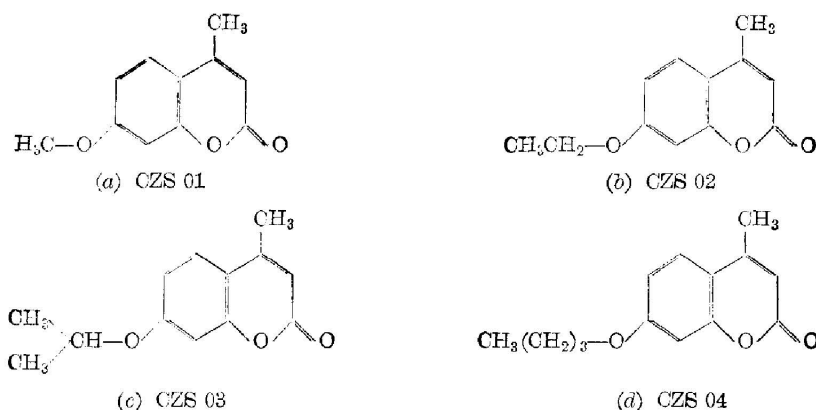


图 1 4 种新激光染料的分子式及其编号

Fig. 1 Formula of four new dyes

用 SHIMADZU UV-240 型分光光度计对上述 4 种新染料的 $1 \times 10^{-4} M$ 浓度的乙醇溶液进行了吸光谱的测量, 结果见图 2 中相应编号的曲线。它们的第一单重态电子吸收带在 $320 \pm 1 \text{ nm}$ 附近, 半带宽约 60 nm ($290 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$)。因此, 用 N_2 激光及 Nd:YAG 激光的三次谐波均可对其进行有效的共振抽运。它们的第二单重态电子吸收带在 210 nm 附近,

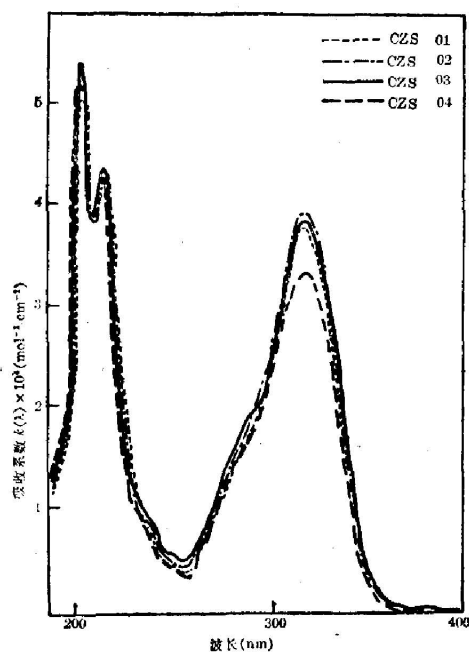


图 2 4 种新的激光染料的吸收光谱(在乙醇溶液中)

Fig. 2 Absorption spectra of four new dyes in ethanol

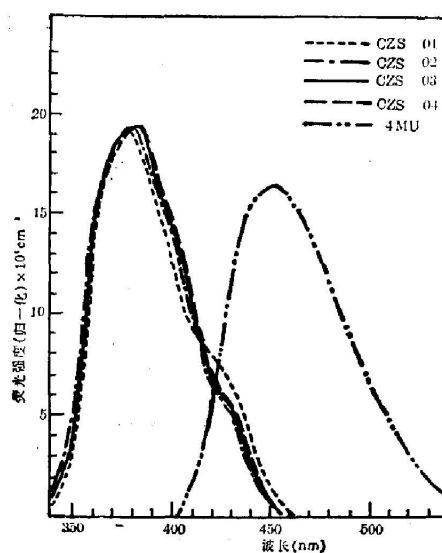


图 3 几种激光染料的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of new dyes

半带宽约 25 nm。也可以考虑用适合的准分子激光器作非共振抽运。

另外,用荧光分光光度计装置,测量了上述新染料的 $1 \times 10^{-2} M$ 浓度的乙醇溶液的稳态荧光光谱,结果见图 3 中相应编号的曲线。作为参考对比,我们还同时测量了熟知的典型染料 4MU 的荧光光谱,列于图 3 中。图 3 表明:在乙醇溶液中, CZS 01、CZS 02、CZS 03、CZS 04 四种新染料的荧光峰值波长在 390 nm 附近,较诸染料 4MU 的荧光峰值 450 nm 往短波方向移动了差不多 60 nm。

三、激射特性及能量转换效率的测量

用一个输出功率 200 kW、脉宽 ≈ 1 ns、波长为 337 nm 的大气压 N_2 激光器作为泵浦源,研究了上述 4 种染料的激射特性以及测量了它们的能量转换率。

图 4 示出测量染料激光调谐特性的实验装置原理图。对 4 种新染料的激光可调谐波长范围作了测量,结果列于表 1。

另外,为了尽量避免因谐振腔的调整而引进误差,把图 4 的染料激光器的结构简化为固

表 1 染料在乙醇溶液中的激射调谐范围

Table 1 Tunable range (Dyes in ethanol were pumped by N_2 laser with peak power of 200 kW)

染料	浓度	调谐范围
CZS 01	$1 \times 10^{-2} M$	3827~4140 Å
CZS 02	$1 \times 10^{-2} M$	3803~4211 Å
CZS 03	$1 \times 10^{-2} M$	3742~4151 Å
CZS 04	$1 \times 10^{-2} M$	3760~4173 Å
4MU	$7 \times 10^{-3} M$	4150~5245 Å

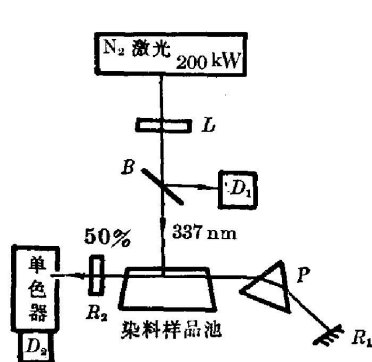


图 4 测量染料激射波长调谐范围的实验装置

Fig. 4 Experimental arrangement for determination of tunable range

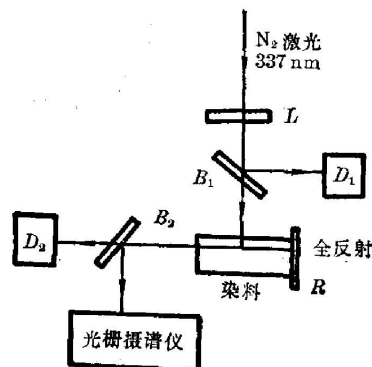


图 5 测量染料的激光能量转换效率及无调谐激光输出光谱的实验装置

Fig. 5 Experimental arrangement for measuring the energy conversion efficiency of the dye laser and the output spectra without tuning

定的谐振腔,如图 5 所示。在尽量保证实验条件严格一致的情况下,观察了新染料的无调谐激光输出的光谱,结果示于图 6。在这个实验装置上还测量了新染料的激光能量转换效率,并且为了进行对比,在相同条件下,同时测量了染料 4 MU 的转换效率,结果示于表 2。

表 2 染料的激光能量转换效率(在乙醇溶液中, N_2 激光泵浦效率为 200 kW)

Table 2 Energy conversion efficiency of dyes in ethanol solution (pumped by N_2 laser of 200 kW)

染料 \ 浓度	$1 \times 10^{-1} M$	5×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	7×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
CZS 01				4.3%		2.3%	0	0
CZS 02		3.1%	5.2%	5.7%		3.7%	0	0
CZS 03	2%	6%	6.4%	8.6%		2.9%	0	0
CZS 04	1.5%	3.8%		3.1%		1.5%	0	0
4 MU		6%		12.2%	13%	10.4%	3.3%	0

实验结果表明,这 4 种染料的乙醇溶液在浓度为 $1 \times 10^{-2} M$ 时,以 N_2 337 nm 激光抽运,可获得最佳的激光能量转换效率。尤其是染料 CZS 03,其能量转换效率达 8.6%,作为紫外区激光染料,其效率是相当高的,甚至可与典型的蓝紫区染料 4 MU 的效率相比较。而其激光输出的峰值波长却比 4 MU 向短波方向移动了近 60 nm。

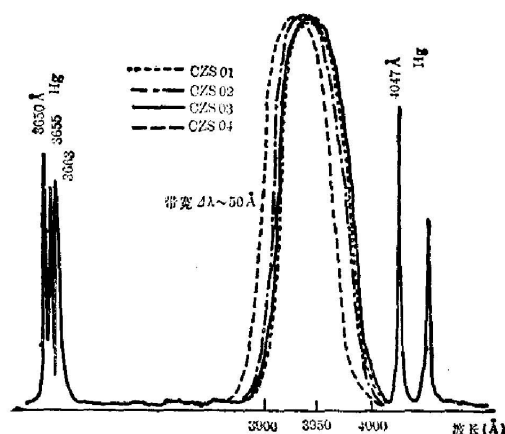


图 6 4 种新染料的无调谐激光输出光谱图
(光谱底片的自动测量激光密度记录图)

Fig. 6 Microdensitometer trace of spectra of output beam without tuning

四、动力学荧光的测量

用时间分辨技术对染料样品进行动力学荧光的测量,实验系统如图 7 所示。

由反射镜 M_1 、 M_2 , 激光棒 YAG 及饱和吸收体 SA 组成的被动锁模 YAG 激光器产生一串锁模脉冲列,经过由正交偏振器 P_1 、 P_2 和高压 N_2 火花隙以及普克尔盒 KDP 组成的单脉冲选取器之后,获得一个波长为 $1.06 \mu m$ 、脉宽为 40 ps 的单脉冲激光,再经三级放大之后由

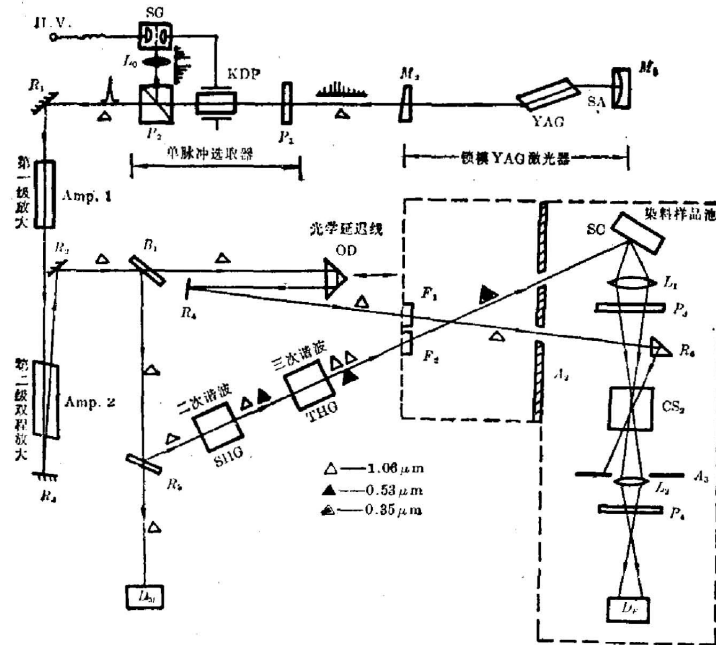


图7 时间分辨(微微秒)荧光实验系统

Fig. 7 Experimental set-up for time-resolved fluorescence

分束器 B_1 分为强度接近相等的两束, 其一经光学延迟线 OD 及反射镜 R_4 、小反射棱镜 R_6 入射到光学快速开关器 CS_2 盒, 作为选通脉冲; 另一路经反射镜 R_5 , 由倍频晶体 SHG 产生二倍频(即 $0.53 \mu m$ 激光), 再经非线性晶体 THG 产生三倍频 $0.355 \mu m$ 紫外激光并入射至染料样品池 SC 。来自样品池的荧光经透镜 L_1 聚焦后通过光学开关 CS_2 盒, 并经精细调节, 令荧光光路的焦点与选通脉冲光路在 CS_2 盒中准确叠交。用透镜 L_2 把荧光会集在探测器 D_p 上。偏振器 P_3 与 P_4 组成正交体系, 它们的偏振方向与选通的偏振脉冲光的电场方向构成 45° 角。样品的荧光经 P_3 起偏之后是不能通过 P_4 的, 但由于在通过 CS_2 盒时, 受选通光束电场 E 的作用(光克尔效应)^[8,9], 产生瞬时的双折射, 其偏振面将发生旋转, 旋转角度 θ 与选通光电场 E 的二次方及光场交叠区域长度 l 成正比($\theta \propto blE^2/\lambda$), 从而使荧光信号能通过

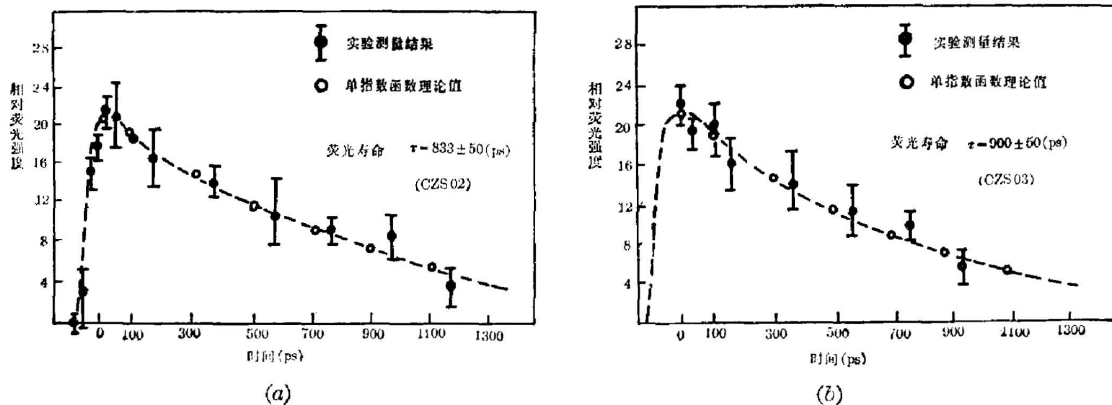


图8 染料 CZS 系列的时间分辨荧光光谱(在乙醇溶液中)

Fig. 8 Kinetic fluorescence of new dyes in ethanol

检偏器 P_4 到达探测器 D_F 。若分段移动光学延迟线 OD , 逐步改变选通光与荧光在 CS_2 盒中的交会时间, 使得探测器 D_F 可以在不同的延迟时间上从光闸开启的间隔里(在本实验系统约为 20 ps)观测来自样品的荧光, 从而获得样品的荧光强度随时间演变的函数曲线。

利用上述实验系统, 我们分别测量了染料 OZS 01~OZS 04 的时间分辨荧光光谱, 结果如图 8 所示。这 4 种染料在乙醇溶液中的荧光衰减速率差别不多, 荧光衰减过程与单指数函数曲线很好地吻合, 荧光寿命在 800~1000 ps 范围。

五、结 语

本文是研究工作的阶段实验报告之一。实验结果表明: 这 4 种新合成的香豆素型染料, 在第 7 位进行各种烷氧基的取代, 其荧光发射峰向短波方向的移动是非常显著的, 并且在紫外区产生激射, 其激光能量转换效率为 8.6%。以每秒 4 次的脉冲重复率连续工作 4 小时, 激光输出功率没有发现可察觉的变化, 可见其化学稳定性也较好, 不易引起光解。另外, 由于它们的吸收波长都在 $3250 \pm 300 \text{ \AA}$ 范围, 用 N_2 激光或 Nd:YAG 激光三次倍频光束作激励, 均可获得很好的匹配。因此, 这是 4 种较为理想的和实用的近紫外区的新的激光染料。

本研究项目是在教育部科研经费及中国科学院研究基金会的财政支持下进行的。博士研究生黄祯启同志参加了部分实验工作。

参 考 文 献

- [1] 前田三男; レーザー研究, 1980, **8**, No. 6, 86.
- [2] K. H. Drexhage; Design of Laser Dyes, VII International Quantum Electronics Conference, Montreal, Canada (1972).
- [3] K. H. Drexhage; *Laser Focus*, 1973, **9**, No. 3, 35.
- [4] E. J. Schimitschek; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1973, **QE-9**, 781.
- [5] E. J. Schimitschek; *Opt. Commun.*, 1976, **16**, No. 3, 313.
- [6] 吴正亮, 叶霖; 《激光》, 1981, **8**, No. 10, 4.
- [7] C. V. Shank and A. Dienes; *Appl. Phys. Lett.*, 1970, **16**, No. 10, 405.
- [8] M. A. Duguay, U. M. Hansen; *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **15**, No. 2, 192.
- [9] R. B. Alfano, S. L. Shapiro, W. Yu; *Optical Commun.*, 1973, **7**, No. 2, 191.

The spectral and lasing properties of several new dyes in ultraviolet region

YU ZHENXIN YUAN YONGAN WANG HEZHOU GAO ZHAOLAN

(Laser Optics and Spectroscopy Laboratory, Department of Physics, Zhongshan University)

LOU YUNKANG

(Department of Chemistry, Zhongshan University)

(Received 22 September 1983)

Abstract

Four new 7-alkoxy-4-methyl coumarin dyes and their absorption spectra, fluorescence spectra and lasing properties are studied. In comparison with the fluorescence peak of coumarin dye 4MU, those of the new coumarins shifted about 60 nm to the short wavelength side. These four new dyes give laser emission in the UV region. The laser tunable range and energy conversion efficiency have been determined. Using time-resolved techniques we have observed their kinetic fluorescence and determined the relevant fluorescence life-time.