

# PBD 系列紫外激光染料 的光谱和激光特性

邵子文 岳传华

(上海市激光技术研究所)

潘家杏 周一民 高振衡

(南开大学化学系)

## 提 要

本文介绍一种具有宽调谐范围、高转换效率的 PBD 系列紫外波段激光染料的工作特性。在  $N_2$  激光泵浦下, 其激光调谐区域为 356~393 nm; 激光转换效率高于国外常用的同波段的 BPBD 激光染料。同时, 还给出了 PBD 系列染料的吸收光谱、荧光光谱以及荧光量子产率等有关数据。

## 一、引 言

紫外波段的激光染料正越来越多地引起人们的兴趣。近年来, 由于激光生物效应特别是激光光敏诊治癌症的机理研究, 更需要利用可调谐的紫外激光作为研究工作的手段。因此, 发展新的、高效率的激光染料便是当前紫外波段激光器研究的主要方向之一。

本文报道继合成紫外新激光染料 DPDO 系列<sup>[1]</sup>后, 又研制成功另一新系列(PBD)激光染料。与 DPDO 系列染料相比, PBD 系列染料的激光调谐范围要宽得多, 一般均为 300 Å 以上, 其激光峰值波长也比 DPDO 系列染料向短波方向紫移。

此外, PBD 染料的合成和提纯也比较容易, 且有很好的溶解度, 能溶于多种有机溶剂例如二氧六环、乙醇、甲苯、环己烷等。

为了研究不同的取代基对 PBD 染料的激光性能的影响, 潘家杏等<sup>[2]</sup>总共合成了 26 种 PBD 系列的化合物, 其中 20 种为新化合物。经过筛选, 选出了以下六种, 其激光转换效率高与国外同类激光染料 BPBD, 它们是: (1) 2-苯基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4; (2) 2-对甲基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4\*; (3) 2-对乙基苯基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4\*\*; (4) 2-对异丙基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4\*; (5) 2-对叔丁基苯基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4; (6) 2-间氯苯基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4\*\*。本文介绍这六种 PBD 染料的激光和光谱性能。

收稿日期: 1985年2月28日; 收到修改稿日期: 1985年7月15日

\* (2)和(4)两种染料其激光性能未见国外报道过。

\*\* (3)和(6)两种系国外未报道过的新化合物<sup>[3]</sup>。

## 二、化学结构和光谱特性

PBD 系列紫外激光染料是 2-苯基-5-联苯基噁二唑-1, 3, 4 及其 2-取代苯基衍生物。化学结构式如图 1 所示, 其中 R 表示可分别在对位(*p*)、间位(*m*)或邻位(*o*)上引入的取代基。

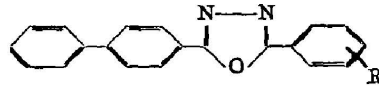


Fig. 1 The structure of PBD series laser dyes

### 1. 紫外吸收光谱

测量仪器采用 UV-300 型紫外分光光度计, 溶剂为 1, 4 二氧六环, 浓度  $5 \times 10^{-6} M$ , 测试结果如图 2 所示, 其紫外吸收峰在 306 nm 附近。显然, 本系列染料最适宜于用 XeCl 准分子激光(波长 308 nm)作为泵浦源。

### 2. 荧光光谱

采用 MPF-4 型荧光光谱仪测得。溶剂及浓度同上。其结果示于图 3(并参见表 1), 本系列激光染料的荧光峰值波长大多在 363 nm 左右。比起母体化合物 PBD 来, 在对位和间位引入取代基后, 其荧光峰的位置向长波方面移动了约 30~40 Å。

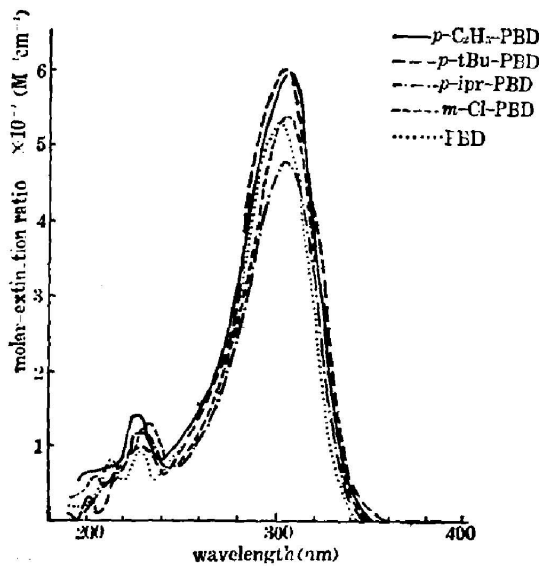


Fig. 2 UV absorption spectra of PBD series laser dyes

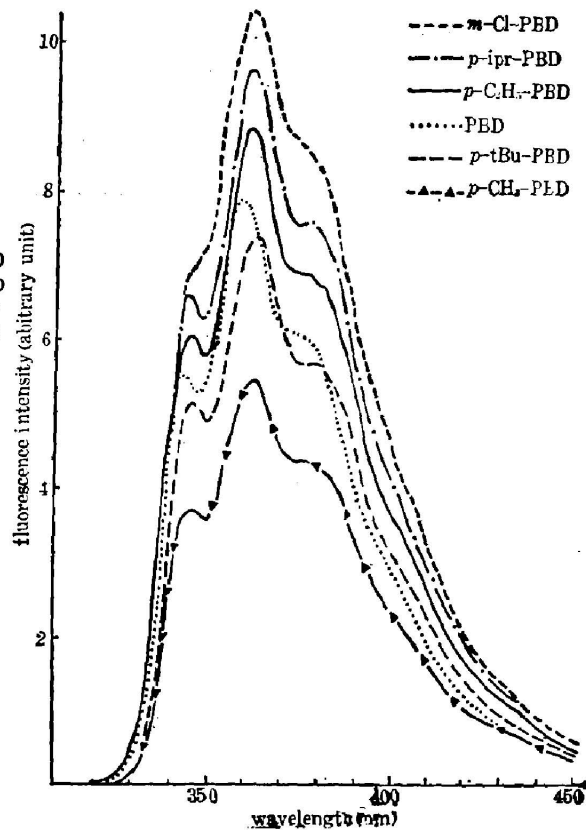


Fig. 3 Fluorescence spectra of PBD series laser dyes

### 三、激光性能的测试

测量激光转换效率的装置如图 4 所示。虚线框内为 PD-79S 型脉冲染料激光器， $M$  是镀有多层介质膜的反射镜，在 350~450 nm 波段其反射率为 99%。泵浦的  $N_2$  激光经柱面透镜后，聚焦在染料池上。染料激光从光栅的零级输出，经过光阑，用 R<sub>j</sub>-7200 型数字式能量计测定其输出能量。本实验中，六种 PBD 染料的溶剂均为 1, 4 二氧六环，浓度都配成  $5 \times 10^{-3} M$ 。染料无循环。 $N_2$  激光的峰值功率为 250 kW，脉宽 3 ns，重复频率 5 Hz， $N_2$  激光的输出能量也用上述能量计测定。转动调谐镜，以染料激光输出达峰值时的能量来计算其激光转换效率。实验结果列于表 1。为了比较，也在同一器件上测量了常用的 PPO\* 和 BPBD\* 的激光转换效率。

激光调谐特性的测试装置同文献[1]。由记录仪直接画出了六种 PBD 染料的激光调谐

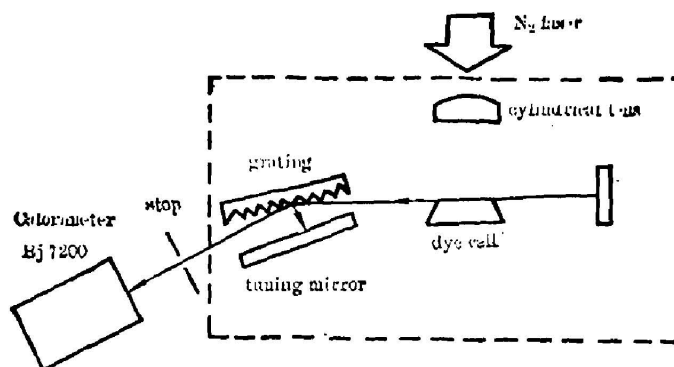


Fig. 4 Setup for measuring laser conversion efficiencies

Table 1 Spectral data and laser characteristics of PBD dye series

No.	dye	wavelength of absorption peak (nm)	molar extinction ratio ( $\times 10^4$ )	wavelength of fluorescence peak ( $\mu m$ )	quantum yield of fluorescence $\phi_F$	laser conversion efficiency (%)	laser tuning range (nm)
(1)	Nankai University PBD	303	5.3	359.5	0.85	5.2	356~383
(2)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -PBD	306	6.1	363.5	0.82	6.5	359~390
(3)	<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -PBD	305.9	6.0	363.0	0.82	9.1	358~393
(4)	<i>p</i> -ipr-PBD	305.8	4.8	362.5	0.81	7.0	358~389
(5)	<i>p</i> -tBu-PBD	305	6.1	363.5	0.83	4.6	358~389
(6)	<i>m</i> -Cl-PBD	306.5	5.4	362.5	0.87	6.9	357~391
Dyes for comparison		PPO (England), laser conversion efficiency, 3.0, tuning range 358~383 nm BPBD (England), laser conversion efficiency 4.3, tuning range 358~389 nm					

\* 英国 Koch-Light 公司产品。

曲线。波长定标由 GDM-1000 型双光栅单色仪完成。各曲线的峰值与其激光转换效率相对应。用同一装置也测量了对比染料 PPO 和 BPBD 的调谐特性,一并示于图 5 (PBD 曲线族下部的两条未标出的曲线,实线为 PPO,点划线为 BPBD)。PBD 系列激光染料基本上均有  $300 \text{ \AA}$  以上的激光调谐范围。六种 PBD 染料总的可调谐区域为  $356 \sim 393 \text{ nm}$ 。

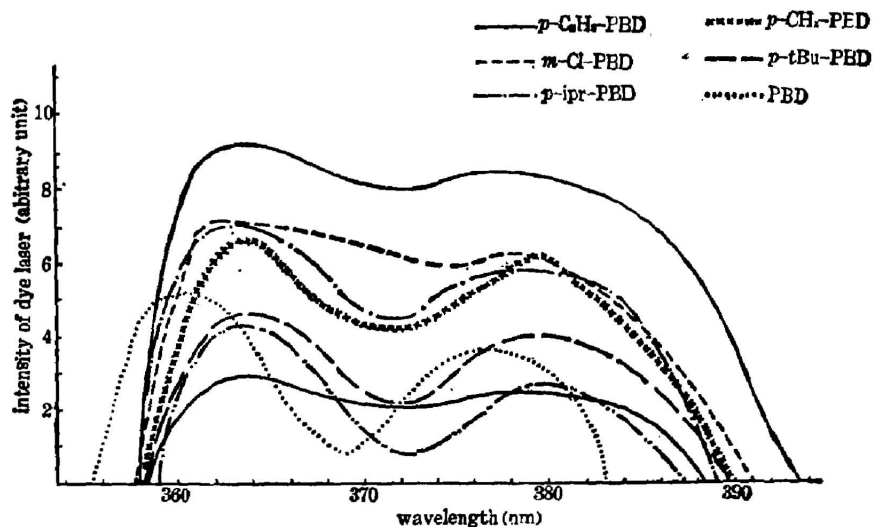


Fig. 5 Tuning curves of PBD series dye lasers pumped by  $N_2$  laser

表 1 中还列出了 PBD 激光染料的荧光量子产率。这是以 PPO 激光染料的环己烷溶液为标准物 ( $\phi_0 = 0.83$ ), 用紫外分光光度计分别测定标准物和样品 (浓度为  $8 \times 10^{-6} M$ ) 在某一波长的光密度  $A_0$  和  $A$ , 用荧光光谱仪测定在该波长激发时标准物和样品的荧光光谱曲线下的面积  $F_0$  和  $F$ , 则样品的荧光量子产率  $\phi_F$  为<sup>[4]</sup>

$$\phi_F = \phi_0 \frac{F(1 - 10^{-A_0})}{F_0(1 - 10^{-A})}$$

表 1 中列出的  $\phi_F$  是在激发波长  $310 \text{ nm}$  和  $320 \text{ nm}$  时计算结果的平均值。

综上所述, PBD 系列激光染料具有激光转换效率高、调谐范围宽的突出优点, 是进行光化学反应、激光光谱学、激光生物效应等研究工作的良好的可调谐激光介质。

南开大学云健同志参加了本文部分工作, 特此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 高振衡等;《光学学报》, 1984, 4, No. 6 (Jun), 485.
- [2] 潘家杏等;《高等学校化学学报》, 1985, 6, No. 1 (Jan), 54.
- [3] 前田三男;《有機合成化学協会誌》, 1981, 39, No. 12 (Dec), 1300.
- [4] C. A. Parker, W. T. Boss; *Analyst*, 1960, 85, No. 1013 (Aug), 587.

## Spectral and lasing characteristics of PBD series of UV laser dyes

SHAO ZIWEN AND YUE CHUANHUA

*(Shanghai Institute of Laser Technology)*

PAN JIAXING, ZHOU YIMIN AND GAO ZHENHENG

*(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing)*

*(Received 28 February 1985; revised 15 July 1985)*

### Abstract

This paper describes the characteristics of six laser dyes of PBD series which are compounds of 2-phenyl- and five of 2-(*p*- or *m*-substituted phenyl)-5-(4'-biphenyl-yl) oxadiazoles. Two of them are new compounds that were synthesized by Nankai University. The ultraviolet absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence quantum yields of such dyes are given. Tuning curves of PBD dye lasers pumped by a nitrogen laser are measured, and the tunable spectral regions are found to be of 356 to 393 nm. The laser conversion efficiencies of all the six PBD dyes reported here are higher than those of existing laser dyes of PPO and BPBD. The PBD series dyes are suitable to be pumped by either N<sub>2</sub> laser (377 nm) or XeCl excimer laser (308 nm).