第9卷 第5期
1989年5月

光 学 学 报
ACTA OPTICA SINICA

Vol. 9, No. 5
May, 1989

固溶态染料激光物质的研究

汪河洲 黄祯啟 余振新 高兆兰
(中山大学物理系)

提 要

本文从不同改进的掺 Rh6G 聚甲基丙烯酸甲脂 (PMMA) 固溶态物质获得了有效的激光。热稳定性得到改善以及工作寿命得到延长。研究了它们的激射和光谱特性。

关键词: 固溶态染料激光材料; 激光效率; 激射与光谱性质。

一、引 言

自 1966 年以来, 许多作者曾进行过固溶态激光染料工作物质的研究[1~2]。但由于其激光能量转换效率较低, 抗光损伤能力与热稳定性较差, 以及染料容易光解等问题, 造成这类材料工作效率低, 使用寿命短。D. A. Gromov 等以乙醇为增添剂聚合了掺 Rh6G 的 PMMA 材料, 乙醇的加入较明显地提高了样品的效率[1~2]。

我们在 MMA 中加入适量的极性单体和有机盐进行共聚。结果不但使 Rh6G 能以任意浓度掺入, 而且与只加乙醇相比较, 较大地提高了激光能量转换效率, 更好地提高了基质的热稳定性和硬度, 克服了加乙醇造成的若干毛病。适当选用有机盐和采用特殊的聚合方法及物理措施可改善固溶体的光学均匀性, 从而减小了激光辐射的发散角。实现了脉冲激光泵浦的较高效率和长寿命工作。本文简单描述化学制备过程的要点, 着重报道其光谱学和激光特性。

二、制 备

由于不加助溶剂时在 PMMA 中掺 Rh6G 的最大浓度小于 $1\times10^{-3}M$, 这浓度不适于脉冲激光作为泵浦源的横向泵浦工作。此外 Rh6G 是极性染染, 它在极性溶剂中激光能量转换效率比在非极性溶剂中高, 而 PMMA 是非极性基质, 我们首先作了增溶, 提高极性和硬度的实验。本文采用以下措施:

在甲基丙烯酸甲脂(MMA)中掺入适量的极性单体甲基丙烯酸(MA)进行共聚, 使之共聚成具有一定极性的基质。同时加入一定量的有机盐, 如甲基丙烯酸镁 [$Mg(MA)_2$] 等, 这些有机盐的加入除起增溶作用外, 大大提高了基质的极性、硬度和热稳定性。

收稿日期: 1987 年 5 月 25 日; 收到修改稿日期: 1988 年 2 月 8 日

三、激光能量转换效率

激光能量转换效率与泵浦的波长、功率以及染料浓度等多项因素和条件有关。我们以氮分子激光为泵浦源，测量了掺不同浓度 Rh6G 的两种样品的激光能量转换效率。图 1 中的浓度是聚合前的浓度，不同掺杂的样品聚合时，体积各有不同的小量收缩。从图中看出 MA掺的样品最佳的聚合前浓度为 $3.8\times10^{-3}M$，只掺少量乙醇的样品最佳的聚合前浓度为 $4.2\times10^{-3}M$，都在 $4\times10^{-3}M$ 左右，而氮分子激光泵浦的 Rh6G 乙醇溶液最佳浓度是 $4\times10^{-3}M$。我们选用 $4\times10^{-3}M$ 的浓度聚合了几种样品，以氮分子激光为泵浦源，测量其激光能量转换效率，得到激光能量转换效率与氮分子激光功率的关系曲线(如图 2 所示)，图 2 中曲线(4)是用以作对比的，同条件下测得的，浓度为 $4\times10^{-3}M$ 的、Rh6G 乙醇溶液的关系曲线。从图 2 可以看出：极性单体 MA 的掺入提高了激光能量转换效率，有机盐的掺入进一步提高了激光能量转换效率。另外，以 200 kW N_2 激光泵浦比较聚合前后的能量转换效率，发现聚合后的能量转换效率为聚合前单体溶液的 1.25 倍左右。

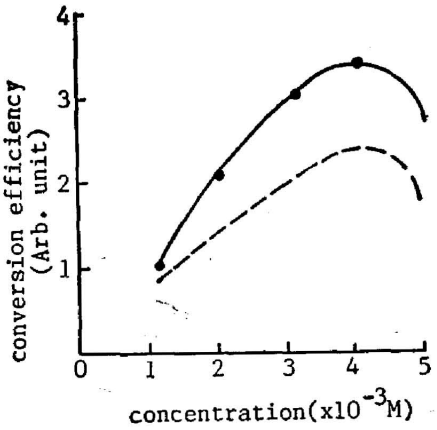

Fig. 1 Relationship between laser-conversion efficiency and concentration of Rh6G in

(1)——PMMA with MA and EtOH
(2)……PMMA with EtOH

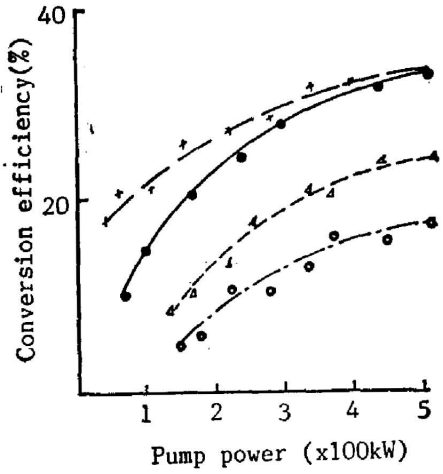

Fig. 2 Laser-conversion efficiency (pumped by N_2 laser)

(1)——Rh6G in copolymer [MMA+MA+Mg(MA)2]
(2)……Rh6G in PMMA with MA and EtOH
(3)- · - - - ·Rh6G in PMMA with EtOH
(4)— —Rh6G in EtOH

四、光谱与相对荧光量子效率

用紫外分光光度计测量了几种固溶态样品的吸收光谱。还测量了 Rh6G 乙醇溶液和 MMA 溶液的吸收光谱。结果表明 Rh6G 的 MMA 溶液与乙醇溶液的吸收波长很接近，但聚合后样品的吸收光谱(见图 3 所示)与溶液的吸收谱相比，有一定的紫移。其中只掺少量乙醇的样品其紫移最大，第一吸收峰为 5230 Å，掺 MA 和少量乙醇样品的第一吸收峰为 5280 Å，掺 MA 和 $Mg(MA)_2$ 样品的第一吸收峰为 5300 Å。

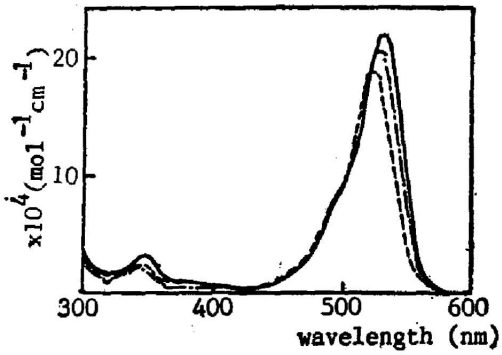

Fig. 3 Absorption spectra of Rh6G in
(1)——Copolymer [MMA+MA+Mg(MA)₂]
(2)- · - · -PMMA with MA and EtOH
(3)- - - - -PMMA with EtOH

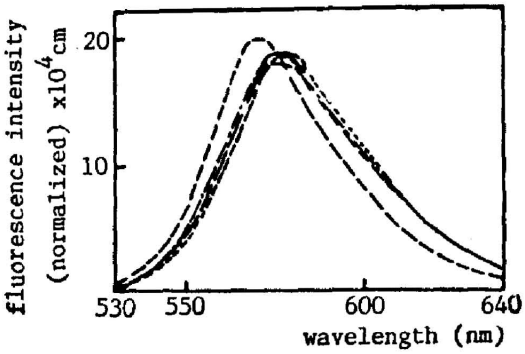

Fig. 4 Fluorescence spectra of Rh6G ($4\times10^{-3}M$) in
(1)——copolymer[MMA+MA+Mg(MA)₂]
(2)- · - · -PMMA with MA and EtOH
(3)- - - - -PMMA with EtOH
(4)— —EtOH

荧光光谱测量结果表明：Rh6G 的 MMA 溶液的荧光光谱与乙醇溶液的荧光光谱很相似，与乙醇溶液的荧光光谱相比都发生红移和增宽(如图 4 所示)。其中只加乙醇为增溶剂的固溶态样品的荧光峰，红移 59 Å，谱带半宽度增宽 34 Å；加 MA 的样品荧光峰，红移 25 Å，谱带半宽度增宽 72 Å；加 MA 和 $Mg(MA)_2$ 的样品荧光峰，红移 36 Å，谱带半宽度增宽 33 Å。

从吸收谱紫移，荧光谱红移的实验结果看出，聚合后样品的荧光红移不是由于吸收谱与荧光谱叠加增大而引起的，而是染料分子在固溶态中与基质分子互相作用，或染料分子间的键合[3]作用，使能级发生位移和增宽。

以 Rh6G 乙醇溶液为参考，测量了几种样品与乙醇溶液的荧光量子效率的比值。实验条件完全相同，在 $4\times10^{-3}M$ 浓度下测量。实验结果列于表 1，表 1 中"$\Phi_{样品}$"、"$\Phi_{乙醇}$"分别为样品和乙醇溶液的量子效率。

Table 1 Relative Quantum Efficiency

Sample	Rh6G in MMA with EtOH	Rh6G in PMMA with EtOH	Rh6G in PMMA with MA and EtOH	Rh6G in Copolymer [MMA+MA+Mg(MA)₂]
Quantum Efficiency	60% Φ	65% Φ	84% Φ	91% Φ

Φ is quantum efficiency for Rh6G in ethanol at the same condition.

从表 1 可见：Rh6G 在聚合态样品中比在单态 MMA 溶液中的量子效率高；加 MA 提高基质极性后比只加乙醇为增溶剂的样品的量子效率高；加有机盐的样品比其他样品的量子效率高。

聚合后量子效率提高的原因是 Rh6G 分子在固溶态中活动受到束缚，大大减小了非辐射碰撞弛豫过程。同时受周围固定分子的作用，减小 Rh6G 分子的扭转，使分子平面性更稳定，提高 π 电子共轭度，使荧光效率增大[4]。

上述判断还可以通过荧光寿命的测量来取得支持，以锁模 YAG 激光的二次谐波为泵浦源，用条纹照相机测量它们的荧光寿命。实验装置的排布如图 5 所示，实验结果示于图

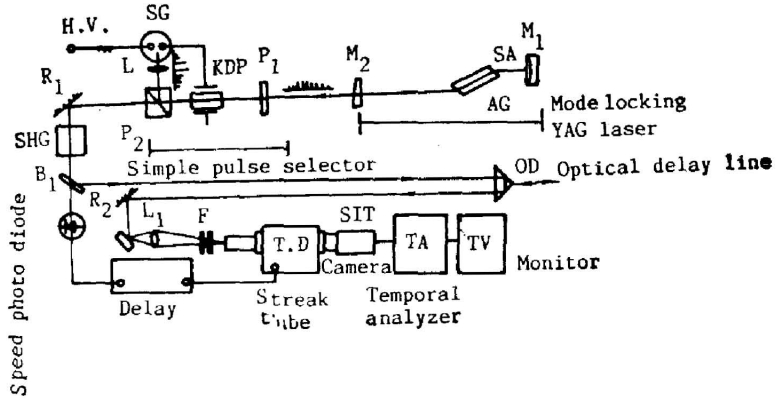

Fig. 5　Experimental arrangement for picosecond time-resolved fluorescence

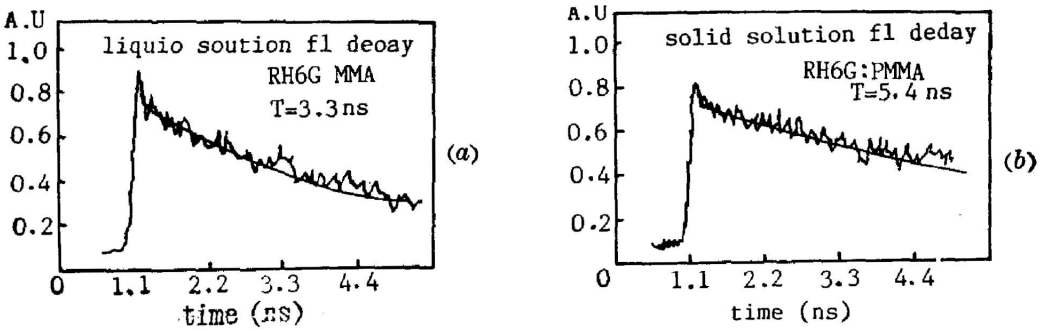

Fig. 6　Kinetic fluorescence of Rh6G in　(a) MMA, T=3.2 ns; (b) PMMA, T=5.4 ns

6，从图中看出聚合后荧光寿命增长了，聚合前单体溶液的 Rh6G 荧光寿命为 3.3 ns，聚合后荧光寿命增长为 5.4 ns(两者都以 4×10^{-3} M 浓度进行测量)。荧光寿命增长反映非辐射弛豫减小，这与聚合后比聚合前量子效率的提高是一致的。

用氮分子激光泵浦几种固溶态样品，与乙醇溶液相比较，几种样品的无调谐激光光谱峰值波长红移 50 至 100 Å，激光谱带宽度相差不大。

五、稳定性、工作寿命与输出激光发散角

以乙醇为助溶剂聚合成的样品，由于提高了极性等因素使激光能量转换效率明显提高，但加入 5% 左右乙醇的玻璃样品转变温度 (T_g) 从原来的 105°C 降至 43°C。以乙醇为助溶剂聚合成的样品还有一个缺点，即在使用或存放一段时间后，乙醇会部分逸出，使材料性能下降。

加入 MA 与 MMA 共聚，由于 MA 键节的 —COOH 可以彼此形成氢键，起着物理交联作用，减弱了高分子键段活动能力，从而使 T_g 从 105°C 提高到 117°C，提高了材料的热稳定性。

含镁离子的材料，不但 T_g 大幅度提高，而且粘流态基本消失，这种强交联是由于存在离子产生的，属化学键交联。离子不同，T_g 的改变有所不同，加镁盐比加钠盐 T_g 增大得多。这些均说明加 $Mg(MA)_2$ 后样品的热稳定性大大提高了。

以重复率 4 pules/sec 的峰值功率为 500 kW 的 N_2 激光连续泵浦 4 hrs，加 $Mg(MA)_2$ 的样品激光能量转换效率没有明显下降；加 NaMA 的样品第一次泵浦时转换效率较高，但随后又降为一定水平。加工后的样品存放半年以后再测量，加乙醇的样品效率明显下降，而加 $Mg(MA)_2$ 的样品没发现下降。

不同样品发散角不同，成分、聚合方式与程序、退火处理工艺和冷加工方法均会影响样品的发散角。同样工艺和方法制备成的几种样品，加工后放置再测量，发现含 $Mg(MA)_2$ 样品的发散角明显较其他样品的小。

感谢中山大学高分子研究所李卓美教授等对此研究的协作。源永安同志参加了部分工作。

参 考 文 献

[1] D. A. Gromov *et al.*; *J. Opt. Soc. Am.*, 1985, **2B**, No. 7 (Jul), 1028～1031.
[2] Fumito HIGUCHI and Jun'ichro MUTO; *Phys. Lett.*, 1981, **86A**, No. 1 (Oct), 51～53.
[3] I. P. Zharkov *et al.*; *Opt. Spectrosc.*, 1980, **49**, No. 3 (Sep), 284～286.
[4] K. H. Drexhage; «*Dye Lasers*», (F. P. Schafer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977), 147～149.

Study of laser dye in solid solutions

WANG HEZNOU, HUANG ZHENQI, YU ZHENXIN AND GAO ZHAOLAN
(*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou*)

(Received 25 May 1987; revised 8 February 1988)

Abstract

Efficient laser generation has been obtained from Rh6G doped in different improved polymethyl methacrylate (PMMA). The heat stability has been improved and lifetime extended. Their lasing and spectral properties are studied.

Key words: laser dye in solid solutions; laser efficiency; lasing and spectral characteristics.