

# 紫外新激光染料 IBOP 的研究

周一民 夏小平

(南开大学化学系, 天津 300071)

邵子文

(上海市激光技术研究所, 上海 200233)

## 提 要

本文介绍一种新合成的化合物 IBOP。经在多种染料激光器上测试表明, 其激光转换效率高, 光化学稳定性好, 能溶于多种溶剂。性能优于 DPS 等相同波段的常用激光染料。IBOP 在各种溶剂中的激光调谐范围为 388~428 nm, 激光峰值波长在 400 nm 左右。本文给出了 IBOP 的荧光光谱、吸收光谱、激光特性、溶剂效应和浓度效应等数据, 并作了讨论。

关键词: IBOP 激光染料, 紫外激光。

## 一、引 言

为了寻找激光峰值波长在 400 nm 附近的高效、稳定、实用的激光染料, 作者曾合成了 1, 4-二(苯并噁唑-1', 3'-基-2')苯衍生物共 13 种<sup>[1]</sup>。本文介绍从其中筛选出来的激光性能最好的一种, 命名为 IBOP。并详细研究了它的各种光谱特性, 激光特性, 溶剂效应和浓度效应。发现该化合物除了具有激光转换效率高、光化学稳定性好等优点外, 另一特点就是在乙醇中有很好的溶解度, 这是很多紫外波段的激光染料所难以达到的。因为一般共轭体系较大的化合物, 其溶解度较小, 往往只能溶于非极性溶剂如苯、甲苯、二氧六环中。这些溶剂对染料激光器件中的染料循环系统会产生腐蚀影响, 给长期使用带来不便。

IBOP 新激光染料在各种溶剂中的激光调谐范围为 388~428 nm。其激光峰值波长多数在 400 nm 左右, 这与光敏药物诊治癌症中的血卟啉的光吸收峰值波长 405 nm 正好可以匹配。因此, 在光动力学生物效应的研究中得到应用。

## 二、化学结构和光谱特性

IBOP 的化学名称为: 1, 4-二(5', 7'-二异丙基-苯并噁唑-1', 3' 基-2')苯。其结构式如图 1 所示。经检索美国化学文摘和世界专利索引, 确认 IBOP 激光染料为国外未曾报道过的新化合物。

用英国 SP<sub>3</sub>-300 型红外光谱仪、溴化钾压片法测定了 IBOP 的红外谱, 并和文献[2]报道的苯并噁唑环的特征吸收振动谱相比较, 二者符合得很好(表 1)。此外, 取代基的特征吸

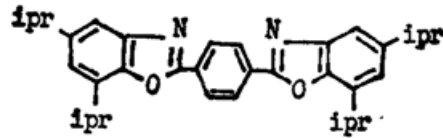


Fig. 1 The structure of new laser dye IBOP

Table 1 Infrared spectral data of  $(\text{BzO})_2\text{P}$  and IBOP ( $\text{cm}^{-1}$ )

Values in Ref. 2	1620	1570	1460	1240	940
Measured values	1600	1570	1470	1230	925

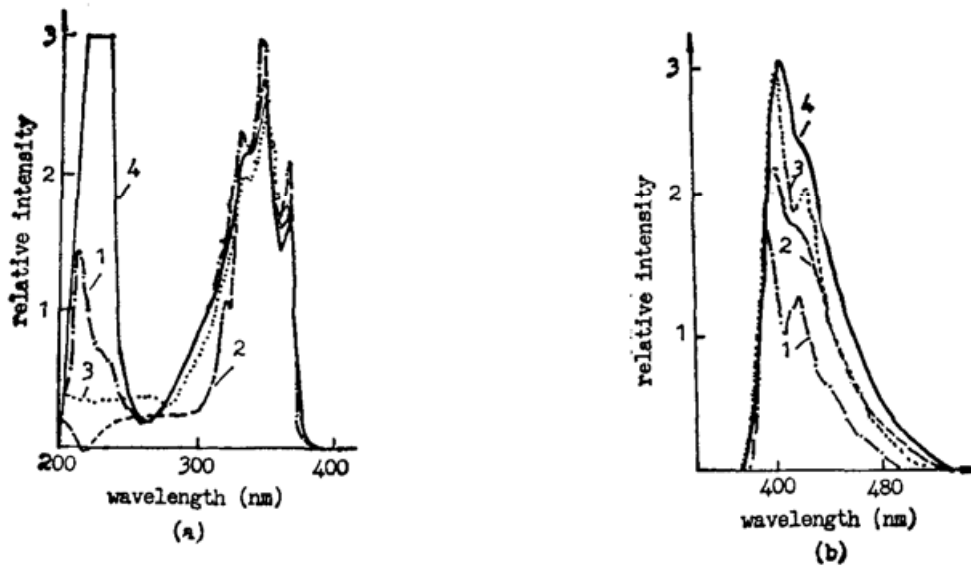


Fig. 2 UV absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of laser dye IBOP in different solvents

1—cyclohexane; 2—acetone; 3—benzene; 4—absolute alcohol

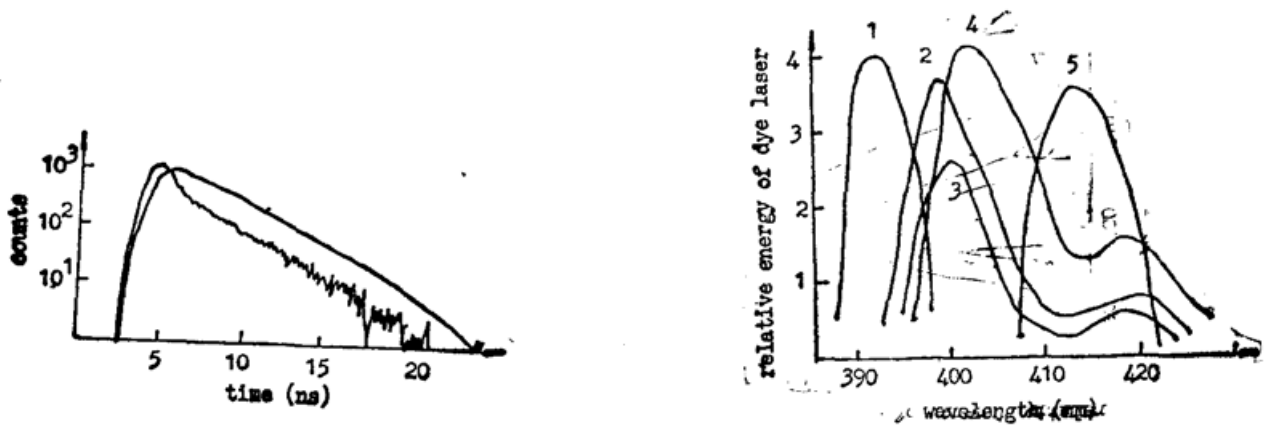


Fig. 3 The fluorescence decaying curve of laser dye IBOP

Fig. 4 The dye laser tuning curves of IBOP in different solvents with  $\text{N}_2$  laser excitation  
Curve 1—cyclohexane; 2—dioxane; 3—acetone; 4—absolute alcohol; 5—known dye for comparison: benzo-ethene-benzene.

收带也同样得到了确认。

用岛津 UV-240 紫外光谱仪测定了 IBOP 激光染料在几种溶剂中的吸收光谱(图 2a), 其紫外吸收峰大多在 346~350 nm 波长处。测试样品的浓度为  $2 \times 10^{-5}$  mol。

用日立 MPF-4 荧光光谱仪测定了 IBOP 在不同溶剂中的荧光光谱, 样品浓度为  $4 \times 10^{-5}$  mol。荧光峰值波长在 400 nm 左右(图 2b)。

测定了 IBOP 染料在  $2 \times 10^{-5}$  mol 浓度的二氧六环溶液中的荧光量子产率为 1.00。用 NAES-1100 型时间分辨荧光光谱仪测得 IBOP 染料的荧光寿命为 1.58 ns, 其荧光衰减曲线见图 3。

### 三、激光性能的测试

#### 1. 以 $N_2$ 激光作为泵浦光源

测量激光调谐特性的装置与文献[3]所述的类似。其中, 染料激光器中的光栅改用每毫米 2400 条线的全息光栅, 闪耀波长为 430 nm。输出的染料激光经能量仪取样积分, 导入 XDW-1 自动电位差计记录仪, 画出该染料的激光调谐特性曲线。我们测量了 IBOP 染料在 8 种溶剂中的激光特性。典型的调谐曲线示于图 4。为了作相对的比较, 还在同一器件、同样条件下测试了已知的激光染料苯乙烯基苯, 其浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol, 溶剂为甲苯。此对比染料也是由南开大学化学系制备的。测定激光转换效率是用了美国 Rj-7200 数字式脉冲激光能量计。测试方法同文献[4]。实测结果表明, 新染料 IBOP 具有较高的激光转换效率和较宽的波长调谐范围。实验数据列于表 2。

IBOP 激光染料的一大优点是在无水乙醇中的溶解度较高。为此, 专门研究了它在乙醇溶剂中的浓度效应。结果如图 5 所示。可见其染料激光的最佳浓度能达到  $2.5 \times 10^{-3}$  mol。

以峰值功率 250 kW、重复率每秒 5 次的  $N_2$  激光连续泵浦 IBOP 的乙醇溶液 8 个小

Table 2 Spectral and lasing data of new laser dye IBOP with nitrogen laser excitation

Solvent	Concentration (M/l)	Laser conversion efficiency (%)	Laser peak wavelength (nm)	Laser tuning range (nm)	Absorption peak wavelength (nm)	Fluorescence peak wavelength (nm)	Dielectric constant of solvent
cyclohexane	$1 \times 10^{-3}$	8.0	392.3	388~398	347.3	398	2.015
1, 4-dioxane	$1 \times 10^{-3}$	7.4	398.7	392~425	347.3	400	2.21
benzene	$1 \times 10^{-3}$	6.1	400.4	395~408	349.9	401	2.274
tetrahydrofurane	$1 \times 10^{-3}$	6.8	399.9	395~408	348.3	399	7.58
acetone	$1 \times 10^{-3}$	5.2	400.7	394~424	346.1	399	20.7
absolute alcohol	$1 \times 10^{-3}$	7.0	401.0	394~425	348.0	403	24.3
absolute alcohol	$2 \times 10^{-3}$	8.3	401.7	395~428	348.0	403	24.3
DMF	$1 \times 10^{-3}$	4.5	402.7	397~426	348.7	404	36.7
glycol diether	$1 \times 10^{-3}$	7.0	406.3	398~413	347.3	397	
known dye for comparison: benzoethene- benzene	$1 \times 10^{-3}$	7.2	413.5	407~422	364.0	423	

时,在染料激光峰值波长处接收光信号,由 XWD1 长图自动电位差记录仪输出曲线作为监测。结果,八小时内未见输出的染料激光能量有下降的趋向。说明该激光染料的光化学性能是比较稳定的。

### 2. 以 YAG 激光的三倍频(波长 355 nm)作为泵浦光源

用了二种输出能量不同的脉冲 Nd:YAG 激光器,经三倍频后得到 355 nm 波长激光来泵浦 IBOP 染料,测得其激光转换效率如表 3 所示。由于测试条件的不同,表 3 中二组数据之间是不能互相比对的。第一组数据是泵浦光能量为 17.6 mJ,所用染料激光器为掠入射式加一级放大,染料激光输出线宽为 0.05 nm。激光调谐范围为 392~408 nm。当不用调谐元件时,染料池直接输出的宽带光束转换效率为 16.5%。第二组数据是在美国 Quanta-Ray 公司的 PDL-2 型器件上做的,泵浦光脉冲能量 80 mJ,得到转换效率为 14.2%。溶剂是用二氧六环。

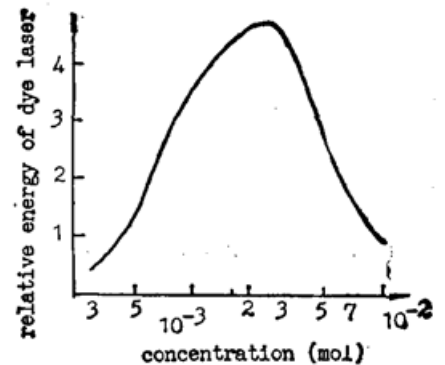


Fig. 5 Effect of concentration of IBOP in alcohol on dye laser energy output

Table 3 The lasing efficiency of IBOP pumped by Nd:YAG laser 3rd harmonic frequency

Laser devices	Energy of Nd:YAG 3rd harmonic frequency (mJ)	Peak wavelength of dye laser (nm)	Energy of dye laser (mJ)	Laser conversion efficiency (%)
No. 1	17.6	400	0.9	5.1
No. 2	80.0	398	11.4	14.2

### 3. 以准分子激光(波长 308 nm)作为泵浦光源

在 FL-3002 型染料激光器上,以 XeCl 准分子激光泵浦 IBOP 的二氧六环溶液,浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol。测得激光转换效率为 8%,调谐范围为 388~432 nm,激光峰值波长在 400 nm 处。经一星期连续使用,未见输出功率有明显衰减,保持着性能的稳定。

## 四、讨 论

经上述多种方法测试,证明 IBOP 是一种能量转换效率高、可溶性好、光化学性能稳定的优良激光染料。其激光调谐范围与德国的 DPS 激光染料相仿<sup>[5]</sup>,但其他激光性能均优于 DPS。特别是 IBOP 能溶于乙醇,给实际使用带来了很大方便。

从理论上分析,这是由于 IBOP 的分子结构中,其母体化合物 1,4-二(苯并咪唑-1',3'基-2')苯属于基本上在同一平面的结构,分子间作用力强,故稳定性较好。然而另一方面其熔点高,溶解度较小。作者在 5',5'',7',7'' 四个位置上都用异丙基取代而合成的新化合物 IBOP,其熔点比母体化合物降低了近 200°C,因而使溶解度显著增加,并且可以溶于乙醇等极性溶剂,也导致了激光转换效率的相应提高。

本文曾受高振衡教授指导。部分测试工作是由中国科学院物理所邓道群、程丙英,中国科学院感光化学所瞬态光谱室,以及清华大学张连芳等协助完成的。特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 周一民,夏小平等;《高等学校化学学报》,1988, 9, No. 11 (Nov), 1122.
- [2] A. P. Simonov, V. P. Bazov; *Khim Geterotsikl Soedin Sb.*, 1970, 2, 292.
- [3] 邵子文等;《中国激光》,1990, 17, No. 2 (Feb), 69.
- [4] 邵子文等;《光学学报》,1986, 6, No. 1 (Jan), 82.
- [5] U. Brackmann; *Laser Grade Dye*, (Lambda Physik GmbH, Gottingen, FRG, 1986), 39.

## Study on UV new laser dye IBOP

ZHOU YIMIN AND XIA XIAOPING

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

SHAO ZIWEN

(Shanghai Institute of Laser Technology, Shanghai 200233)

(Received 4 February 1991; revised 2 May 1991)

### Abstract

A new compound 1, 4-Bis (5', 7'-Bis-*ipr*-1', 3'-benzoxazolyl-2') benzene to be used as ultraviolet laser dye and named as IBOP, is introduced. Compared with the corresponding laser dye DPS, the IBOP has shown its better lasing properties including high conversion efficiency, photochemical stability and good solubility. In the experiments, the new dye was pumped by XeCl excimer laser (308 nm), N<sub>2</sub> laser (337 nm) and YAG laser with 3rd harmonic frequency (355 nm). It is found that the compound IBOP is working in the spectral region of 388 nm to 428 nm and the laser peak wavelengths are around 400 nm in different solvents with nitrogen laser excitation. The experimental data of fluorescence spectra, UV absorption spectra, fluorescence lifetime and quantum yields of IBOP, as well as the effects of concentration and solvents, are also reported. A brief discussion is given.

**Key words:** IBOP laser dye, UV laser, IBOP.