

文章编号 : 0253-2239(2001)10-1278-03

新型吡咯甲川-BF₂ 化合物的光谱和激光性能研究*

元以中¹⁾²⁾ 肖 娟¹⁾ 姚祖光¹⁾ 孙真荣²⁾ 曾和平²⁾ 丁晶新²⁾

(1), 华东理工大学精细化工研究所, 上海 200237
(2), 华东师范大学物理系光谱学与波谱学重点实验室, 上海 200062)

摘要: 合成了 6 个最大吸收波长位于 517 nm~524 nm 的新型吡咯甲川-BF₂ 化合物, 测量了它们在无水乙醇溶液中的电子吸收光谱。测试结果表明, 6 个化合物的激光性能全部优于若丹明 6G。

关键词: 吡咯甲川-BF₂ 化合物; 激光染料; 激光性能

中图分类号: TN248.3⁺3 文献标识码: A

1 引 言

与传统的若丹明、香豆素和多甲川菁染料相比, 吡咯甲川-BF₂ 化合物具有激光效率高、光稳定性好、易于溶解、荧光量子产率高和 T-T 三重态吸收少等突出优点^[1~4], 自 90 年代以来已日益成为染料激光、有机固体激光^[5~7]、光生物学及激光医学^[8,9]、分子非线性光学^[10]和光电转换材料^[11]等诸多领域的一个极其活跃的研究热点。本文以结构已知的

P-567(PM-1)为先导化合物, 经过中位结构修饰, 共设计、合成了 6 个吡咯甲川-BF₂ 化合物, 在利用红外光谱、质谱、核磁共振氢谱和元素分析对其分子结构进行表征的基础上, 对它们和若丹明 6G 的电子吸收及激光性能进行了比较。

2 实 验

合成的 6 个目标化合物分子结构如图 1 所示。

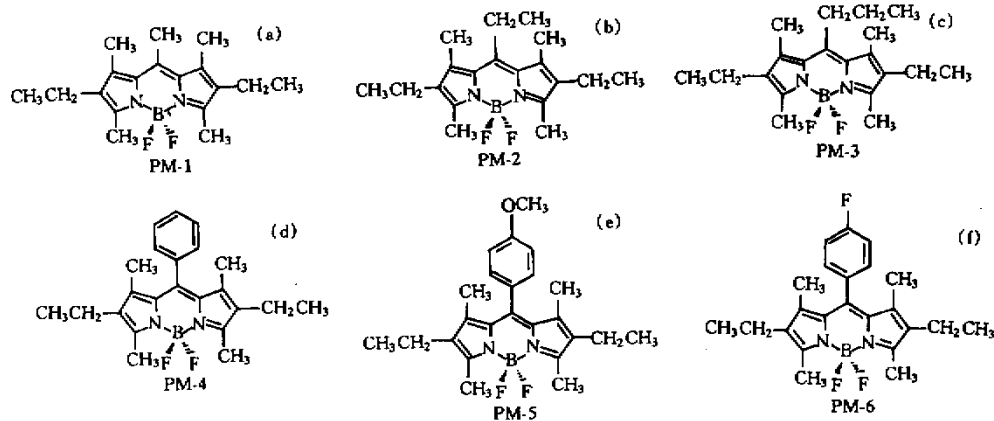


Fig. 1 Chemical structures of PM-1-PM-6

室温下, 将 6 个化合物和若丹明 6G 配成 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的无水乙醇溶液, 在 Shimadzu UV-260 型紫外-可见分光光度计上测定它们的电子吸收光谱。

采用如图 2 所示的实验装置测定目标化合物和

若丹明 6G 在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的无水乙醇溶液中的激光调谐曲线和激光效率。该装置以波长为 532 nm 的倍频 Nd³⁺:YAG 激光器作为激励源, 激光器的重复频率为 10 Hz, 脉宽为 12 ns, 实验中由光电二极管分别记录抽运和输出激光的能量, 经计算机处理后得激光效率曲线, 利用光栅获得脉冲、可调谐的染料激光, 经单色仪和光电二极管分别记录其波长和相对强度, 通过计算机处理即可获得激光调谐曲线。

* 国家自然科学基金(29676013)和华东师范大学光谱学与波谱学重点实验室资助课题。

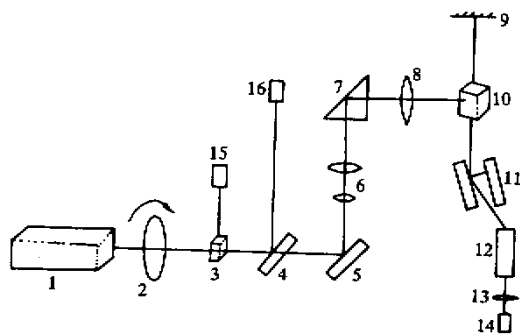


Fig. 2 Schematic layout of experimental setup. 1 :Nd³⁺ :YAG laser ; 2 ,3 :Glan prism ; 4 :beam splitter ; 5 :reflector ; 6 :beam expander ; 7 :total reflection prism ; 8 :cylindrical lens ; 9 :flat mirror ; 10 :sample cell ; 11 :grating ; 12 :monochromator ; 13 :lens ; 14 ,15 ,16 :photodiode

3 结果与讨论

3.1 目标化合物的光谱性质

目标化合物的电子吸收光谱的形状基本相似,如图 3 所示。同时,表 1 给出了它们的主要吸收数据,可知 6 个化合物的最大吸收波长位于 517 nm~524 nm 附近,在可见区具有较强的光谱吸收,且峰形较窄,这主要归因于由吡咯环和甲川链组成的平面共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和因 π 电子的离域作用而引起的基态 π 键各振动、转动能级的平均化效

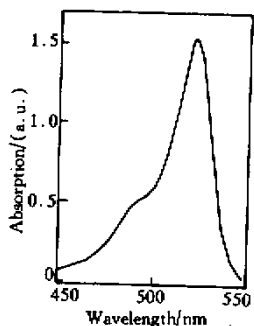


Fig. 3 Electronic absorption spectrum of compound PM-4

Table 1. Electronic absorption of compound PM-1~PM-6

compound	λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^{-4}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
PM-1	517.4	7.9
PM-2	519.8	4.9
PM-3	519.0	10.0
PM-4	522.4	6.1
PM-5	522.4	5.0
PM-6	523.6	6.9
Rh6G	530.4	7.7

应,此外,由于中位芳基的引入增强了分子结构的刚性,使激发态 π 轨道的能量有所下降,并削弱了环上 π 电子的流动,因而 PM-4~PM-6 的吸收较 PM-1~PM-3 略微红移。

3.2 目标化合物的激光性能

测得的 6 个化合物和若丹明 6G 的激光性能列于表 2 中。其中的相对激光效率是指在激光调谐范围内的峰值波长处将目标化合物和若丹明 6G 的斜率效率相比较而得到的结果。

Table 2. Laser performance of compound PM-1~PM-6

compound	tunability /nm	relative lasing efficiency
PM-1	544~588	2.82
PM-2	543~579	3.58
PM-3	547~580	1.78
PM-4	544~595	2.56
PM-5	547~580	2.29
PM-6	543~588	2.13
Rh6G	569~591	1

不难看出,合成的 6 个目标化合物具有很宽的调谐范围,其中化合物 PM-4 的调谐宽度最大,达 51 nm,如图 4 所示,且激光效率均明显高于若丹明 6G,激光性能十分优越。

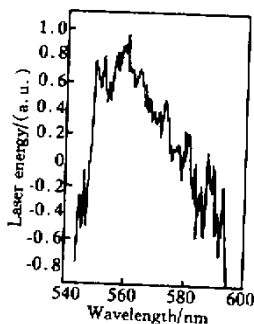


Fig. 4 Tuning curve of compound PM-4

吡咯甲川-BF₂ 化合物的这种优异的激光性能与其特殊的分子结构有关。首先,与若丹明 6G 相比,吡咯甲川-BF₂ 分子中生色基的氮原子被限制在环内,这大大减少了由于环外生色团端基的频繁振动和转动而引起的“内转换”等非辐射失活过程发生的机会;其次,由两个 B-F 键组成的平面与分子中 π 轨道平面的扭曲作用将从电子效应和空间位阻的双重角度制约氮原子 π 电子的环路流动,从而减少了因环流电子产生的轨道磁矩与电子自旋的相互耦合,使由此而引起的“系际交叉”过程难以发生^[12],从根本上抑制了 T-T 三重态吸收对化合物激光性

能的严重影响。

结论 测试结果表明,合成的 6 个吡咯甲川-BF₂ 化合物在 517 nm~524 nm 的可见区具有强的吸收,且激光性能优异,是一类与倍频的 Nd³⁺:YAG 激光器(532 nm)相匹配的新型多用途激光染料。

参 考 文 献

- [1] Pavlopoulos T G, Boyer J H, Shah M *et al.*. Laser action from 2, 6, 8-position trisubstituted 1, 3, 5, 7-tetramethylpyrromethene-BF₂ complexes: part 1. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(27) 3885~3886
- [2] Pavlopoulos T G, Shah M, Boyer J H. Efficient laser action from 1, 3, 5, 7, 8-pentamethylpyrromethene-BF₂ complex and its disodium 2,6-disulfonate derivative. *Opt. Commun.*, 1989, **70**(5) 425~427
- [3] O'Neil M P. Synchronosly pumped visible laser dye with twice the efficiency of Rhodamine 6G. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(1) 37~38
- [4] Pavlopoulos T G, Boyer J H, Thangaraj K *et al.*. Laser dye spectroscopy of some pyrromethene-BF₂ complexes. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(33) 7089~7094
- [5] Hermes R E, Allik T H, Chandra S *et al.*. High-efficiency pyrromethene doped solid-state dye lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(7) 877~879
- [6] Faloss M, Canva M, Georges P *et al.*. Toward millions of laser pulses with pyrromethene- and perylene-doped xerogels. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(27) 6760~6763
- [7] Ahmad M, Rahn M D, King T A. Singlet oxygen and dye-triplet-state quenching in solid-state dye lasers consisting of pyrromethene 567-doped poly(methyl methacrylate). *Appl. Opt.*, 1999, **38**(30) 6337~6342
- [8] Morgan L R, Chaudhuri A, Gillen L E *et al.*. Pentamethylpyrromethene boron difluoride complexes in human ovarian cancer photodynamic therapy. *Proc. SPIE*, 1990, **1203** 253~265
- [9] Chang Tachau, Kuo Chingtung, Chiang Chienchih *et al.*. Investigation of guanine-rich DNA telomeric structure by a covalently linked BODIPY dye. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**(16) 3783~3787
- [10] Wagner R W, Lindsey J S. A molecular photonic wire. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(21) 9759~9760
- [11] Kang K S, Sisk W N, Raga M Y A *et al.*. Field-enhanced photodegradation of pyrromethene dye films. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, 1999, **121**(2): 133~140
- [12] Schafer F P. *Dye Lasers*. New York:Springer-Verlag, 1977. 152~154

Spectral and Laser Performance of Novel Pyrromethene-BF₂ Compounds

Yuan Yizhong¹⁾²⁾ Xiao Juan¹⁾ Yao Zuguang¹⁾ Sun Zhenrong²⁾
Zeng Heping²⁾ Ding Jingxin²⁾

(1), Research Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237
(2), Key Laboratory for Optics and Magnetic Resonance Spectroscopy, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062

(Received 16 August 2000; revised 30 September 2000)

Abstract: Six novel pyrromethene-BF₂ compounds, with peak absorption wavelength in the range of 517 nm~524 nm, were synthesized. The electronic absorption spectra were measured in their solution of absolute ethanol. Pumped with a frequency-doubled pulsed Nd³⁺:YAG laser at 532 nm, they can lase more efficiently than rhodamine 6G and show wide tunability.

Key words: pyrromethene-BF₂ compounds; laser dye; laser performance