

用稳态与时间分辨光谱研究 新的激光染料及其溶剂效应*

高兆兰 汪河洲 源永安 黄楨启 余振新
(物理学系)

摘 要

对新合成的紫外区激光染料进行了光谱、激光特性及其溶剂效应的研究。首次报导了该染料在一系列有机溶剂中的稳态吸收、荧光光谱及时间分辨动力学光谱。探索了溶剂效应对其光谱特性、相对发光效率及激光能量转换效率的影响。在适当的混合配比的溶剂中,具有相当高的激光转换效率及化学稳定性。

我们的工作目的在于合成新的香豆素衍生物,寻求能够在紫外波段产生高效率、稳定性好的染料工作物质。已经成功地合成了一个系列的新激光染料,其代号为CZS01、CZS02、CZS03及CZS04^(1,2)。其第一单重态电子吸收带峰值在320nm附近,半带宽约60nm。可用N₂激光、适当的准分子激光(如XeCl^{*})、红宝石激光二次谐波和Nd:YAG激光三次谐波等进行共振抽运。它们的第二单重态吸收带在210nm附近,半带宽约25nm,可选用合适的准分子激光(如KrCl^{*}、ArF^{*})作非共振抽运。

本系列新激光染料的荧光发射峰波长在380nm附近,这比熟知的、被广泛应用的典型蓝紫区染料4MU(即4-Methylumbelliferone)⁽³⁾的荧光峰值波长往短波方向移动了约60nm。

利用在前一阶段研究报告⁽²⁾中所描述过的实验装置及技术方法,测定了溶剂效应对新染料的稳态吸收光谱、荧光光谱、相对发光效率、荧光寿命和激光能量转换效率的影响。

一、稳态吸收光谱与荧光光谱

我们选用了在近紫外区透明的16种有机溶剂,把本系列新染料中激射效率最高的

本文于1984年8月收到

●本研究项目是在教育部及中国科学院研究基金会的资助下进行的,并得到化学系罗允康的协作。

CZS03样品制成浓度相同的溶液,对其吸收光谱、荧光光谱的溶剂效应进行了观测,结果如图1、图2所示,数据分别列于表1、2。

表1 CZS03染料吸收光谱的溶剂效应

溶 剂	第一单重态电子吸收带		
	收 吸 峰		吸收带面积 (mole^{-1})
	$\lambda_m(\text{nm})$	吸收系数 $\epsilon(\text{mole}^{-1}\text{cm}^{-1})$	
乙醇:水=1:1	323.0	3.96×10^4	2.05×10^5
乙二醇	322.5	3.95	1.89
甲醇	320.5	3.51	1.78
甘油	324.0	3.54	1.83
乙醇	322.0	3.80	1.92
正丁醇	322.5	3.69	1.90
异丙醇	322.0	3.69	1.88
叔丁醇	322.0	3.69	1.97
乙酸酐	318.5	3.44	1.94
二甲基 甲酰胺	320.0	3.36	1.76
甲 苯	321.5	3.17	1.74
二氧六环	318.5	3.05	1.70
苯	321.5	3.17	1.70
乙酸乙酯	317.5	3.17	1.68
乙酸正丁酯	318.0	3.12	1.66
环己烷	317.5	3.17×10^4	1.68×10^5

表2 CZS03染料荧光光谱的溶剂效应

溶 剂	荧 光 谱 带	
	峰值波长 $\lambda_m(\text{nm})$	相对强度
甘 油	380.0	100
乙醇:水=1:1	380.5	97
乙二醇	380.0	67
甲 醇	380.0	38
正丁醇	380.0	37
异丁醇	380.0	34
乙 醇	380.0	33
叔丁醇	380.0	24
乙酸酐	380.0	9
二甲基 甲酰胺	380.0	8
二氧六环	380.0	8
甲 苯	380.0	3
苯	380.0	3
乙酸乙酯	379.5	2
乙酸正丁酯	379.0	2
环己烷	378.5	1

实验表明,不同溶剂对这种染料的吸收光谱与荧光光谱的波长位置影响不大。但最值得注意的是混合溶剂(水:乙醇=1:1)所产生的效应:吸收带的峰值强度及面积均达最大,且荧光的相对强度也增加。据此,可预期能获得较高的激光能量转换效率。

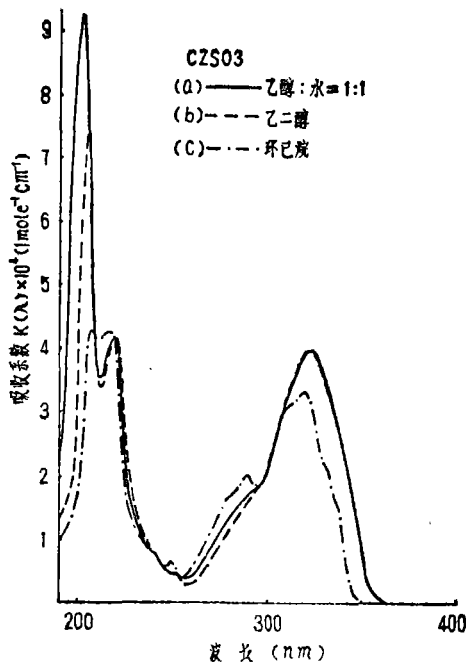


图1 染料CZSO3在不同溶剂中的吸收光谱

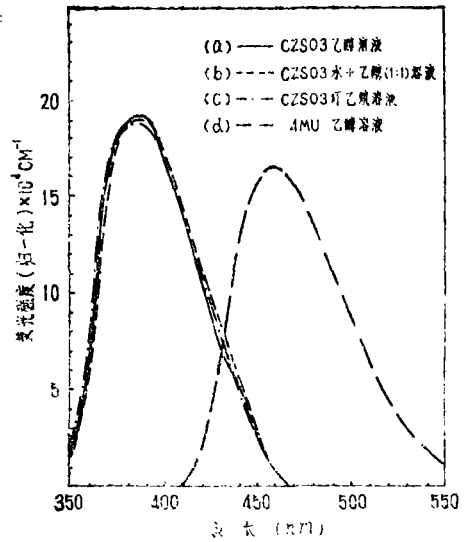


图2 染料CZSO3在不同溶剂中的荧光光谱

二、动力学荧光

用如图3所示的时间分辨光谱实验系统测量了新染料的动力学荧光。

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 $1.06\mu\text{m}$ 、脉宽为40ps的单脉冲激光，再经三级放大之后由分束器 B_1 分为两束；其一经光学延迟线OD及反射镜 R_1 、小反射镜 R_2 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_3 由倍频晶体SHG产生二倍频（即 $0.53\mu\text{m}$ 激光），再经非线性晶体THG产生三倍频 $0.355\mu\text{m}$ 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 聚焦并通过光学开关 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_f 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，受选通光电场 E 的作用（光克尔效应）^[4,5]，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（ $\theta \propto lE^2/\lambda$ ），从而使荧光信号能通过检偏器 P_4 达到探测器 D_f 。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（在本实验系统中约为20ps）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。利用探测器 D_M 接收样品池的荧光，从而直接监视每次激励光束强度的变化。

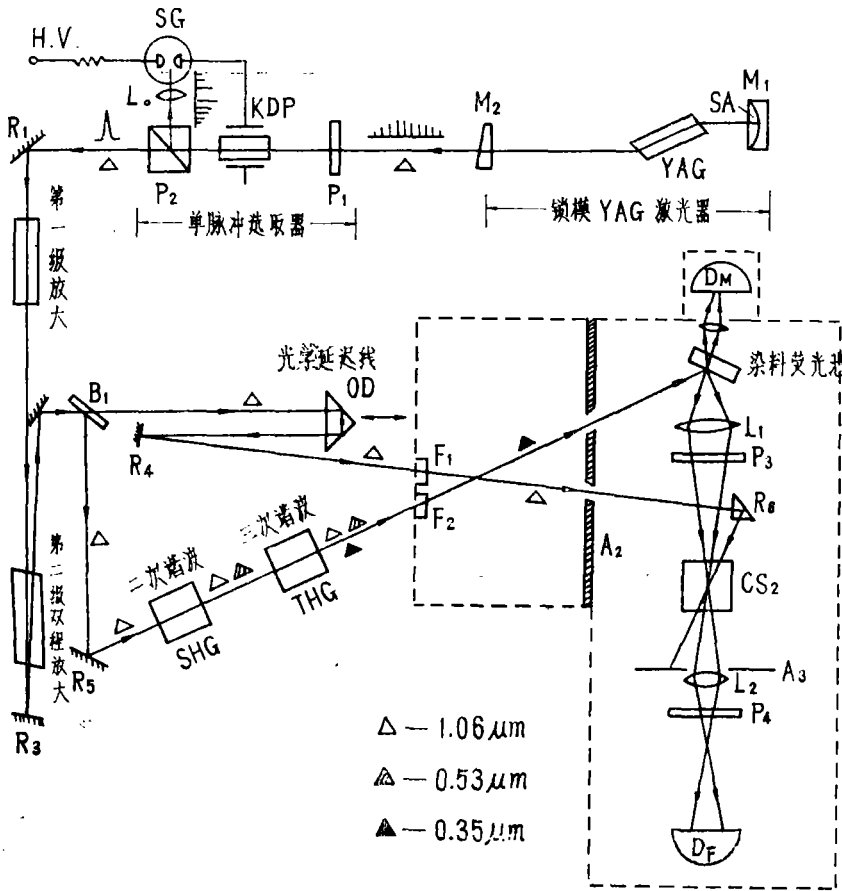


图3 时间分辨(微微秒)荧光实验系统

用这个时间分辨光谱实验系统对上述表1中荧光强度较大的8种不同溶剂所制备的CZS03染料溶液测量其动力学荧光,如图4所示。荧光衰减过程与单指数函数曲线很好地吻合。从而获得在各种溶剂中CZS03染料的荧光寿命,分别列于表3。其中乙二醇和甘油溶液在室温下粘度较大,由于碰撞弛豫、转动弛豫等非辐射过渡几率减少,故显示出较长的荧光寿命,这是合理的。然而,其中特别有趣的是在混合溶剂(乙醇:水=1:1)中,荧光寿命明显增长。这意味着辐射过渡几率对非辐射过渡几率的比值增大,从而也预示着有可能获得较高的激光能量转换效率。

表3 染料CZS03在不同溶剂中的荧光寿命(溶液浓度 $5 \times 10^{-3} M$)

溶剂	乙醇:水 = 1:1	乙二醇	甲醇	甘油	乙醇	正丁醇	异丙醇	叔丁醇
荧光寿命	1728 ± 50 ps	2140	790	2000	900	974	696	798 ± 50 ps

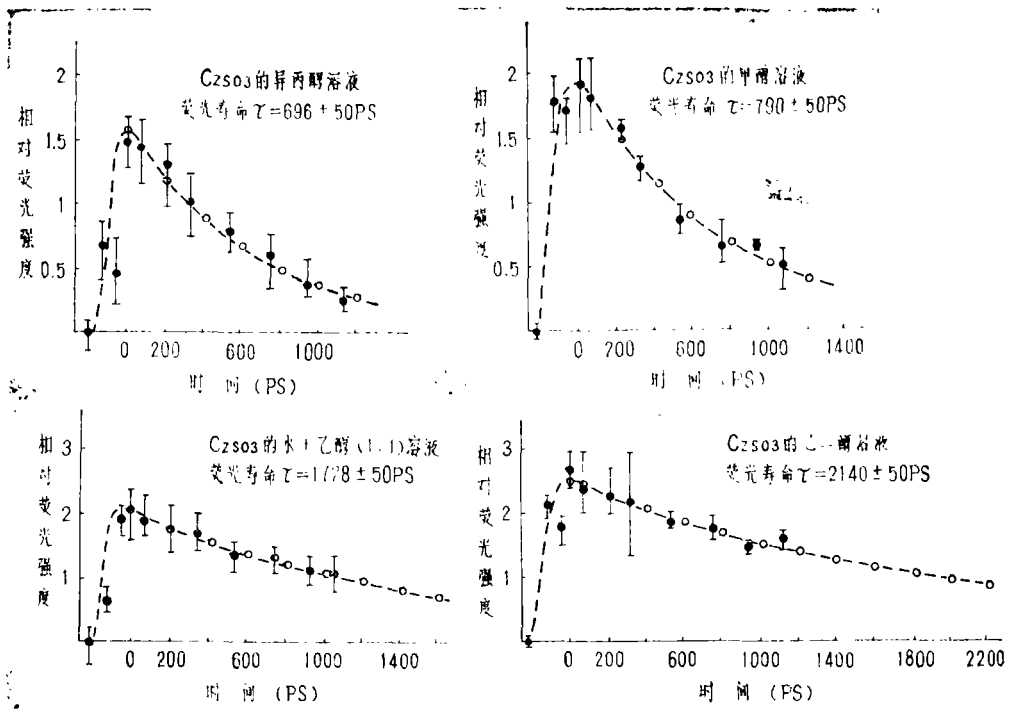


图4 染料CZSO3在不同溶剂中的时间分辨荧光光谱

三、激光波长调谐范围及激光能量转换效率

我们采用本实验室研制的200KW、脉宽约1ns、波长337nm的大气压N₂激光器作激励源，用全反射铝镜及50%反射率铝镜组成谐振腔，以石英棱镜作腔内色散元件，测量了染料CZSO3在各种溶剂中的激光调谐范围，波长区域最宽可达3700~4200Å。另外，为了避免谐振腔准直过程引进的误差，用一侧镀反射铝膜的平行石英池作固定谐振腔来测量新染料的激光能量转换效率。

在上述16种近紫外区透明的有机溶剂中有9种CZSO3染料溶液是可以在200KW的N₂激光激励下产生激射的。表4列出了它们的激光能量转换效率的测定结果。用混合溶剂(乙醇:水)制备的染料溶液具有最高的能量转换效率。为了进一步弄清混合溶剂的最佳配比，又以相同的实验条件测量了不同配比的溶剂对激光能量转换效率的影响，结果示于表5。

表4 染料CZSO3在不同溶剂中的激光能量转换效率

溶剂	乙醇:水 =1:1	乙二醇	甲醇	甘油	乙醇	正丁醇	异丙醇	叔丁醇	乙酸酐
激光能量 转换效率	12.1%	10.9%	9.9%	9.8%	8.6%	8.3%	7.4%	6%	2.1%

表5 染料CZS03在不同配比的混合溶剂中的激光能量转换效率

乙醇:水 =	2:1	1:1	1:2	1:0
激光能量转换效率	11.6%	12.1%	10.5%	8.6%

为了跟熟知的典型染料做比较,并同时用作实验系统测量重复性的检核,在整个系列实验操作的前、后均对RH6G和4MU进行测量。在本实验装置相同条件下,测得RH6G的乙醇溶液($5 \times 10^{-3}M$)和4MU的乙醇醇溶液($1 \times 10^{-2}M$)的转换效率分别为18.5%和13%。

四、pH值的影响和光化学稳定性

令溶液的pH值在2至13范围改变,实验表明:pH值的变化对本系列染料的波长移动影响不大,但对荧光效率及激光能量转换效率则有显著的影响,当pH=7时(中性溶液)荧光最强。

本系列激光染料配成溶液经长期曝光存放后,其激光特性基本不变。以200KW、每秒4次的脉冲重复率 N_2 激光作为泵浦源连续操作4小时,染料激光的输出功率没有可察觉的变化。

五、结 语

本文是研究工作的阶段实验报告之二。主要目的是对新合成的紫外激光染料CZS系列的光谱与激光特性的溶剂效应进行研究。

对16种在近紫外区透明的有机溶剂制备的CZS染料溶液的光谱与激光特性所进行的测量结果表明:不同溶剂对染料的吸收光谱和荧光光谱的波长位置影响不大。最大的波长移动小于2nm。但溶剂对染料CZS03的荧光效率和激光能量转换效率的影响则很大。与荧光效率和激光能量转换效率有关的溶剂参数主要有:极性、粘度、 α 和 β 常数等。导至上述效应的物理、化学原因正作进一步分析。

特别值得注意的是:当乙醇与一定比例的水混合作溶剂时,与相同浓度的无水乙醇溶液相比,其溶液的荧光效率和激光能量转换效率可以大大提高。当混合溶剂的配比为乙醇:水=1:1时,激光能量转换效率与在蓝光区的典型染料4MU的乙醇溶液的转换效率相接近。

室温下,甘油的粘度最大,碰撞弛豫与转动弛豫的非辐射过渡几率均减少,使其荧光效率在16种溶液中达到最高,但由于甘油在激光工作波长范围,其1cm厚(样品池)的透过率<70%,从而造成激光腔内损耗较大,所以激光能量转换效率受这项因素影响而下降。

在16种溶剂配成的溶液中有9种能产生激光,其余7种由于荧光强度很弱,观测不到激射现象。

参 考 文 献

- [1] Yu Zhenxin et al., International Conference on Lasers, Digest, 1983. p.388.
[2] 余振新等, 光学学报, 4 (1984), 7, 621.
[3] C.V.Shank and A.Dienes, *Appl. Phys. Lett.*, 16 (1970), 10, 405.
[4] M A Duguay, U.M.Hansen, *Appl. Phys. Lett.*, 15(1979), 2, 192.
[5] R.R.Alfano, S.L.Shapiro et al., *Optical Commun.*, 7 (1973), 2, 191.

Studies on Solvent Effects of Several New Laser Dyes with Time-resolved Spectral Techniques

Gao Zhaolan Wang Hezhou Yuan Yong'an Huang Zhenqi

Yu Zhenxin

Abstract

The spectral, lasing properties and their solvent effects of several new laser dyes in the ultra-violet region have been investigated, reporting first measurement of their absorption spectra, fluorescence spectra and kinetics fluorescence in varied organic solvents. The spectral properties, luminescence efficiency and laser energy conversion ratio influenced by solvents were also investigated. These new dyes have high laser energy conversion efficiency and good chemical stability in a suitable mixture of solvent.