

# 罗丹明6G在M PMMA 中的光物理 特性及激光性能\*

席淑珍 李磊

(中国科学院长春光学精密机械研究所应用光学国家重点实验室 长春 130022)

初国强

(中国科学院长春光学精密机械研究所光谱技术公司 长春 130022)

**摘要** 合成了激光染料罗丹明6G(R6G)掺杂的改性聚甲基丙烯酸甲酯(M PMMA)。研究了R6G掺杂M PMMA 的吸收光谱、激发光谱及发射光谱。在Nd:YAG激光器532nm 倍频激光作用下,看到了激光谐振。

**关键词** 改性聚甲基丙烯酸甲酯 罗丹明6G 光物理特性 激光谐振

## 1 引言

有机激光染料在液体中虽然能够构成可调谐染料激活介质,但染料流动系统使液体染料激光器变得复杂、笨重,并对环境和工作人员造成污染和伤害。固体染料激光器是方便、可储存、轻量化的系统,而且没有毒液漏泄,有高度的可操作性。由于有机染料在固体基质中是相对孤立的,这就减少了有机染料(溶质)和周围环境(溶剂)之间的相互作用,简化了其光物理特性及光学非线性的研究。有机染料的最低三重态的寿命是相当长的,但液体中的猝灭机制导致寿命缩短很多。在固溶体的刚性结构中,三重态恢复了很它的长的辐射寿命。这就允许在难以置信的低能量下,观察染料掺杂固体的各种效应和特性。目前的研究表明,掺杂有机染料的固体基质包括<sup>[1-5]</sup>:光学聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯、改性丙烯酸及高温塑料;有机改性硅酸盐(ORMOSLS);溶胶凝胶(sol-gel)法衍生的多孔玻璃和复合玻璃(包括先掺杂染料和后浸渍染料)及低温无机玻璃。该类低温无机玻璃以熔融法掺杂有机染料为特点,包括硼酸玻璃和锡磷酸盐玻璃。染料掺杂固体材料的研究范围较广,但各种材料都存在着不足之处:Sol-gel 衍生

\* 应用光学国家重点实验室主任基金

收稿日期:1998-02-16

修稿日期:1998-03-03

的玻璃, 结构不够致密, 由于有气孔存在而加工困难; 多孔玻璃掺杂有机染料时, 容易出现自狭灭和光致分解现象; 低温熔融玻璃的染料掺杂温度和掺杂浓度受到限制, 染料的均匀分布困难, 制备技术也较复杂; 有机聚合物则存在着机械性能和热性能不能满足是要求的问题, 等等。由于改性聚甲基丙烯酸甲酯(M PMMA) 制备的最初阶段是液体形式, 合成温度低, 染料掺杂温度远远低于染料分解和挥发的温度, 有充分的混合均化时间, 可以得到高均匀性、高的染料掺杂浓度的材料, 而且材料的组成也容易控制。从制备简单, 价格低廉, 易于注射成型批量生产等综合因素来衡量, M PMMA 是首选的染料掺杂固体基质材料。该类材料在固体染料激光器、被动激光开关、空间滤光片、信息存储及信息处理等方面的应用, 均占有绝对的优势。本文以 M PMMA 为基质材料, 以罗丹明 6G (简写 R 6G) 为激光染料, 研究了 R 6G- M PMMA 系统的吸收光谱、红外光谱、激发光谱和发光光谱, 并在 Nd: YAG 倍频激光的作用下, 获得了激光谐振。

## 2 实 验

本实验所用原料为分析纯试剂甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙二醇、无水乙醇、乙二醇甲醚、甲酰胺及引发剂偶氮乙异丁腈。激光染料为进口罗丹明 6G, 实验中直接使用。

实验步骤如下:

- 1) 首先用 1~ 5% NaOH 溶液清洗 MMA 至无色, 清除阻聚剂及外来杂质;
- 2) 将处理后的 MMA 注入三口瓶中溶热, 加入引发剂预聚;
- 3) 将小分子添加剂及有机染料等加入到反应体系中, 继续聚合到所需要的粘度;
- 4) 降温至 60 左右, 转入已预热的模具中, 保温固化, 升温热处理, 得到玻璃毛坯;
- 5) 切割、研磨、抛光得出所需样品。

在聚合反应时, 反应体系粘度急剧增加, 控制反应温度则是关键因素; 为了得到无气泡的玻璃样品, 应尽量避免引入低熔点的小分子杂质; 要控制反应体系中的水含量, 减少样品的表面银纹; 由于有机染料的掺杂, 对体系的聚合起到了一定的阻聚作用, 所以要引入合适量的引发剂。

为了研究 R 6G- M PMMA 的光物理特性, 用紫外—可见—近红外分光光度计(Perkin Elmer Lambda 9 型)测试了样品的吸收光谱。光谱测试范围为  $0.85\mu\text{m} \sim 3.2\mu\text{m}$ ; 采用傅立叶红外光谱仪测试了样品的红外光谱, 分析样品采用压模法制备, 用日立—4000 型荧光光谱仪测试了材料的激发和发射光谱。150W 氙灯为激发源, 光谱测试范围为 380~ 730nm; 激光特性的测试是采用 Nd: YAG 激光器为光源, 根据材料的吸收光谱及发光光谱特性因素, 确定了样品最佳厚度, 并自行设计了激光谐振腔。

## 3 结果和讨论

### 3.1 PMMA 的改性

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 有好的光学性能, 电性能和高的机械强度。由于可注射成型, 固而易于批量生产。但是, 作为激光介质材料, 还要有好的耐热性、抗激光损伤性能, 尤其有非

常好的光学均匀性。为此,对 PMMA 的改性研究,成为国内外重点研究的课题。众所周知,PMMA 属于线型聚合物,是由单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)分子简单重复连接起来的分子链构成的。所以,分子量的改变对分子结构将产生很大的影响,从而改变材料的性能。本研究采用极性小分子添加剂,如乙二醇等,改变玻璃的粘弹性,减小大分子的长度,增加聚合物的光学均匀性,提高抗激光损伤性能,增强染料的发光强度。PMMA 的结构,除主链外,还有伸向侧翼的侧链。本研究通过极性小分子添加剂,引入不同功能的取代基,改变了 PMMA 的主、侧链的结构。选用沸点较高的乙二醇和乙二醇甲醚,由于分子内含有OH 基团,在聚合物中引起羰基、胺基形成氢链,增强分子间的作用力,有利于提高材料的热稳定性和机械强度。乙二醇具有强极性分子链,既可以与聚合物大分子相互作用,又可与染料分子发生配位,是比较好的添加剂。引入胺基的极性添加剂,可阻碍和减缓光降解自由基反应的进行,甲酯胺就是作为自由基抑制剂引入的。极性小分子添加剂引入的。极性小分子添加剂的引入,改善了材料的性能。例如,添加剂引入的后,保温聚合反应的温度由 45 提高到了 60 ,这意味着玻璃的转变温度有所提高。转变温度提高,材料的机械强度、热稳定性自然得到了提高。

图 1 和图 2 分别表明 PMMA 和 M PMMA 的红外光谱谱图。PMMA 的红外光谱包含了三个主要的吸收带;  $3000\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  的伸缩振动键;  $1370\sim 1380\text{cm}^{-1}$ 的吸收带代表  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_4$  的弯曲振动,  $1735\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收带表明有羰基存在;  $1230\text{cm}^{-1}$ 和  $1140\text{cm}^{-1}$ 的吸收带表明有酯基存在,为  $\text{YC}-\text{O}-\text{C}$  吸收。改性以后的 PMMA (M PMMA) 谱图中,  $3500\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带吸收强度明显增加,这是由于酰胺和分子间氢键叠加所致。  $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 处的最强键则表明醚结构的出现。这些都说明 PMMA 改性后结构发生了变化,致使性质发生了变化。

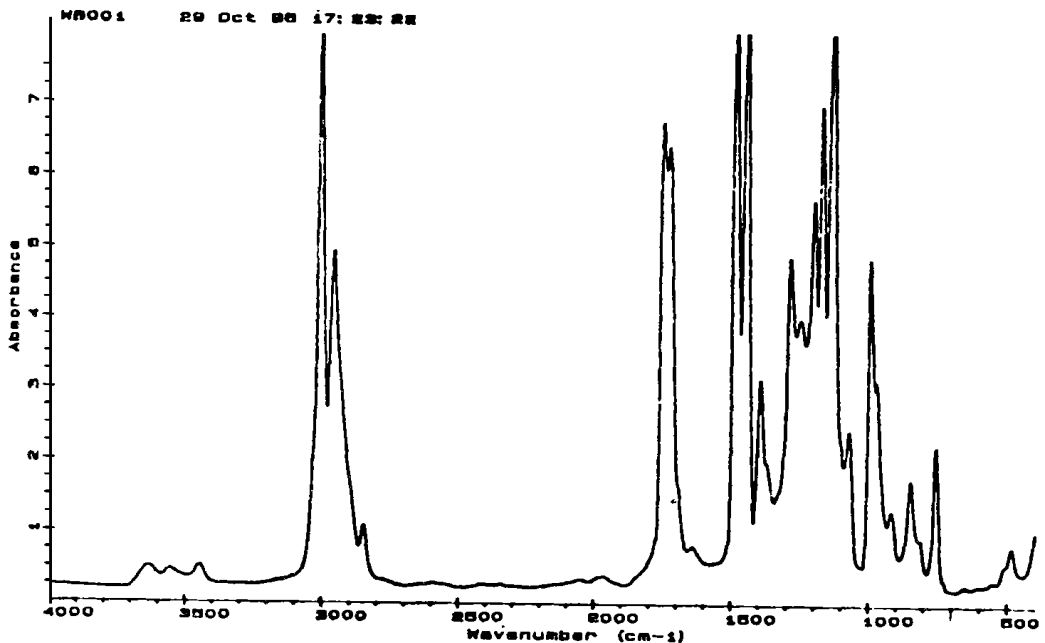


Fig. 1 IR spectra of PMMA

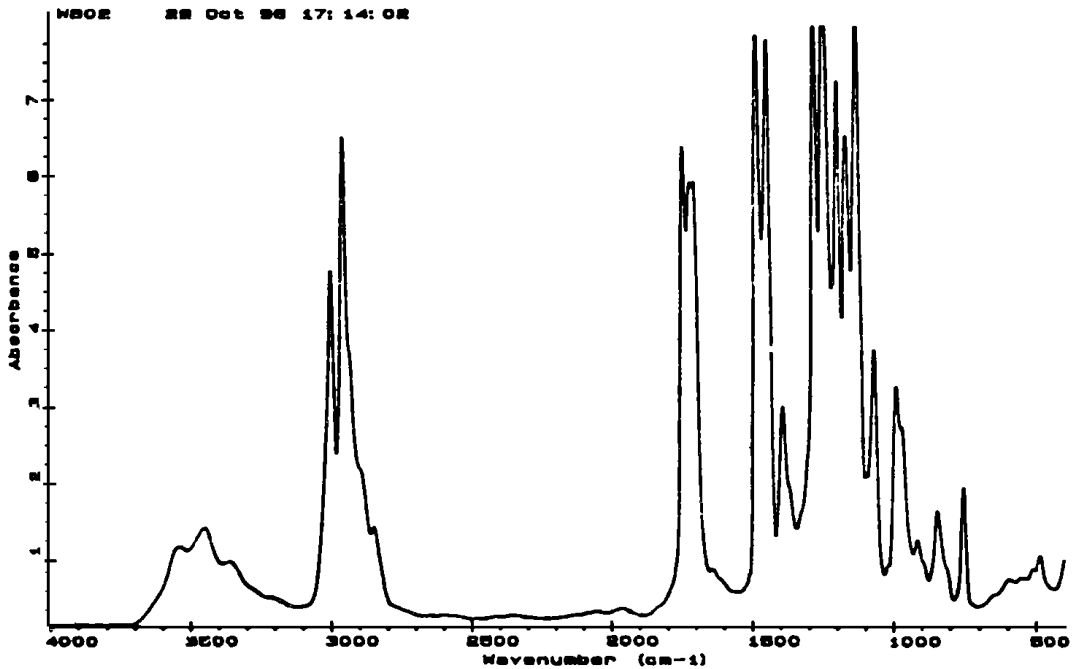


Fig 2 IR spectra of M PMMA

### 3.2 罗丹明 6G 在 M PMMA 中的光物理特性和激光性能

罗丹明染料分子的能级分布主要决定于共轭双键中  $\pi$  电子的状态, 其能级结构如图 3 所示。其能级结构由一系列的单重态( $S_n$ )和三重态( $T_n$ )带组成。每个电子能级又包含了若干个振动能级。电子能级间的距离, 一般在几个电子伏特, 相当于紫外光和可见光的波长。图中实线代表辐射过程(称之多光子弛豫), 虚线代表无辐射过程(称之为能量传递), ISC 代表系际交叉。

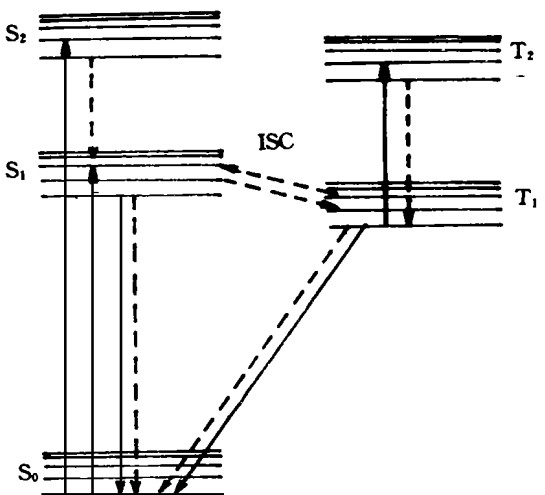


Fig 3 Energy level structure of a dye molecule

染料分子被激发后, 由  $S_0 \rightarrow S_1$  发生电子跃迁, 停留短暂时间以后, 经分子碰撞再回到  $S_0$ 。在单重态的不同能级间的辐射跃迁, 伴随着激发的退激, 发出比激发波长长的发射为荧光, 如  $S_1 \rightarrow S_0$ 。而  $T_1 \rightarrow S_0$  的电子跃迁所发出的光为磷光。染料分子在三态(固、液、气)中均发出强烈的荧光。荧光发射归因于染料分子中非局域化  $\pi$  电子能级间的  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁。这一跃迁是很强烈的, 并大多发生在电磁光谱的可见部分。这在图 5 中将得到进一步证明。

染料分子在三态(固、液、气)中均发出强烈的荧光。荧光发射归因于染料分子中非局域化  $\pi$  电子能级间的  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁。这一跃迁是很强烈的, 并大多发生在电磁光谱的可见部分。这在图 5 中将得到进一步证明。

R6G 在 M PMMA 中的吸收光谱示于图 4 中。测试样品厚度为 2mm, R6G 的掺杂浓度为  $5.86 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ 。由图可见 R6G 在 M PMMA 中 450nm ~ 590nm 波段有一宽的吸收带, 带的中心位于 490nm 波长处, 玻璃呈亮丽的桔黄色。随着掺杂浓度增加, 吸收峰向短波方向移动(蓝移)。如掺杂浓度为  $1.83 \times 10^{-4} \text{ M/L}$  时, 吸收峰中心位于 480nm 附近, 但吸收带的形状基本不变。R6G 在 M PMMA 中的强烈可见吸收是其产生强烈荧光的根源。

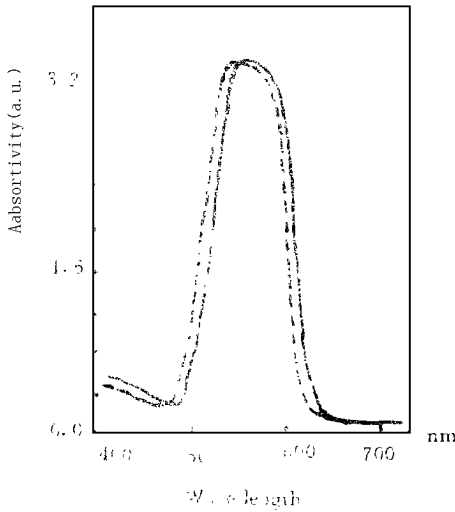


Fig 4 Absorbion spectra of R6G in M PMMA

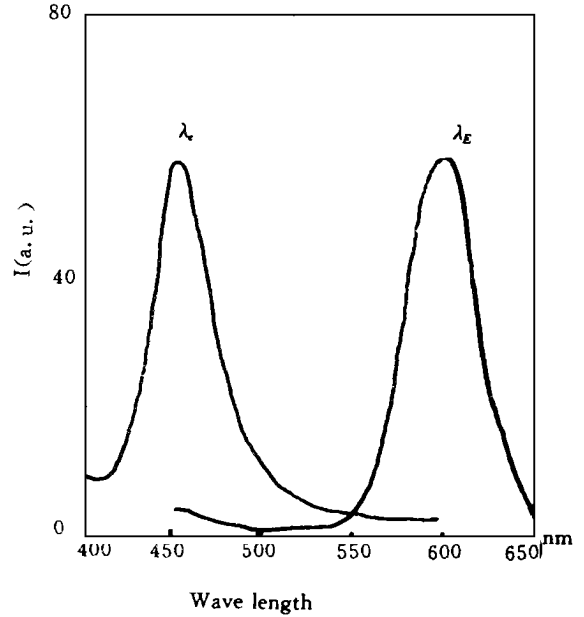


Fig 5 Luminescent spectra of R6G-M PMMA

图 5 表明 R6G- M PMMA 的发光光谱。在 451nm 波长处激发(激发光谱), 得一宽带发光光谱, 发光峰值波长位于 594nm, 带的半宽度为 80nm。

### 3.3 R6G- M PMMA 的激光性能

激光测试装置示于图 6。

实验中, 用 Q 开关倍频 Nd: YAG 激光器为泵浦源, 以 532nm 激光为泵浦光。激光脉宽为 20ns, 重复频率为 1Hz/s, 阈值为  $60\mu\text{J}$ 。M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 为双色镜, 在 532nm 波长处的反射率  $R_{532\text{nm}} > 99\%$ , 在  $1.06\mu\text{m}$  波长处的透过率  $T_{45} > 80\%$ 。谐振腔是由一个背向双色镜 M<sub>3</sub> 和一个宽带输出窗口 M<sub>4</sub> 构成的, 双色镜 M<sub>3</sub> 在 532nm 波长的透过率  $T_{532} > 85\%$ , 在 570~ 620nm 波长处的反射率  $R > 98\%$ 。为了增加传送到样品的能量密度, 使用了焦距为 75mm 的长焦聚焦镜 L,  $T_{532\text{nm}} > 99\%$ 。S 为 R6G- M PMMA 样品, F 为滤掉

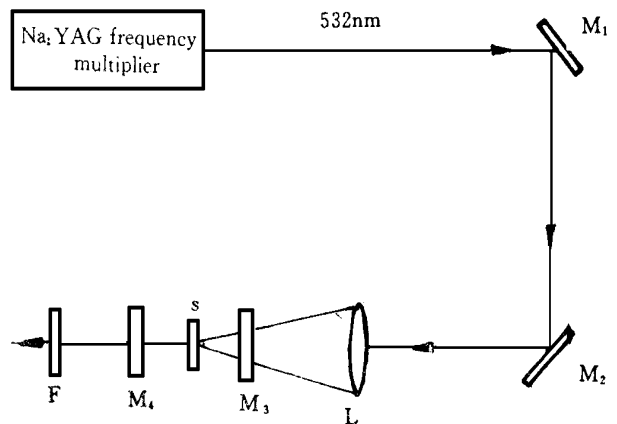


Fig 6 Laser measumnt device of R6G- M PMMA

532nm 光的滤光片。将泵浦光传送到平面—平面染料激光谐振腔中, 泵浦能达到  $600\mu\text{J}/\text{cm}^2$  时, 在 570nm 波长附近得到了 102 $\mu\text{J}$  的激光输出, 斜效率为 17%。

由于实验中 M 3 在 532nm 波长处的透过率较低, 在 570~ 620nm 波段的反射率较低, 影响了输出效率。而且, 由于样品 S 接近焦点, 工作物质容易被漂白。因为是初步实验, 以后待进一步改进。

## 4 结 论

用极性小分子添加剂改变了 PMMA 的结构特性, 从而改善了 PMMA 的机械性能、热稳定性和抗激光损伤性能。激光染料罗丹明 6G 掺杂到 M PMMA 中, 可以得到强烈的荧光。在 Nd: YAG 激光器倍频 532nm 的激发下, 在 570nm 波长附近可以得到激光输出。M PMMA 是激光染料优选的基质材料。

### 参 考 文 献

- 1 Maslyukov A. Solid-state dye laser with modified poly(methyl methacrylate)-doped active elements *Applied Optics*, 1995, 34(9): 1516~ 1518
- 2 Stanislaw Bartkiewicz, Andrzej M iniewicz Methylene blue sensitized poly(methyl methacrylate) matrix: a novel holographic material *Applied Optics*, 1995, 34(23): 5175~ 5178
- 3 Maki Nakamura, Hiroyuki Nasu, Kanichi Kamiya Preparation of organic dye-doped  $\text{SiO}_2$  gels by the sol-gel process and evaluation of their optical nonlinearity. *J Non-crystal Solids*, 1991, 135: 1~ 7
- 4 Divakara Rao K. Shama K K. Dispersion of the induced optical nonlinearity in rhodamine 6G doped boric acid glass *Opt Commun*, 1995, 119: 132~ 138
- 5 Tick P A. Water durable glasses with ultra low melting temperatures *Phys Chem Glasses*, 1984, 25(6): 149~ 154

## Photophysical Characteristics and Laser Property of Rhodamine 6G in Modified Poly(methyl methacrylate) (M PMMA)

XI Shu-Zhen, LI Lei, GUO Qiang

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

### Abstract

Rhodamine 6G-doped Modified Poly(methyl methacrylate) (M PMMA) was synthesized by polymerization. The absorption, excitation and emission spectra of Rhodamine 6G-doped M PMMA were investigated. Pumping with a frequency-doubled Nd: YAG laser was used. Laser resonance was obtained.

**Key words:** Modified poly(methyl methacrylate), Rhodamine 6G, Physical characteristics, Laser resonance

席淑珍 女, 1940年2月生, 1963年毕业于长春光学精密机械学院光学材料系。副研究员。多年来从事特种光学玻璃及光电功能材料的研究工作。负责研制的“光谱、光度、色度玻璃系列”通过技术鉴定, 并在生产中取得较好效果。负责的 863- 715 项目“低温合成半导体超微粒玻璃复合材料的研究”, 获 1996 年度中科院长春分院科技进步二等奖。申请专利一项, 近年来发表论文 30 余篇。