

闪烁体 PPO-POPOP 多元溶液体系

何迪洁 沈桂荣

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报导闪烁体 PPO-POPOP 多元体系为溶液激光体系。变更 PPO-POPOP 的浓度即可获得 3600~4200 Å 波长区域的增强荧光谱带。有关体系的无辐射能量转移和偶极弛豫机制将进一步探讨。

Multicomponent solution of scintillators PPO-POPOP

He Dijie Shen Guirong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: We report here the enlargement of tuning range with the multicomponents of PPOPOPOP scintillators. It has been shown that the enhanced fluorescence band at 3600~4200 Å range can be obtained by varying the concentration of PPO:POPOP. The mechanisms for non-radiative energy transfer and the dipolar relaxation will be further studied in detail.

一、引言

染料激光器中的染料,大致可分离离子化合物染料和非极性染料两种。前者常含有阳离子和阴离子,熔点高,蒸气压低,在极性溶剂中溶解度好,如若丹明、香豆素染料;后者熔点低,蒸气压高,在非极性溶剂中溶解,如多环芳香族化合物、闪烁体染料。用于紫外激光和蒸气激光,闪烁体染料更加合适。因为它的发射谱带多处在较短波,并且光、热稳定性好。但由于激光阈值较高,谱带复盖波长不宽,未为人们广泛采用。

本文通过运用溶质与溶质的无辐射能量转移和溶质与溶剂的偶极弛豫机制,选取闪烁体染料 PPO (2, 5-二苯基噁唑)、POPOP

[2, 2'-对苯撑双(5-苯基噁唑)]和溶剂甲苯、*N*-二甲基甲酰胺 [(CH₃)₂NCOH] 多元溶液体系,实现约 600 Å 调谐范围的紫外增强荧光辐射输出,阈值比香豆素 C₄ 低。

染料激光调谐范围加宽方法大致有:提高溶液浓度、调整溶液的酸碱度或水份以及用电化学反应^[8]等,这些方法仅适用于离子化合物,不适用于闪烁体染料。

PPO 和 POPOP 分子中含有孤对 P 电子原子 O、N,在极性溶剂作用下,有可能产生 $n-\pi^*$ 跃迁的蓝移和 $\pi-\pi^*$ 跃迁的红移以及谱带重迭。选用甲苯与极性溶剂 *N*-二甲基甲酰胺混合溶剂进行实验,可能得到预期结果。

收稿日期: 1980 年 12 月 24 日。

二、实验结果与讨论

实验用的闪烁体染料 PPO 是上海试剂一厂生产, POPOP 是进口分装。溶剂甲苯、*N*-二甲基甲酰胺是国产分析纯试剂, 经光谱检查, 未发现杂质吸收和杂质发光。

泵浦源为 200 千瓦、10 毫微秒氮分子激光器, 激光束经 $f=35$ 厘米石英透镜聚焦为 $\phi 1$ 毫米光束, 横向激励。样品池为通常吸收光谱用的 1 厘米长的方形石英池, 外部不设激光共振腔。光激励时, 增强荧光辐射光在与泵浦光束垂直方向输出, 通过三透镜聚焦系统投射入国产半米光栅光谱仪拍摄。

分别配制 PPO 甲苯溶液和 POPOP 甲苯溶液。溶液的克分子浓度分别为 $4 \times 10^{-2} M$ 和 $5 \times 10^{-4} M$, 称备用溶液。将两种备用溶液, 按不同浓度比配成 PPO-POPOP 二元

溶液, 在光激励下拍得增强荧光辐射光谱, 如图 1。

由图 1 可得:

1. POPOP 4190 Å 的发射谱带强度, 随 POPOP 克分子浓度逐渐增强而增强, 而 PPO 的发射谱带 3629~3807 Å 却逐渐减弱以至消失。

以试剂甲苯把备用溶液逐步稀释, 在光激励下通过拍谱, 求得在实验条件下实现增强荧光辐射输出的极限浓度, PPO 是 $2.4 \times 10^{-3} M$ 、POPOP 是 $1.7 \times 10^{-4} M$ 。证实 PPO 发射谱带的消失, 不是由浓度下降引起。

2. 当 POPOP 的克分子浓度到达 $1 \times 10^{-4} M$ 时, 在 3980 Å 附近呈现一新发射谱带。当 PPO 的克分子浓度比 POPOP 约大两个数量级时, 新谱带的强度最强。这个新谱带即非 PPO 的固有谱带, 也非 POPOP 的固有谱带。我们拍摄了 PPO-POPOP 二元溶液和与之相当浓度的备用溶液的吸收光

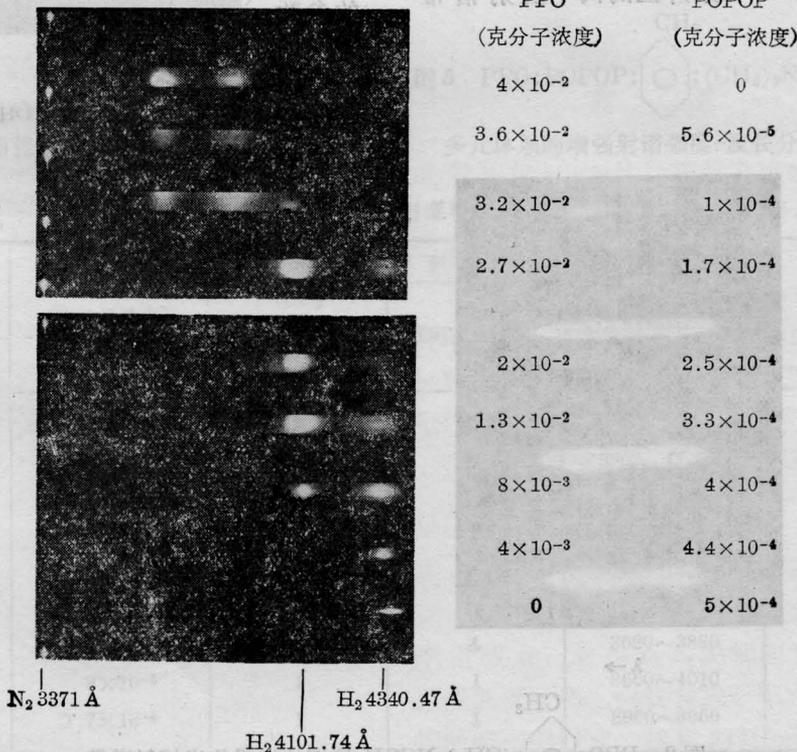


图 1 PPO-POPOP 甲苯溶液体系的增强荧光辐射谱带

谱,二者非常一致。这就初步推断:新谱带的来源是与处于激发态的分子间作用有关。预计 A^*+B 和 $A+B^*$ 两状态的分子间能够建立一种平衡从而发射光。

3. POPOP 4190 Å 发射谱带随 PPO 的加入量增加渐向蓝移,最大位移约 24 Å,此时 PPO 的克分子浓度为 $8 \times 10^{-3} M$,此后, PPO 浓度再增, 4190 Å 不再移动。新谱带 3983 Å 也呈类似现象,向蓝移最大约 14 Å。

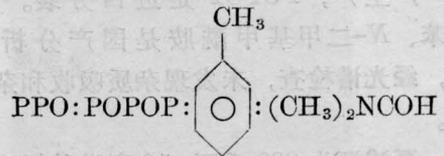
如上所述,体系中 PPO 的猝灭,新谱带的呈现以及谱带位移等都标志着体系中产生生长距的偶极-偶极能量转移过程。

如图 1 所示,改变 PPO 和 POPOP 相对浓度只能获得不同波段的、分立的发射谱带。为此我们作了如下的实验。

首先,我们在 PPO 的备用溶液中加入各种容积比的 *N*-二甲基甲酰胺溶剂,进行光激励。拍得增强荧光辐射光谱(图 2)。从图 2 可见: PPO 在紫外区的两个发射谱带

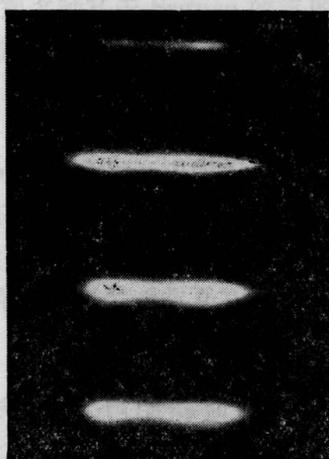
3629 Å、3807 Å 重迭成一宽带。当甲苯与 *N*-二甲基甲酰胺的比值为 1:16 时,增强荧光辐射强度下降,此时, PPO 已临极限浓度

接着,配制了



多元溶液,观察到 3629 Å、3807 Å 和 3978 Å 三个荧光增强荧光辐射谱带已弥漫成近 400 Å 的宽带,拍得的增强荧光辐射谱带在图 3 给出。与香豆素 C_4 乙醇溶液谱带(图 4)相比,谱带要宽得多,强度较强,并处于较短波。

采用自动记录式黑度计,从谱片中扫描得的增强荧光辐射强度与波长分布曲线由图 5 给出。实验结果表明:采用这一体系可以无需更换不同染料或染料盒,就能实现 3600~4200 Å 范围的调谐。表 1 列出有关的参数。



PPO (克分子浓度)	<chem>Cc1ccc(O)cc1</chem> : <chem>CN(C)C=O</chem> 容积比
2.4×10^{-3}	1:16
4×10^{-3}	1:8
8×10^{-3}	1:4
8×10^{-3}	1:4

图 2 PPO: Cc1ccc(O)cc1 : CN(C)C=O 溶液的增强荧光辐射谱带

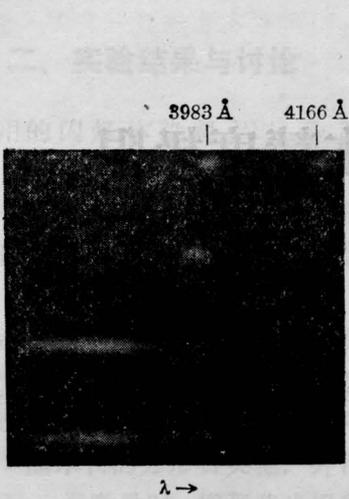


图3 PPO:POPOP: Cc1ccc(O)cc1:(CH2)2NCOH 多元体系的增强辐射谱带

PPO (克分子浓度)	POPOP (克分子浓度)	容积比
1.3×10^{-2}	3.3×10^{-4}	1:0
2.6×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1:0
1.3×10^{-2}	8×10^{-5}	1:1
1.3×10^{-2}	8×10^{-5}	1:1

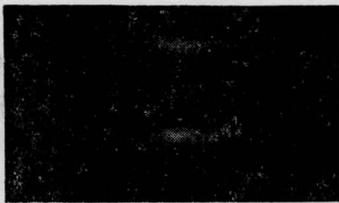


图4 香豆素 C₄ 乙醇溶液 ($5 \times 10^{-3} M$) 的增强荧光辐射谱带

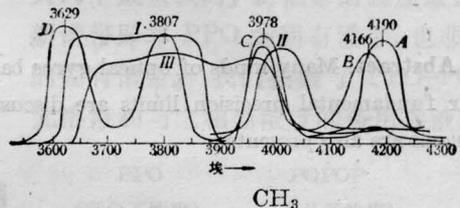


图5 PPO:POPOP: Cc1ccc(O)cc1:(CH2)2NCOH 多元体系的增强射谱强度-波长分布

表1 增强荧光辐射谱带波长分布

施主 PPO (克分子浓度)	受主 POPOP (克分子浓度)	溶剂的容积比		增强荧光辐射 波长范围 (Å)	图5 曲线注
		<chem>Cc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>(CH2)2NCOH</chem>		
4×10^{-2}	0	1	0	3629 (λ_{max})	曲线 D
2.7×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1	0	3807 (λ_{max})	曲线 C
1.3×10^{-2}	3.3×10^{-4}	1	0	3983 (λ_{max})	曲线 B
0	5×10^{-4}	1	0	4166 (λ_{max})	曲线 A
8×10^{-3}	0	1	1	3620~3880	曲线 I
1.3×10^{-2}	8×10^{-5}	1	1	3660~4010	曲线 III
7×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1	1	3960~4060	曲线 II

(下转第 29 页)

即:

$$K'd = \frac{2}{(K^2 + \gamma^2)} \left\{ \frac{Kk^2}{2\gamma} (\epsilon'_2 - \epsilon'_1) - \frac{K^2}{\gamma} K' - \gamma K' \right\}$$

$$= \frac{Kk^2}{(K^2 + \gamma^2)\gamma} (\epsilon'_2 - \epsilon'_1) - \frac{2K'}{\gamma}$$

得:

$$K' = \frac{Kk^2(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{(K^2 + \gamma^2)(2 + d\gamma)}$$

$$= \frac{K(\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{(2 + d\gamma)(\epsilon_2 - \epsilon_1)}$$

$$= (1 - \Gamma) \frac{k^2}{2K} (\epsilon'_2 - \epsilon'_1)$$

参 考 文 献

- [1] Tetsuhiko Ikegami; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, **QE-8**, 470.
- [2] H. Kressel, J. K. Butler; "Semiconductor Laser and Heterostructure LEDs" (Academic Press, New York, 1977), p 165.
- [3] H. C. Casey, Jr., M. B. Panish; "Heterostructure Lasers" (Academic Press, New York, 1978), p. 167, 176.
- [4] H. C. Casey, Jr.; *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, No. 7, 3684.

(上接第 33 页)

三、结 束 语

1. 以 PPO 为供能分子, 以 POPOP 为受能分子, 和溶剂甲苯、*N*-二甲基甲酰胺构成多元溶液体系, 获得宽调谐范围的增强荧光辐射输出, 阈值也较低。

2. 这一途径可能应用于其他闪烁体体系以及染料蒸气体系, 探索工作将继续进行。

3. 由于目前设备条件限制, 还缺乏一

些定量数据, 有关溶质与溶质的相互作用和溶质与溶剂的相互作用机制, 将进一步探讨。

参 考 文 献

- [1] I. B. Berlman; "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", 2nd ed., New York, 1971.
- [2] I. B. Berlman; "Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds" (1973).
- [3] V. T. Tonin *et al.*; *Sov. J. Quant. Electr.*, 1978, **8**, No. 5, 567.