

[2] G. Busse, K. F. Renk; *Infrared Phys.*, 1978, 18, 517.

[3] E. J. Danielewicz *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, 4,

(中国科学院物理所 钟权德 祖钦信

1981年8月7日收稿)

能量转移的 BzOB- β MU 染料激光器

Abstract. Lasing of new BzOB- β MU system has been achieved by means of energy transfer in binary solutions pumped by a N_2 laser: The weak emission of β MU has been suppressed by the mechanism of nonradiative dipole-dipole energy transfer.

The rate constant for formation of excited β MU molecules is relatively high. The data obtained can be described by a single kinetic reaction model.

在文献[1]的研究基础上,我们继续探索具有能量转移特性的新体系。特意选取发光效率较高的 BzOB 分子作为施主,选取本来发光较弱的 β MU 分子作为受主,实现了加强的 β MU 386 毫微米谱带的激光发射,激光谱带向蓝移。

实验

我们分别观察和测量了不同克分子浓度单个 BzOB 和单个 β MU 乙醇溶液的吸收光谱、荧光光谱和激光光谱,也测量了二者共存时,不同浓度的荧光光谱和激光光谱。每一组实验的光谱都拍摄在同一谱板上。凡属定量数据均取积分强度。全部实验均分别观察两次以上,重复性良好。

泵浦源是 200 千瓦、10 毫微秒 N_2 分子激光,激光束经 $f=35$ 厘米的石英透镜聚焦为 $\phi 1$ 光束,横向激励。染料盒为约 1 厘米长的梯形光胶窗石英池。激光腔由一块镀铝平板和一块石英平板组成。用国产半米的光栅光谱仪拍谱。强度测量用测微光度计校正后读数读出。

BzOB 是南开大学化学系精制,称 2-(4-联苯基)-苯并噁唑(1,3) (Benzoxazole-diphenylene),熔点 138°C 。

β MU 是德国商品,称 β -甲基伞形酮(β -Methylumbelliferone)。

乙醇:无水乙醇,国产分析纯试剂。

实验是在室温下进行的,溶液未经去氧。

结果及讨论

1. 图 1 是单个溶质 BzOB、 β MU 乙醇溶液的

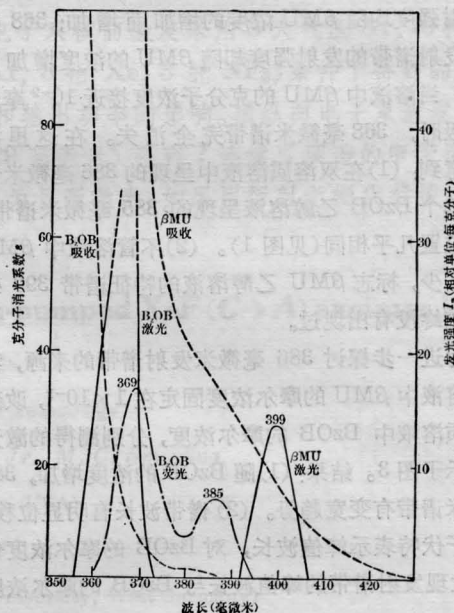


图 1 单个溶质溶液的吸收、荧光和激光光谱

吸收光谱、荧光光谱和激光光谱。由于 β MU 乙醇溶液的荧光光谱分布强度较弱,没有给出。从图 1 可以看出:

(1) BzOB 乙醇溶液在 360 毫微米以下有强吸收,用 N_2 分子激光 3371 \AA 泵浦,转换效率达 31% [2]

(2) BzOB 乙醇溶液的 369 毫微米荧光谱带和 β MU 乙醇溶液的吸收谱带具有很好的光谱重迭特征。

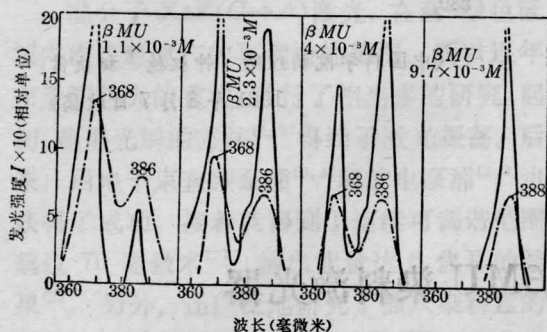


图2 双溶质溶液的荧光和激光光谱

(3) BzOB 乙醇溶液的激光发射强度远比 β MU 乙醇溶液的激光发射强度高得多。

2. 图2是含有各种摩尔浓度 β MU 的双溶质乙醇溶液的荧光光谱和激光光谱。此时 BzOB 的摩尔浓度固定在 7×10^{-3} 摩尔。在图中可见, 无论是荧光光谱或是激光光谱, 386 毫微米发射谱带的发射强度均随 β MU 浓度的增加而增加; 368 毫微米发射谱带的发射强度却随 β MU 的浓度增加而下降。当溶液中 β MU 的克分子浓度接近 10^{-2} 摩尔数量级时, 368 毫微米谱带完全消失。在这里我们注意到: (1) 在双溶质溶液中呈现的 386 毫微米谱带与单个 BzOB 乙醇溶液呈现的 385 毫微米谱带, 波长位置几乎相同(见图1)。(2) 不管溶液中 β MU 含量多少, 标志 β MU 乙醇溶液的特征谱带 399 毫微米始终没有出现。

为进一步探讨 386 毫微米发射谱带的来源, 我们把溶液中 β MU 的摩尔浓度固定在 1×10^{-2} , 改变双溶质溶液中 BzOB 的摩尔浓度, 分别测得的激光光谱示于图3。结果: (1) 随 BzOB 的浓度增加, 386 毫微米谱带有变宽趋势。(2) 谱带波长有明显位移。以电子伏特表示峰值波长, 对 BzOB 的摩尔浓度作图, 发现发射谱带的峰值波长与 BzOB 的摩尔浓度

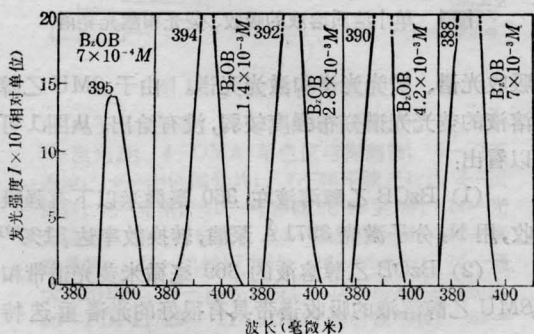


图3 双溶质溶液的激光光谱

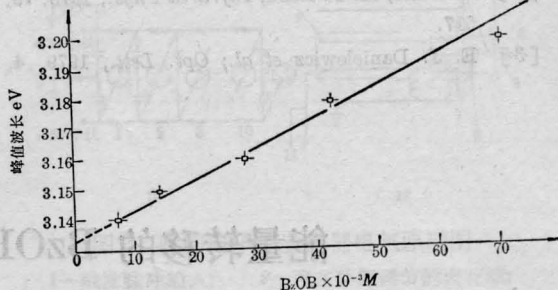
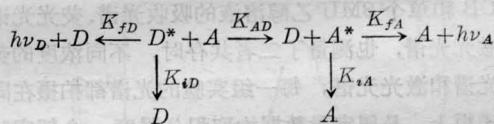


图4 双溶质溶液的峰值波长与 BzOB 摩尔浓度之间的关系

呈现线性关系(图4)。

综上所述, 386 毫微米发射谱带的发射强度随溶液中 BzOB 或 β MU 的浓度增加而增加, 双溶质溶液的激光峰值波长随 BzOB 的摩尔浓度增加线性地向蓝移。从图4直线外推得的截距估算, 386 毫微米发射谱带是 β MU 399 毫微米谱带蓝移的结果, 这标志着溶质间作用力增强, 虽然实验中可能存在一定误差。

3. 从 BzOB 乙醇溶液的激光光谱看出: BzOB 的 385 毫微米谱带的贡献是可以忽略的(见图1)。这样, 这一体系的能量转移机制, 可用如下简单动力学反应模型描述:



这里, D : 溶质分子 BzOB, 能量转移施主;

A : 溶质分子 β MU, 能量转移受主;

D^* : 处于激发单态的分子 D ;

A^* : 处于激发单态的分子 A ;

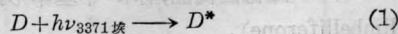
K_{fD} 、 K_{iD} : 分别为分子 D 的发射、内部猝灭速率常数;

K_{fA} 、 K_{iA} : 分别为分子 A 的发射、内部猝灭速率常数;

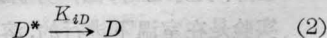
K_{AD} : A^* 的生成速率常数。

可将过程分解于下:

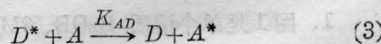
分子 D 被激发



分子 D 内部猝灭



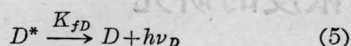
分子 D^* 能量转移



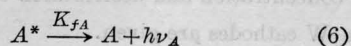
分子 A^* 内部猝灭



分子 D^* 发射



分子 A^* 发射



从图 1 可见, 对(1)、(3)过程条件是满足的。由此, ν_D 的相对积分发射强度 I_D 和 ν_A 的相对积分发射强度 I_A 可用简单的动力反应方程表示:

$$I_D = \frac{q_D}{1+KC} \quad (I)$$

$$I_A = \frac{q_A KC}{1+KC} \quad (II)$$

这里,
$$K = \frac{K_{AD}}{K_{fD} + K_{iD}};$$

$$q_D = \frac{K_{fD}}{K_{fD} + K_{iD}};$$

$$q_A = \frac{K_{fA}}{K_{fA} + K_{iA}};$$

$C = A$ 分子的摩尔浓度。

将(I)、(II)式简化得:

$$\frac{1}{I_D} = \frac{1}{q_D} + \frac{K_{AD}}{K_{fD}} C \quad (III)$$

$$\frac{1}{I_A} = \frac{1}{q_A} + \frac{1}{q_A K} \frac{1}{C} \quad (IV)$$

从图 2 求得 368 毫微米和 386 毫微米荧光谱带的积分强度后, 分别按(III)和(IV)式形式处理, 并以 $\frac{1}{I_D}$ 、 $\frac{1}{I_A}$ 值对 C 作图, 获得图 5、图 6 直线。从图 5、图 6 分别求得直线的斜率和斜率的倒数。

$$\frac{K_{AD}}{K_{fD}} \approx 0.83$$

$$q_A K \approx 2 \times 10^5$$

结果表明: 由分子间无辐射能量转移而获得 A^* 的生成速率比值较高。通过无辐射能量转移, 能显著地增强激光的发射并获得较短波长的激光输出。

对南开大学化学系有机化学结构理论研究室提供优质 BzOB 闪烁体, 深表谢意。

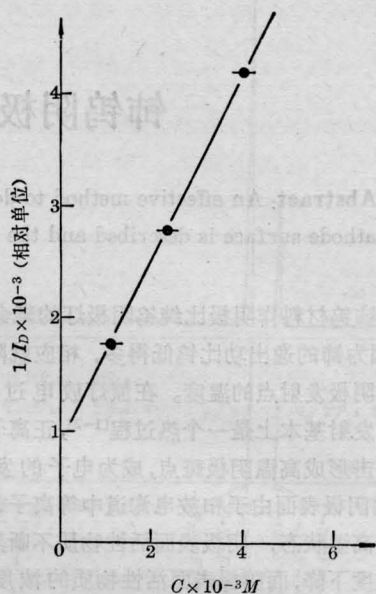


图 5 $\frac{1}{I_D}$ 与 C 之间的关系

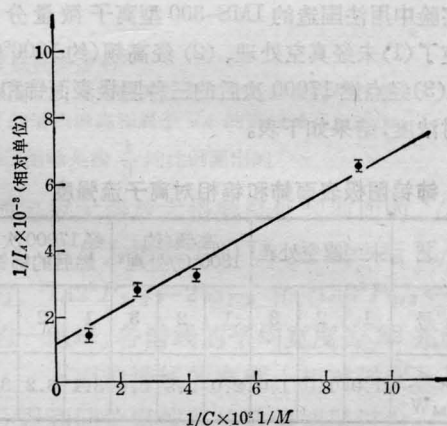


图 6 $\frac{1}{I_A}$ 与 $\frac{1}{C}$ 之间的关系

参 考 文 献

- [1] 何迪洁, 沈桂荣;《激光》, 1981, 8, No. 9, 30.
[2] 《南开大学学报》(自然科学版), 1979, No. 1, 69.

(中国科学院上海光机所 何迪洁 沈桂荣
1981年7月30日收稿)