

应用 ESR 谱研究香豆素-乙醇介质的光解机理

吴正亮 舒菊坪 傅文标

(中国科学院上海光机所)

提要: 香豆素激光染料溶液的光解机理已用 ESR 谱直接检测自由基和光谱法检验光解产物两种方法进行研究。根据以上研究结果提出如下光解机理: 能量自三重态的染料分子传递到 O_2 分子。受激态的氧分子氧化溶剂中的自由基。染料的光解主要是由于氧分子氧化所引起的。

Investigation on photodegradation mechanism in coumarin laser dyes by ESR technique

Wu Zhengliang, Shu Juping, Fu Wenbiao

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

Abstract: The photodegradation mechanism in coumarin laser dye solutions is investigated at 77 K by the direct detection of free radicals using ESR technique and of products using spectrometric identification after degradation under UV flashes. As a result, the following degradation mechanism is proposed: the energy is transferred from a dye molecule (T_1) to an O_2 molecule. The excited O_2 molecule oxidizes a free radical in the solvent. The dye of degradation is caused mainly by O_2 oxidation.

香豆素类激光染料是蓝绿光谱区广泛应用的激光染料, 相应的光吸收约为 300~400 nm, 可以和多种泵浦光源相匹配。因为香豆素染料的光吸收在近紫外区, 因此它的光致退化或光分解比若丹明类染料更为严重。光分解严重限制了染料激光介质的使用寿命, 因此研究这类染料的光解机理是十分重要的。

香豆素染料的光解机理已有报导。Yamashita 应用 ESR 谱研究光泵作用下若

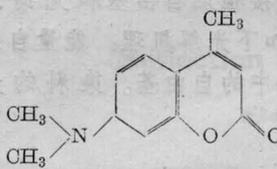
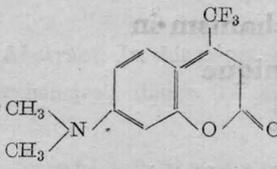
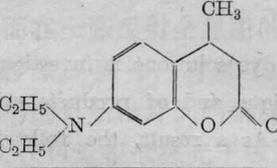
丹明染料介质中瞬时产生的自由基和染料分子三重态集居浓度^[1,2], 根据实验中找出的自由基浓度和三重态分子集居数之间的关系, 作者提出两点推论。认为 ① 三重态寿命变短是由于产生自由基和三重态集居分子之间存在顺磁相互作用; ② 有效染料分子数的减少是由于染料分子变为自由基。在作者所提出的光解机理中, 把高位三重态染料分子向溶剂的能量转移看成是第一类自由基产生

收稿日期: 1984年3月6日。

的主要原因。本文应用 ESR 谱检测光解过程中产生的自由基,并用光谱法对光解前后产物进行了分析,在此基础上对香豆素-乙醇介质的光解过程提出光解氧化反应机理。

实验部份

实验中所用的香豆素染料-C₃₁₁、C₁₅₂、C₄₇等都是本实验中自行合成,并配制成 2×10^{-4} M 乙醇溶液。有关染料的分子结构和性能参见下表^[3]。

染料	结构式	熔点	颜色
C ₃₁₁		143~ 144°C	淡绿色 片状 结晶
C ₁₅₂		143~ 145°C	黄色片 状结晶
C ₄₇		69~ 70°C	淡绿色 片状 结晶

测试 ESR 谱用香豆素乙醇溶液, (1×10^{-3} M) 溶剂无水乙醇 (A. R 上海试剂一厂)。样品置于 $\phi 4$ mm 的石英管内, 放在盛液氮的杜瓦瓶中冷凝成刚性玻璃体, 用非聚焦的氙灯透过杜瓦瓶未镀银部份照射到样品上。由于体系已被冷凝成玻璃体, 因此发生光分解的自由基只限于被辐照的部位, 并且由于体系低温玻璃化而被稳定。置于杜瓦瓶中的样品直接送到顺磁共振仪中被测量。实验中用溶剂乙醇作了对照光解试验, 结果参见图 1。对于光解产物的光谱分析实验, 模拟了闪光灯泵浦染料激光器的条件。染料介质为 5×10^{-4} M C₃₁₁-乙醇溶液和 C₃₁₁-正

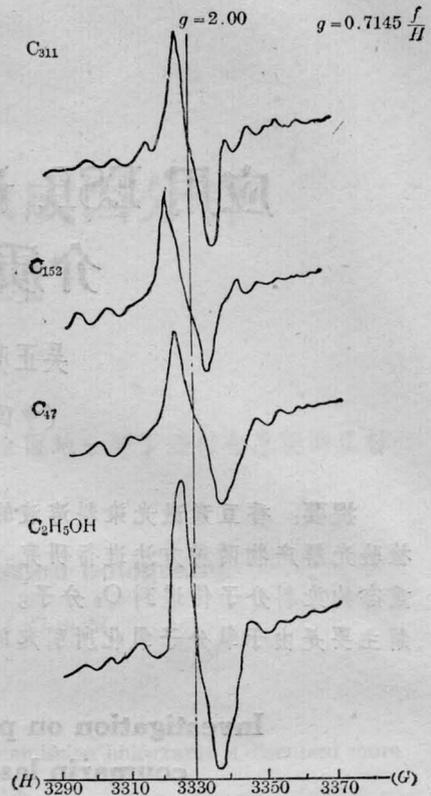


图 1 香豆素-乙醇介质自由基的 ESR 谱微分线形

己烷溶液。泵浦光源为短脉冲氙灯, 电压 10 kV, 电容 $0.2 \mu\text{f}$, 峰值电流 1000 A, 重复率 10 次/s, 光照时间为半小时。

结果和讨论

1 光解过程的 ESR 谱研究

样品管置于 77 K 杜瓦瓶中, 氙灯照射 5 次后置于顺磁共振腔中测试。实验中用 DPPH 标准自由基信号作了对照试验。香豆素-乙醇低温玻璃体置于磁场中可以清楚地观察到自由基的 ESR 谱信号, 参见谱图 1, 四张图的外形和精细结构都甚相似 (本实验仪器分辨率较低, 精细结构分辨较差)。根据

$g = K \frac{f}{H}$, 本实验条件下换算为

$$g = 0.7145 \frac{f}{H}。$$

由于自由基有一未成对的电子, 自由基分子的磁矩主要来自未成对电子的自旋磁矩。因此它的 g 因子值很接近自由电子的 g 因子值, 亦即接近于 2。本实验中测量 g 因子的有效值都近似为 2, 证明光解过程产生了自由基。对照溶剂自由基 ESR 谱, 可以确定在香豆素溶剂中产生的自由基和溶剂自由基是相同的。这种情况相应于 Yamashita 文中所说的第一类自由基。依照 Gibson 等人^[4] 在过氧化氢-乙醇体系中用低压汞灯进行光解的研究结果, 这种第一类自由基是分子中失去 α -氢原子所产生的 $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-OH}$ 自由基。这类自由基与染料分子关系不大, 不同染料溶液中产生了相同的自由基。Yamashita 认为自由基浓度增加对应于三重态寿命变短, 很可能是三重态能量转移致使乙醇分子中 C-H 键断裂, 产生自由基。

2. 光解产物的光谱分析

本实验中对光解产物作了吸收光谱、荧光光谱和红外光谱分析。吸收光谱用 SP700 测量, 结果参见图 2, 曲线(I)为未经光解的 C_{311} -乙醇溶液吸收谱; 曲线(II)为光解后的 C_{311} -乙醇溶液。可以看出光解后的溶液对应的染料特征吸收峰高下降, 并在短波处产生附加的吸收, 光解后的谱图与溶剂光解后的谱图相重合。有意思的是光解后的乙醇在相应于乙酸吸收峰处产生了附加的吸收, 表明光解后的乙醇介质中产生了少量的乙酸。实验中检测到酸度是有所增加。

荧光光谱分析结果表明光解后染料-乙醇介质的荧光峰值下降并发生红移(图 3)。

染料-乙醇介质光解产物的红外光谱分析表明, 在大量乙醇存在下醇中羟基峰和酸中羟基峰是无法分辨的。但是在 $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 出现了羰基峰, 这也是乙醇分子被氧化产生乙酸的重要证据。上列光谱分析结果表明, 乙醇染料介质经过光照以后溶剂被氧化产生了乙酸。

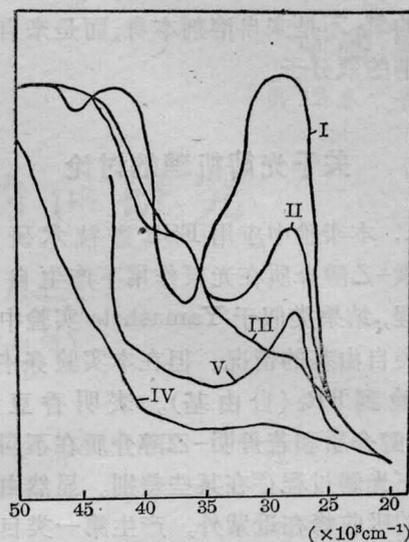


图 2 C_{311} -乙醇溶液光解前后吸收光谱的变化
I—光解前 C_{311} -乙醇溶液; II—光解后 C_{311} -乙醇溶液; III—光解后乙醇溶液; IV—光解前乙醇溶液; V—乙酸

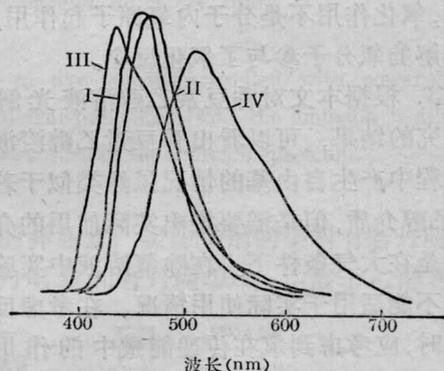


图 3 C_{311} -乙醇和 C_{311} -正己烷光解前后荧光谱中变化

I—光解前 C_{311} -乙醇; II—光解后 C_{311} -乙醇;
III—光解前 C_{311} -己烷; IV—光解后 C_{311} -己烷

为了判别这种氧化作用中氧的来源, 我们作了 C_{311} -己烷溶液对照实验。己烷是非含氧溶剂, 经过光照以后(条件同上), 己烷发生氧化, 生成己醇-2, 这可以由相应光解产物的红外光谱在 3350 cm^{-1} 出现羟基特征峰来证明。测量染料-己烷溶液光解后产物的荧光谱可以看到由于生成极性的己醇, 荧光谱中产生很大的红移($\sim 1000\text{ \AA}$)。这一对照实验的结果说明, 光解过程中所发生的氧化反

应中的氧,不是来自溶剂本身,而是来自溶剂中溶解的氧分子。

关于光解机理的讨论

1. 本实验中应用 ESR 谱技术研究了香豆素-乙醇介质在光泵作用下产生自由基的过程,结果类似于 Yamashita 实验中检验第一类自由基的情况。但在本实验条件下,未检验到 FR_2 (自由基)。表明香豆素染料-乙醇介质和若丹明-乙醇介质在不同光泵条件下光解过程存在某些差别。显然由于香豆素的吸收峰在近紫外,产生第一类自由基的情况要严重得多。

2. 香豆素-乙醇介质光解产物光谱分析表明,溶液在光解过程中发生了光解氧化反应。并且由香豆素-己烷溶液对比实验可以断定,氧化作用不是分子内氧原子起作用,而是溶解的氧分子参与了氧化反应。

3. 根据本文对香豆素乙醇溶液光解产物研究的结果,可以看出香豆素乙醇溶液光解过程中产生自由基的情况虽然类似于若丹明-乙醇介质,但是需要指出实际使用的介质环境是在大气条件下。在除氧溶液中实验的结果不能适用于实际使用情况。在考虑反应机理时,应考虑到氧在传递能量中的作用。

可以设想溶解的氧分子在光泵激发染料的三重态分子之间存在强的顺磁相互作用,高位态 T_1 态染料分子将能量传递到氧分子,起到淬灭染料分子三重态的作用^[5,6],氧分子被激发成为活泼氧,再氧化溶剂分子成为自由基。受激态的氧亦可氧化染料分子生成隐色基。应用下面示意图(图4)表示这一过程:

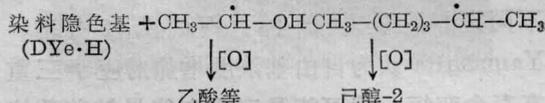
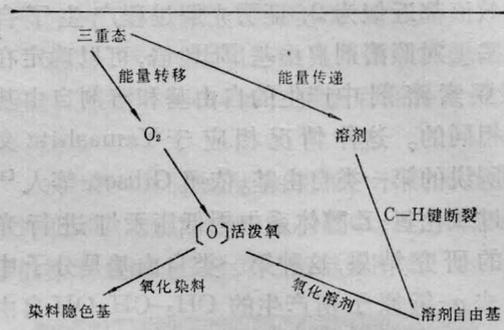
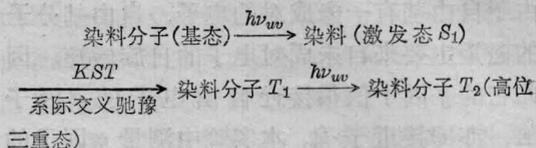


图 4

4. 基于以上结果和分析,可以获得一个有益的启示。目前广泛采用氧气饱和和染料溶液作为三重态的淬灭剂是不可取的。因为这样可能加速染料分子氧化过程和溶剂变质。为了淬灭三重态,需要寻求其它淬灭剂,如 COT 等来取代氧气,这对提高染料介质光化学稳定性是有益的。

参 考 文 献

- [1] M. Yamashita, H. Kashiwagi; *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2156.
- [2] M. Yamashita, H. Kashiwagi; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1976, **QE-12**, 90~95.
- [3] 吴正亮,叶霖;《激光》, 1981, **3**, No. 10, 4~7.
- [4] J. F. Gibson *et al.*; *J. Chem. Soc.*, 1959, 269~276.
- [5] F. P. Schäfer; "Dye Laser" *Topics in Applied Physics* (Springer Verlag N. Y. 1973) **1**, 54.
- [6] A. H. Firester, M. E. Heller; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1970, **QE-6**, 570.