

# 利用时间分辨热透镜技术研究 C<sub>60</sub> 三线态

于 勇 张振满 郑志坚 侯 健 侯惠奇

(复旦大学物理二系 上海 200433)

**提要** 利用时间分辨热透镜技术测定了 C<sub>60</sub> 的三线态量子产额 ( $\Phi_{sc}$ )、三线态寿命 ( $\tau_T$ ) 以及苯溶液中溶解氧通过猝灭 C<sub>60</sub> 三线态而生成的单线态氧的量子产额 ( $\Phi_s$ )、氧的单线态寿命 ( $\tau_0$ )。 $\Phi_{sc}$  和  $\Phi_s$  的值约为 1,  $\tau_T$  的值在 8~60  $\mu s$  范围内,  $\tau_0$  的值为 20  $\mu s$ 。

**关键词** 时间分辨热透镜技术, C<sub>60</sub>, 三线态量子产额和寿命

## 1 引 言

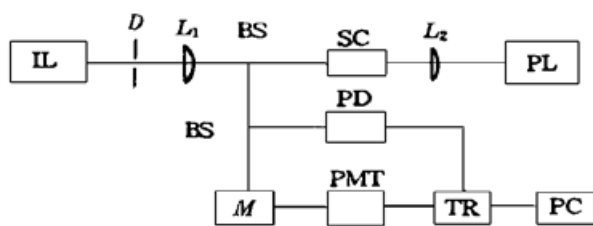
自从 Kratschmer 于 1990 年公开报道了 C<sub>60</sub> 的常规制备与分离提纯方法后, 人们对 C<sub>60</sub> 进行了一系列的研究工作: Ajie 等人记录了 C<sub>60</sub> 的紫外-可见吸收光谱<sup>[1]</sup>, Arbogast 等人测得了 C<sub>60</sub> 在波长为 400~550 nm 间的 T-T 瞬态吸收光谱<sup>[2]</sup>, Terazima 等人又把波长延续到了 820 nm<sup>[3]</sup>, 另外有关 C<sub>60</sub> 光物理性质的一些重要参数(单线态寿命、三线态寿命、量子产额等)也已通过不同的实验方法得到<sup>[2-5]</sup>, 但对 C<sub>60</sub> 的三线态寿命仍有争议。

时间分辨热透镜技术是一种新兴的分析和光谱技术<sup>[6]</sup>, 利用时间分辨的信号形状可反映物质的一些光物理性质, 如三线态寿命、三线态量子产额等。因此本文利用时间分辨热透镜技术测定了三线态氧(<sup>3</sup>O<sub>2</sub>) 在苯溶液中猝灭 C<sub>60</sub> 三线态生成单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) 的绝对量子产额 ( $\Phi_s$ ), 由此推得 C<sub>60</sub> 的三线态绝对量子产额 ( $\Phi_{sc}$ ), 同时获得了<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 的寿命 ( $\tau_0$ ) 和 C<sub>60</sub> 的本征三线态寿命 ( $\tau_T$ ), 并与 Terazima 等人<sup>[3]</sup> 的部分数据加以比较。

## 2 实 验

实验装置如图 1 所示。能量约为 1 mJ/pulse 的脉冲氮分子激光器 ( $\lambda = 337.1$  nm) 作为加热激光器, 其脉冲频率选择为 1 Hz 以避免由相邻两次脉冲而形成的热透镜信号的相互干扰。

图 1 实验装置图



IL: 辐照激光器; D: 光阑; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>: 透镜; BS: 分束器; SC: 样品盒;  
PL: 探测激光器; PD: 光电二极管; M: 单色仪; PMT: 光电倍增  
管; TR: 瞬态记录仪; PC: 计算机

Fig. 1 Experimental apparatus

IL: irradiation laser; D: diaphragm; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>: lenses; BS: beam splitter; SC:  
sample cell; PL: probe laser; PD: photodiode; M: monochromator;  
PMT: photomultiplier tube; TR: transient recorder; PC: computer

加热激光束经焦距为 15 cm 的透镜聚焦于样品管内。功率为 2 mW 的连续氦氛激光器 ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) 作为探测激光器, 探测光束与加热光束反方向进入样品池, 两光束严格共线, 在样品池处光斑大小匹配。分束片分出一部分加热激光用来触发瞬态记录仪采集热透镜信号。穿过样品管的氦氛激光束经小孔、滤色片去除杂散光后由光电倍增管(Hamatsu 公司 R955 型)收集, 探测光束在样品池与光电倍增管之间的光程约为 3 m, 信号送入瞬态记录仪(采样速率 108 次/s)由微机显示、储存并处理, 每个数据均进行 100 次平均。激光能量计(Laser Precision 公司 Rj-7200 型)置于样品池的位置测定激光功率。

在用脉冲氮分子激光作加热激光的情况下, 加热束的径向分布为非标准高斯型, 且是不均匀分布, 难以满足模式匹配的条件。在本实验中采用反向共轴法, 并使加热束的束腰经透镜  $L_1$  的调节落于样品池中, 同样获得模式匹配条件下较为满意的结果。武汉大学邓延倬等人<sup>[7]</sup>以及文献[8]的推导均得出同样结论, 即模式匹配条件并非绝对需要。在时间分辨实验中, 系统的响应时间在很大程度上受光电倍增管的响应时间和光电倍增管后所接负载电阻的影响。光电倍增管的响应时间由其本身特性所决定, 在本文中采用的是一种快响应的光电倍增管, 其本身不会对热透镜信号有影响。负载电阻是因为影响光电倍增管后按 RC 回路的 RC 常数而影响系统响应时间的, 本文得到负载电阻为 500  $\Omega$  的情况下, 系统的响应时间小于 0.1  $\mu\text{s}$ , 而一般热透镜信号的慢上升部分持续时间在几个微秒到几十个微秒之间, 故选择负载电阻为 500  $\Omega$  时的系统的响应时间可满足测量一般物质的三线态寿命而不致引入较大误差。

本实验所用的 C<sub>60</sub>为成品(武汉大学测试中心银汉公司提供), 其红外光谱与标准谱一致。分析纯苯经过如下步骤的纯化处理: 依次用浓硫酸、水、饱和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液洗涤三次后, 再用水洗数次, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥后精馏三次, 氮气取自钢瓶, 纯度为 99.99%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 空气饱和的 C<sub>60</sub>的苯溶液

空气饱和的 C<sub>60</sub>-苯体系(约  $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) 在室温下热透镜信号如图 2 (a), (b)。

图 2 明显可以分辨出快、慢两个上升过程。现在一般认为<sup>[9, 10]</sup>在时间分辨热透镜光谱信号中, 较慢的上升部分反映了  $T_1 \rightarrow S_0$  的系间窜跃(ISC)过程, 而较快的上升部分则反映了其它的无辐射转换过程。本实验得到的热透镜信号中慢上升过程反映了氧的  $S_1 \rightarrow T_0$  系间窜跃过程, 快上升过程则代表了其它的非辐射过程, 如  $S_n \rightarrow S_1$ ,  $T_n \rightarrow T_1$  等过程。以  $\Delta U_s$  表示慢过程的热量贡献,

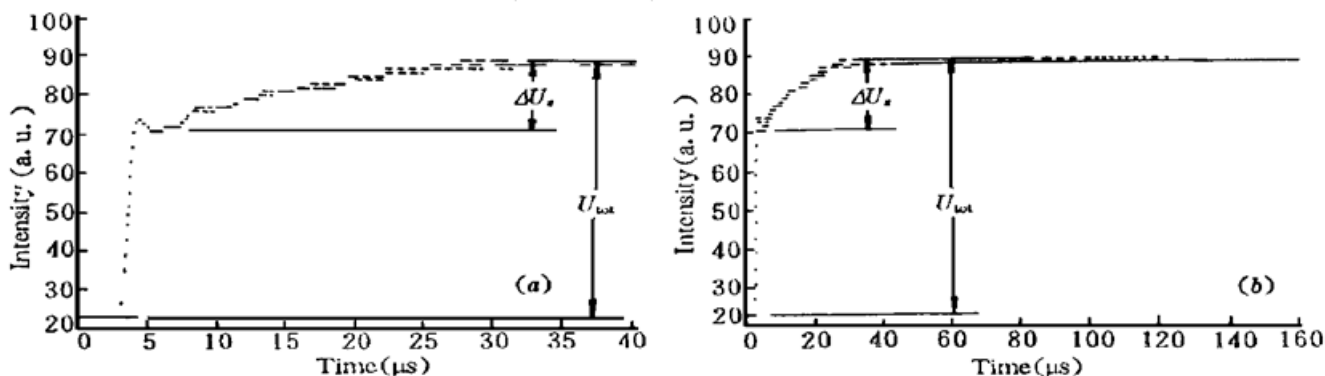


图 2 空气饱和的 C<sub>60</sub>-苯体系的热透镜谱(时间范围: (a) 0~ 40  $\mu\text{s}$ ; (b) 0~ 160  $\mu\text{s}$ )

Fig. 2 The TL spectrum of the C<sub>60</sub>-benzene system saturated by air (time range: (a) 0~ 40  $\mu\text{s}$ ; (b) 0~ 160  $\mu\text{s}$ )

$U_{\text{tot}}$  表示总的热量贡献。

空气饱和的  $C_{60}$ -苯体系存在着以下的能量转移过程:

- (1)  $C_{60}(S_0) + h\nu \rightarrow C_{60}(S_n)$  光激发过程
- (2)  $C_{60}(S_n) \rightarrow C_{60}(S_1)$  内转换过程(IC)
- (3)  $C_{60}(S_1) \rightarrow C_{60}(S_0) + h\nu_f$  荧光过程
- (4)  $C_{60}(S_1) \rightarrow C_{60}(T_1)$  系间窜跃过程(ISC)
- (5)  $C_{60}(T_1) + h\nu \rightarrow C_{60}(T_n)$   $T-T$  吸收过程
- (6)  $C_{60}(T_n) \rightarrow C_{60}(T_1)$  内转换过程(IC)
- (7)  $C_{60}(T_1) \rightarrow C_{60}(S_0)$  系间窜跃过程(ISC)
- (8)  $C_{60}(T_1) + {}^3O_2 \rightarrow C_{60}(S_0) + {}^1O_2$  猝灭过程
- (9)  ${}^1O_2 \rightarrow {}^3O_2$  系间窜跃过程(ISC)

在室温下,  $C_{60}$ 的荧光、磷光基本可忽略不计<sup>[3]</sup>, 即  $C_{60}$ 将吸收的能量几乎全部以热的形式释放, 故可不考虑步骤(3); 因为三线态氧猝灭  $C_{60}$ 三线态的速率很快, 为  $1.9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , 而且在空气饱和的溶液中,  $O_2$  的浓度可以达到和  $C_{60}$ 的浓度相当, 所以我们认为在空气饱和的情况下,  $C_{60}$ 的三线态几乎完全被三线态氧所猝灭而不发生  $C_{60}$ 自身的三线态  $T_1$  到基态  $S_0$  的非辐射跃迁, 故可以不考虑步骤(7); 步骤(4) 虽是自旋禁阻, 但是由于  $C_{60}$ 的第一激发单线态  $S_1$  与三线态  $T_1$  的能量差  $\Delta E_{S_1-T_1}$  相差很小, 仅为  $37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[2]</sup>, 自旋耦合作用强, 转换几率

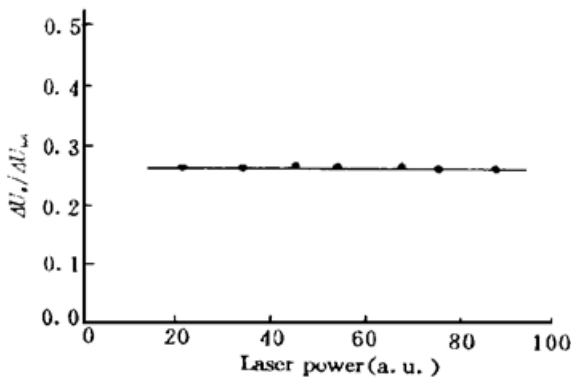


图 3  $\Delta U_s/U_{\text{tot}}$  与激光功率的关系

Fig. 3 The relationship between  $\Delta U_s/U_{\text{tot}}$  and laser power

大, 速率快, 因此步骤(4) 的热量贡献主要表现在热透镜信号图的快上升部分中; 在空气饱和的情况下,  $C_{60}$ 的  $T-T$  吸收可以忽略, 即可以不考虑步骤(5) 和(6), 因为由于氧的猝灭将使  $C_{60}$ 的三线态寿命大大缩短。本文在  $337.1 \text{ nm}$  波长处通过石英衰减片并调节光阑孔径来改变激发光光强, 并用激光能量计测定激光功率, 测得不同光强处的  $\Delta U_s$  与  $U_{\text{tot}}$ , 以  $\Delta U_s/U_{\text{tot}}$  对激光功率作图(图 3) 得到一平行于横轴的直线, 说明  $\Delta U_s/U_{\text{tot}}$  不随激发光光强改变而改变, 所以可以认为在空气饱和的  $C_{60}$ -苯体系中, 没有显著的  $T-T$  吸收或多光子吸收的发生。综上所述, 热透镜信号中慢上升部分只可能来源于步骤(9), 可以用单指数曲线拟合,

而快过程部分则主要来源于步骤(2), (4), (8)。

根据能量守恒原理推出苯溶液中的溶解氧通过猝灭  $C_{60}$ 三线态而生成的单线态氧的量子产额 ( $\Phi_{\Delta}$ )

$$\Phi_{\Delta} = \frac{\Delta U_s}{U_{\text{tot}}} \times \frac{N h \nu_e}{E_{\Delta}}$$

式中,  $N h \nu_e$  为激发光能量, 在  $\lambda = 337.1 \text{ nm}$  时为  $355.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\Delta}$  为  ${}^1O_2$  的能量, 由文献[9]知其值为  $94.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 实验测得  $\Delta U_s/U_{\text{tot}} = 0.27 \pm 0.02$ , 得到  $\Phi_{\Delta} = 1.02 \pm 0.08$ 。实验结果说明  $C_{60}$ 的  $S_1-T_1$  体系间转换效率很高, 而  $O_2$  极易猝灭  $C_{60}$ 三线态。

由于 C<sub>60</sub>的  $\Delta E_{S_1-T_1}$  很小(约为  $37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 远小于  $^1\text{O}_2$  与  $^3\text{O}_2$  的能量差(约为  $94.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>, 故  $^3\text{O}_2$  猝灭的是 C<sub>60</sub>的三线态而不可能是单线态, 即 C<sub>60</sub>的三线态量子产额  $\phi_{\text{sc}}$  应大于或等于  $\phi_{\text{f}}$ , 所以由  $\phi_{\text{f}}$  的数据可合理地推出 C<sub>60</sub>的  $\phi_{\text{sc}}$  为 1, 这也说明了 C<sub>60</sub>在本实验体系中的能量传递过程为(1) — (2) — (4) — (8) — (9)。

图 2 中慢过程代表了  $^1\text{O}_2$ — $^3\text{O}_2$  的非辐射过程, 以单指数曲线拟合信号的这一过程得到  $^1\text{O}_2$  的寿命 ( $\tau_0$ ), 其值为  $20 \pm 2 \mu\text{s}$ 。

### 3.2 除氧的 C<sub>60</sub>的苯溶液

以氮气鼓泡除氧至少约半个小时, 室温下测得的热透镜信号如图 4 (a), (b)。

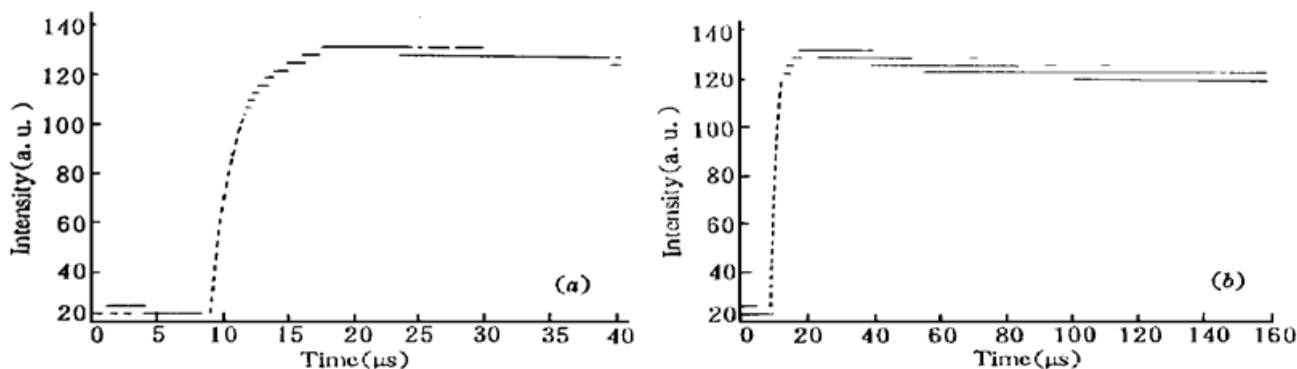


图 4 无氧时 C<sub>60</sub>-苯体系的热透镜谱(时间范围: (a) 0~ 40  $\mu\text{s}$ ; (b) 0~ 160  $\mu\text{s}$ )

Fig. 4 The TL spectrum of the C<sub>60</sub>-benzene system without oxygen (time range: (a) 0~ 40  $\mu\text{s}$ ; (b) 0~ 160  $\mu\text{s}$ )

除氧的 C<sub>60</sub>-苯溶液中(约  $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) 的能量转移过程如下:

- (1)  $\text{C}_{60}(\text{S}_0) + h\nu \rightarrow \text{C}_{60}(\text{S}_n)$  光激发过程
- (2)  $\text{C}_{60}(\text{S}_n) \rightarrow \text{C}_{60}(\text{S}_1)$  内转换过程(IC)
- (3)  $\text{C}_{60}(\text{S}_1) \rightarrow \text{C}_{60}(\text{S}_0) + h\nu$  荧光过程
- (4)  $\text{C}_{60}(\text{T}_1) + h\nu \rightarrow \text{C}_{60}(\text{T}_n)$   $T$ - $T$  吸收过程
- (5)  $\text{C}_{60}(\text{T}_n) \rightarrow \text{C}_{60}(\text{T}_1)$  内转换过程(IC)
- (6)  $\text{C}_{60}(\text{S}_1) \rightarrow \text{C}_{60}(\text{T}_1)$  系间窜跃过程(ISC)

同理推出 C<sub>60</sub>的三线态量子产额 ( $\phi_{\text{sc}}$ )

$$\phi_{\text{sc}} = \frac{\Delta U_s}{U_{\text{tot}}} \times \frac{N h \nu_e}{E_T}$$

$E_T$  为 C<sub>60</sub>第一激发三线态的能量, 由文献[2]得其为  $157.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当研究体系处于无氧状态时, 由于 C<sub>60</sub>具有较长的三线态寿命, 这时发生对探测光(632.8 nm)的  $T$ - $T$  吸收, 已有文献曾证实了这一过程的存在<sup>[3]</sup>。C<sub>60</sub>三线态的  $T$ - $T$  吸收导致以下两个结果: 一是额外吸收的这部分能量以  $\text{S}_n$  或  $\text{T}_n$  的振动弛豫过程释放, 速率极快, 在信号图上表现为快过程部分幅度增加; 二是 He-Ne 探测光束中心光强被吸收而减弱, 导致热透镜信号图形中呈下降趋势的慢过程部分出现, 并使慢上升过程部分失真, 引起快慢两过程的转折点不明显, 由此  $\Delta U_s$  和  $U_{\text{tot}}$  的值都较难精确得到, 故在氮气除氧条件下无法直接得到 C<sub>60</sub>的  $\phi_{\text{sc}}$  值, 只能由溶解氧通过猝灭 C<sub>60</sub>三线态间接求得  $\phi_{\text{sc}}$  为 1。本实验中除氧条件下的 C<sub>60</sub>-苯体系的热透镜信号图形与文献[3]用同样实验方法得到的信号形状有差异, 文献[3]得到的除氧状态下热透镜信号图形中呈下降趋势的慢过程部分解释为 C<sub>60</sub>对氦氖激光的  $T$ - $T$  吸收。本文认为 C<sub>60</sub>三线态存在  $T$ - $T$  吸收而导致 He-

Ne 探测光束中心光强被吸收而减弱会导致热透镜信号图形中呈下降趋势的慢过程部分出现, 但  $T_1-S_0$  的无辐射跃迁引起的热量释放在热透镜信号图中最终仍将表现为慢上升的部分, 而不太可能是文献[3]所示的完全呈现下降趋势的信号形状, 而应该是热透镜效应与  $T-T$  吸收共同作用的结果。

与文献[3]未给出  $C_{60}$  三线态本征寿命的数值不同, 本文认为, 在图 4 中, 慢上升和呈慢下降趋势的过程都与  $C_{60}$  三线态有关, 所以这两个过程都体现了  $C_{60}$  三线态寿命, 而慢上升和慢下降趋势过程的时间分别为  $8 \mu\text{s}$  和  $60 \mu\text{s}$ , 从中只能得到  $C_{60}$  本征寿命为  $8\sim 60 \mu\text{s}$  范围内。

对于图 4 的理论分析与图谱解析较为复杂, 我们正在进行研究。

室温下  $C_{60}$  的荧光和磷光较弱, 利用光热技术测这类物质的光物理性质显得简便而有效, 但存在  $C_{60}$  三线态  $T-T$  吸收会使热透镜信号变得很复杂。不过时间分辨热透镜技术测量物质的  $\Phi_{sc}$  值仍具有以下优点: 不需要其他参比样品; 信号对热灵敏, 因而适用于稀溶液; 由于是热测量, 避免了分子激发态光学性质限制; 分辨率优越于光声光谱等其他一些热检测方法。

### 参 考 文 献

- 1 H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz *et al.*. Characterization of the soluble all-carbon molecules  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(21): 8632~ 8633
- 2 J. W. Arbogast, A. P. Darmaryan, C. S. Foote *et al.*. Photophysical properties of  $C_{60}$ . *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(1): 11~ 12
- 3 M. Terazima, N. Hirota, H. Shinohara *et al.*. Photothermal investigation of the triplet state of  $C_{60}$ . *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(23): 9080~ 9085
- 4 M. R. Wasielewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke *et al.*. Triplet state of fullereaces  $C_{60}$  and  $C_{70}$ : electron paramagnette resonance spectra, photophysics and electron structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**(7): 2774~ 2776
- 5 H. Q. Hou, C. Luo, Z. X. Liu *et al.*. Generation of the  $C_{60}$  radical cation via electron transfer reaction: a pulse radiolysis study. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **203**(5): 555~ 559
- 6 朱贵云, 杨景和. 激光光谱分析法, 第二版. 北京: 科学出版社, 1989, 165~ 169
- 7 邓延倬, 曾云鸷. 脉冲热透镜光谱分析方法的研究. 应用激光, 1984, **4**(2): 73~ 75
- 8 K. Mlyalshl, T. Imasaka, N. Ishlbashl. Thermal lens spectrophotometry based on image detection of a probe laser beam. *Anal. Chem.*, 1982, **54**(12): 2039~ 2044
- 9 G. Rossbroich, N. A. Garcia, C. E. Braslavsky. Thermal-lensing measurement of singlet molecular oxygen: quantum yields of formation and lifetime. *J. Photochem.*, 1985, **31**(1): 37~ 47
- 10 K. Fuke, M. Veda, M. Itoch. Thermal lensing study of singlet oxygen reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**(5): 1091~ 1096

## The Study of the Triplet State of $C_{60}$ by a Time-resolved Thermal Lensing Technique

Yu Yong Zhang Zhenman Zheng Zhijian Hou Jian Hou Huiqi  
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The quantum yield of triplet formation ( $\Phi_{sc}$ ) and the triplet lifetime ( $\tau_T$ ) of  $C_{60}$ , as well as the quantum yield of singlet oxygen formation ( $\Phi_S$ ) by the quenching of the triplet state of  $C_{60}$  and the singlet lifetime ( $\tau_0$ ) of oxygen are measured by a time-resolved thermal lensing technique. Both  $\Phi_{sc}$  and  $\Phi_S$  are nearly unity and the lifetimes of both the triplet  $C_{60}$  and the singlet oxygen are in the range of  $8\sim 60 \mu\text{s}$  and  $20 \mu\text{s}$  respectively.

**Key words** time-resolved thermal lensing technique,  $C_{60}$ , quantum yield and lifetime of triplet