

光泵香豆素染料介质光解机理的研究

吴正亮 舒菊坪 刘获蔚*
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文报导 C₃₁₁/乙醇溶液光解机理的研究。在光解前后,对香豆素 C₃₁₁ 激光染料介质进行了吸收、荧光、红外和核磁共振谱的测定,实验结果表明在 Nd:YAG 三次谐波 355 nm 和脉冲氙灯泵浦条件下,溶剂光解产物主要为乙酸。据此提出下列激光诱导光化学反应机理:在 UV 激光或脉冲氙灯泵浦条件下,溶剂中的氧由于高位三重态 T₂ 染料分子的能量转移而被激发,并氧化香豆素分子生成隐色基。

一、引 言

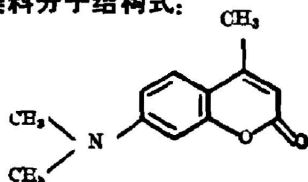
近年来染料激光已经成为光谱学,光化学和激光分离同位素的重要工具。自 1966 年 Sorokin 和 Lankard^[1] 从有机分子中第一次成功地获得受激发射以来, Schäfer, Spaeth 和 Bartfeld 等人相继发表了染料激光的研究成果^[2,3]。至今已经发现和合成了许多种类的激光染料。染料激光所产生的连续可调输出范围覆盖了 330 nm~1.3 μm^[4,5],线宽达 5×10^{-3} nm,锁模脉冲宽度低至 0.1 ps 左右。染料激光连续脉冲运转亦已实现。尽管染料激光已经取得如此巨大的成就,但是染料介质的光分解问题,仍然严重地限制它的使用寿命。

染料介质的稳定性已经引起一些研究者的注意,他们从各种不同的角度对染料的使用寿命作了研究^[6], J. Weber 对热致光漂白作用进行了研究,测定了温度对透过率的影响^[7]。V. A. Mostounikov 等发表了若丹明类染料溶液在氙灯泵浦下光解的某些结果^[8]。Yamashita 应用 ESR 技术研究了除氧溶剂中若丹明类染料光解的机理,得出一些很有意义的结果^[9]。

本文对香豆素染料激光介质在非除氧条件下光解产物进行了一系列测试,认为光解氧化作用是通常使用条件下香豆素介质光分解的主要原因。

二、实验和结果分析

1. 合成激光染料 C₃₁₁^[10], 染料分子结构式:



收稿日期: 1982年3月2日

* 长春光学精密机械学院毕业生。

熔点为 $143\sim 144^{\circ}\text{C}$ ，呈淡绿色片状结晶。

2. C_{311} 光分解实验

C_{311} 的吸收极值在 365 nm ，用 Nd:YAG 三次谐波和直管脉冲氙灯进行泵浦实验。将 C_{311} 溶于普通无水乙醇 (A. R 级，上海试剂一厂出品，未经除氧)，配成浓度为 $5\times 10^{-4}\text{ M}$ 的溶液。泵浦光为 Nd:YAG 三次谐波，输出功率约 80 mJ ，脉宽为 $5\sim 6\text{ ns}$ ，重复率为 5 rps 。染料盒体积约 2 ml ，非流动型。脉冲氙灯泵浦也采用非流动型结构，置于 $\phi 6\text{ mm}$ 石英管内，与直管氙灯平行排列，并置于圆形聚光筒内。氙灯泵浦参数如下：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 rps 。

未经光解的 C_{311} /乙醇和 C_{311} /己烷溶液，无色透明，有蓝色荧光。经光解后 C_{311} /乙醇溶液呈淡黄色，荧光减弱。氙灯泵浦 0.5 小时以后，颜色更黄一些，pH 值从 6 下降到 5 。 C_{311} /己烷经光解后有较重的臭味，溶液呈淡黄色，pH 值变化不显著。

吸收光谱：吸收谱用 SP700 进行测量，测量结果示于图 1，图中曲线 1 是未经光解样品的吸收谱。2 是光解后样品的吸收谱，曲线 3, 4, 5 分别为乙酸、乙醇的光解产物及光解前的乙醇的吸收谱，可以看到，光解后 C_{311} /乙醇溶液的吸收峰加宽，并产生了附加的吸收。但相应于 C_{311} 的特征吸收峰位置峰值显著下降，面积变小，反映 C_{311} 分子在光泵作用下的损耗。

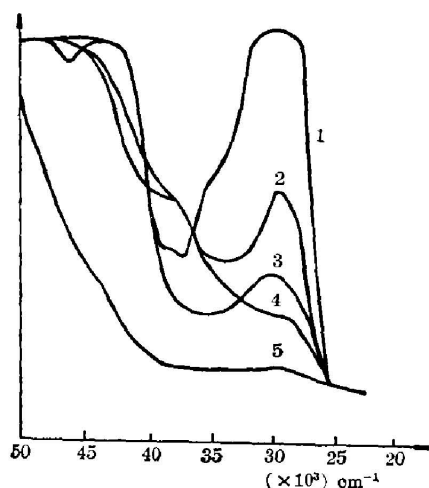


图 1 C_{311} /乙醇光解前、后的吸收谱

Fig. 1 Absorption spectrum in C_{311} -ethanol before and after UV irradiation

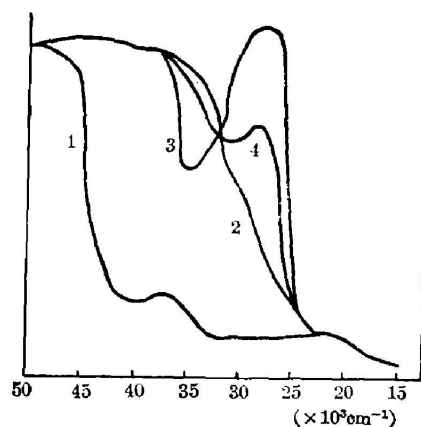


图 2 C_{311} /己烷光解前、后吸收谱的变化

Fig. 2 Absorption spectrum in C_{311} -*n*-hexane before and after UV irradiation

C_{311} /己烷溶液的测量结果示于图 2，图中曲线 1, 2, 3, 4 分别表示 *n*-正己烷溶剂，光解后的正己烷，未经光解的 C_{311} /己烷，光解后的 C_{311} /己烷的吸收谱。测量结果与图 1 相似，在紫外部分产生附加的吸收， C_{311} 分子特征吸收峰下降，浓度降低。

荧光光谱：测量结果见图 3, 4，图中曲线 1, 2 分别表示光解前、后的荧光谱（应用日立荧光计进行测试）。 C_{311} /乙醇溶液在光泵作用前后，从荧光光谱中可以看到光解后的溶液荧光峰值下降，并发生红移。 C_{311} /己烷溶液，光解前后溶液的荧光光谱图变化很大，荧光峰

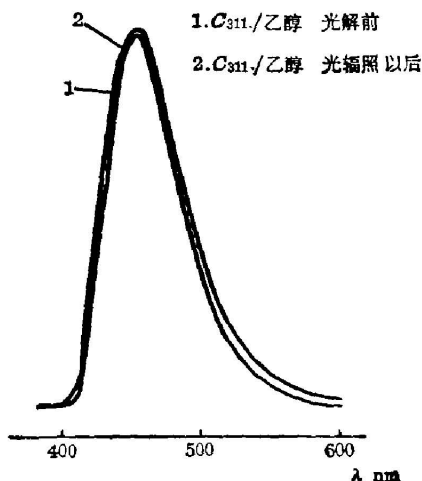
图3 C_{311} /乙醇光解前、后的荧光谱

Fig. 3 Fluorescence spectrum in C_{311} -ethanol before and after UV irradiation

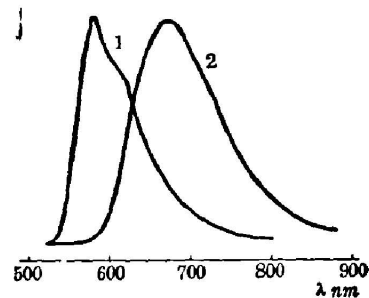
图4 C_{311} /己烷光解前、后荧光谱

Fig. 4 Fluorescence spectrum in C_{311} -*n*-hexane before and after UV irradiation

值下降,并发生很大的红移,峰值移位大于100 nm,这表明溶液的极性有了很大的变化。

为了研究染料介质的光解机理,对溶剂进行了对照实验,并对溶剂中光解产物,测定其吸收光谱。光解后的乙醇在357 nm处产生了一个新的吸收峰,其位置与乙酸相应(参见图1中曲线3)。为了进一步检验乙醇光解产物,对光解后乙醇作红外和核磁共振谱分析。

红外光谱分析:参见图5,比较光解后乙醇以及乙酸的红外谱图可以看出,由于酸类强氢键的存在,使OH伸缩振动变形。羟基吸收出现在 $3560\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 。光解后的乙醇红外谱中,OH伸缩振动表现为相对于乙醇谱图略有红移,由于乙醇和乙酸基为相似,OH的振动有所重叠,不够明显。但在 1700 cm^{-1} 附近出现了饱和脂肪酸中 $C=O$ 的特征振动(参见图中标志处),这表明光解乙醇的确产生了乙酸。

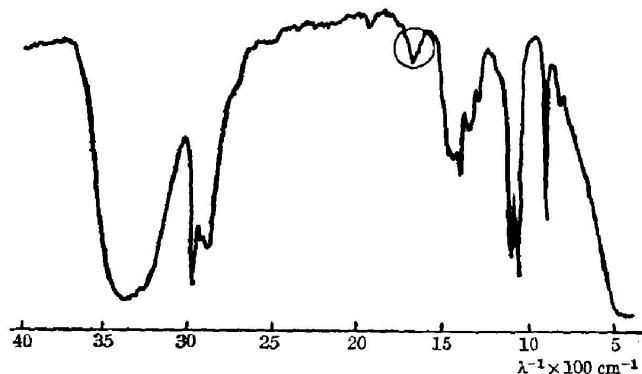
图5 光解 C_{311} /乙醇的红外吸收谱

Fig. 5 Infrared spectrum in C_{311} -ethanol after UV irradiation

核磁共振谱分析:乙醇的氢质子核磁共振谱如图6所示,图中信号L对应于羟基上质子,N对应于次甲基 $-\text{CH}_2-$ 质子信号。由于乙醇是一级醇,羟基上质子和 α 碳原子上氢质子相耦合,分裂成三重线。光解后的乙醇,由于产生了微量的酸,受到酸质子催化的影响。质子交换速率加快,三重线变成一个单一的锐线。次甲基信号的多重线结构峰值下降,复线结构有所兼并的倾向。参见图6核磁共振谱的结果进一步验证了红外谱分析的结果。

己烷光解产物分析:选用己烷这一溶剂作光解试验,主要因为该溶剂分子不含氧,可用

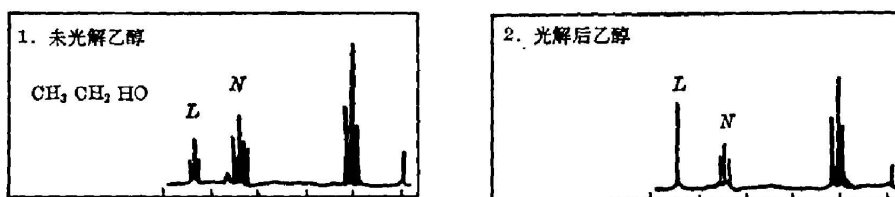


图 6 光解前、后乙醇的核磁共振谱

Fig. 6 Changes in the NMR spectrum in C_{311} -ethanol before and after irradiation

作对照试验。

C_{311} /己烷光解后在荧光谱上出现很大的红移。这反映溶剂中的极性发生变化。光解产物的红外光谱参见图 7。对比标准谱图,可以看出,光解后 C_{311} /己烷介质中,在 3350 cm^{-1} 出现一个新的吸收峰,这是 OH^{-1} 的特征峰,对照标准谱图可以看出这是己醇-2 的红外谱图。经过光解氧化以后,己烷氧化生成己醇,氧化位置发生在 α -碳原子上。显然这是大气中氧参与光解氧化过程的结果。由此也解释了 C_{311} /己烷荧光谱红移的原因,因为己烷是非极性的,而己醇是强极性的,所以荧光峰发生了红移。

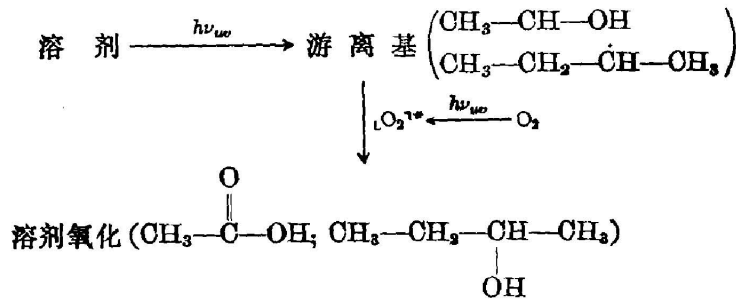
图 7 C_{311} /己烷光解后的红外吸收谱Fig. 7 Infrared spectrum in C_{311} -*n*-hexane after UV irradiation

上面已对 C_{311} 的光解产物作了分析,对于染料 C_{311} 光解过程中的变化,只做了薄板层析分析,以石油醚和丙酮(3:1)混合溶剂展开,得到两个斑点:一个是荧光的,另一个是非荧光的,前者很可能是未光解 C_{311} 之残余,而非荧光的产物其结构尚不能确定。

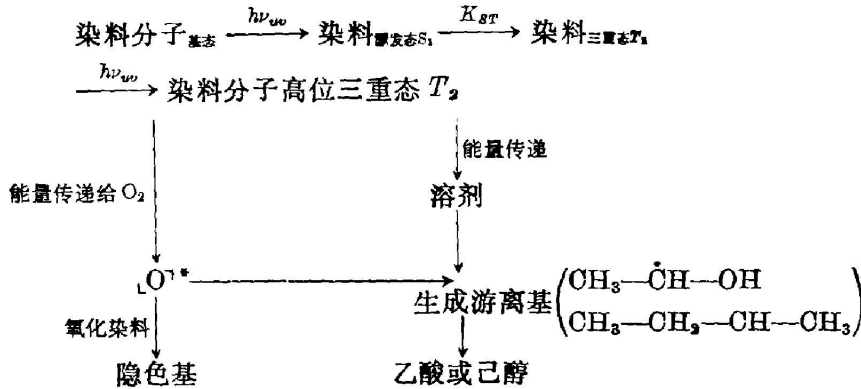
三、结 论

根据上述实验结果对 C_{311} 介质在光泵作用下可能发生的过程进行一些讨论。

Yamashita 根据 ESR 谱的研究结果指出,在溶剂除氧的条件下,紫外光泵作用下的光解过程是通过染料将能量传递给溶剂,产生溶剂自由基,该自由基和染料反应产生隐色基。本文在溶剂未除氧条件下,所作的实验比较符合实际使用条件,溶剂的光解产物已被测量,乙醇氧化为乙酸,己烷氧化为乙醇-2,其浓度甚至达到宏观可检测的范围,溶剂的破坏可以由染料的能量传递引起,亦可在光泵作用下在纯溶剂中发生,基于前面的实验结果^[9],我们对其提出的机理作如下补充:



染料分子光致氧化:



本文提出的机理基本点是(1)光解可以在溶剂中单独进行,发生光致氧化作用,生成乙酸(在己烷情况下生成乙醇)。(2)由于氧是非常有效的三重态猝灭剂,受激态的染料和氧之间的能量交换是很容易的。这样氧变为高受激态的活泼氧,并和溶剂自由基反应生成氧化产物;和染料作用生成隐色基。

另外还需指出,乙醇是目前使用很广泛的溶剂,但是它很容易氧化变质。故发展水溶性染料,使用水作为溶剂亦是很有意义的。自从发现氧可以猝灭三重态以来,染料介质中常常通入氧气以饱和染料溶液而提高效率。显然这样提供了光解氧化的条件,因此需要采用新型猝灭剂以代替氧,这样对于提高染料介质光化学稳定性是有利的。

本文中有关光解实验得到汤星里、王福贵等同志大力协助,光解产物分析得到有机所有关同志的协助,特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. P. Sorokin, J. B. Lankard; *IBM. J. Res. Dev.*, 1966, **10**, No. 2 (Feb), 162.
- [2] F. P. Schäfer, W. Schmid *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1966, **9**, No. 8 (Oct), 306.
- [3] M. L. Spaeth, D. P. Bortfeld; *Appl. Phys. Lett.*, 1966, **9**, No. 5 (Sep), 179.
- [4] C. Rulliere, J. Jousot-Dubien; *Opt. Commun.*, 1978, **24**, No. 1 (Jan), 38.
- [5] K. Kato; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**, No. 6 (Sep), 509.
- [6] A. N. Fleeteher; *Appl. Phys.*, 1977, **14**, No. 3 (Nov), 295.
- [7] J. Weber; *Phys. Lett.*, 1976, **57**, No. 5 (Jul), 465.
- [8] V. A. Mostovnikov; *Sov. J. Quantum. Electron.*, 1976, **6**, No. 9 (Sep), 1126.
- [9] Mikio Yamashita; *IEEE J. Q. E.*, 1976, **12**, No. 2 (Feb), 90.
- [10] 吴正亮,叶霖;《激光》,1981, **8**, No. 10, 4.

Photo-dissociation mechanisms in lasing dyes: A laser and flashlamp excitation study

WU ZHENGLIANG SHU JUPING AND LIU DIWEI

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

(Received 2 March 1982)

Abstract

In this paper an investigation on photo-dissociation mechanism of ethanol solutions of coumarin C₃₂₁ is presented. The experiments on the-dissociation have been performed by detecting the changes in the absorption, fluorescence, infrared and NMR spectra of dye laser medium before and after the photogradation.

It is shown that the photo-dissociation products of ethanol under UV and flash-lamp irradiations are acids. As a result, the following UV laser induced photochemical reaction mechanism is proposed: In UV laser or flash-pumped dye laser, O₂ insolvent molecules due to the energy transfer of a dye molecule at a higher excited triplet state T₂, are excited resulting in a leuco compound of dye by oxidation.



第二届全国激光基本问题讨论会

光学学会于1982年10月25日到30日,在我国上海市嘉定县召开第二届全国激光基本问题讨论会。这次讨论会是中国光学学会激光专业委员会委托上海光机所和复旦大学共同组织的。参加筹备会议的单位有:上海光机所、安徽光机所、物理所、中国科技大学、复旦大学和北京大学。出席会议的94名代表,来自全国18个省市53个单位。其中有长期从事激光科学研究的研究人员,有对激光课程、特别是非线性光学的教学,具有丰富知识和经验的教授、学者。有34人次作了中心发言,并分三个组进行了16场次的讨论。此外对上届讨论会留下的问题及非线性光学教材问题进行了一次座谈。

光学学会常务理事、激光专业委员会主任邓锡铭教授主持了会议的开幕式。这次讨论会的主题是非线性光学。参照第一届会议的做法,仍然是以选择高等院校、研究系统目前所共同关心的基本问题,进行探讨和加深理解,通过讨论和交流,以期对国内激光教学和研究有所促进和提高。

这次讨论会的中心议题六个:

1. 非线性光学中若干基本概念

给非线性光学下一个定义,既能概括各种非线性现象,又能包括个别比较特殊的现象,而又无矛盾或例外的情况,认为是不容易的,可能需要建立一种新的物理模型来解释。目前仍沿用Bloembergen的说法,以感生极化 $P^{(n)} = \sum_n \chi^{(n)} E^n$ 模型描述。

强光光学与非线性光学之间的区别,有两种意见,一种认为前者更广泛,可以包括后者,相互之间是子集关系。另一种认为两者不能互包,但交叉重叠部分较大,相互间是交集关系,各自强调的方面不同而已。

(下转第125页)