

对联三苯蒸气荧光特性的研究

张 富 根

(上海市激光技术研究所)

提 要

本文系统地研究了对联三苯蒸气的荧光特性,测量了其吸收光谱、荧光光谱和荧光量子效率及其对温度、浓度,特别是激励波长的依赖关系,纠正了文献[2]报道的克分子消光系数值。

本文提出了“脱笼子-内旋转效应”,借此能较合理地解释以对联三苯为代表的有机闪烁体蒸气的反常荧光特性。

鉴于荧光量子效率对激励波长的强烈依赖关系,本文使用了氟化氘准分子激光在氢气中受喇曼散射的第一级斯托克斯线和在甲烷中的第二级斯托克斯线泵浦对联三苯蒸气,但未能观察到激光输出。

一、引 言

当前激光染料研究中的一个方向是输出波长不断向紫外短波区伸展。至今已用 2, 2'-二甲基对联三苯在液氮温度下取得了波长短至 308.5 nm 的激光输出^[1]。

由于溶剂作用,染料溶液的吸收光谱和荧光光谱的极大值相对于蒸气光谱的极大值呈现一个相对位移。已经知道对联三苯蒸气的吸收光谱和荧光光谱的极大值相对于溶液光谱的极大值有一个向短波方向的位移^[2],因此有可能利用对联三苯蒸气作为激光介质,把目前染料激光输出的短波限向前推进一步。

众所周知,有机闪烁体的许多成员在溶液中是很好的激光染料,但是至今只有它们中的极少数能在蒸气相运转^[2,3]。鉴于对联三苯是其中很有代表性的一员,所以系统地研究它的荧光特性将有助于弄清楚这类染料“反常”行为的机理。

二、实验装置和结果

1. 化合物及取样 “荧光级”对联三苯(Eastman)在真空中升华,用液氮冷凝收集。为了保证痕量样品称量的精度,以溶液形式取样。用新启封的“光谱纯”环己烷(EGA)作溶剂配制成浓度为 $1.34 \times 10^{-4} M$ 的对联三苯溶液。吸取一定量的样品溶液加入容器,然后在室温和真空下赶走溶剂。为了估计该称量过程所引起的样品损耗,我们测量了原溶液和经称量后的样品重新配制的溶液的消光值,结果表明相对误差小于 5%。新启封的“光谱纯”庚烷(EGA)用作缓冲气体。

2. 吸收光谱和荧光光谱 图 1 为用作测量吸收光谱的样品吸收池。两端为真空室,长度各为 2 cm,用以防止中间样品室热量的散失,从而引起被测样品在石英窗口上的凝结。样

品室的长度为5cm。在吸收池圆柱壁上用电热丝加热,并用石棉层保温。测量用的样品蒸气压为0.3 Torr。样品加入后样品室被抽真空至 1×10^{-5} Torr,然后加热吸收池至 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 。测量是在Perkin-Elmer自动记录分光光度计——Hitachi 340上进行的,分辨率为1 nm。

图2表示测量荧光的装置。图2中1为200 W高压汞灯;2是Beckmann GM1139光栅单色仪;3是调制器;4是光电二极管;5是灯珠;6是石英分光板;7是电炉;8是荧光池;9是石英窗口;10是Valvo光电管;11是Keil thleg能量计;12是0.5米双光栅单色仪;13是EMI9659 QB光电倍增管;14是Princeton Appl. reaserch 401锁相放大器;15是记录仪;16是同步驱动器;17,18,19是石英透镜。选取发射单色仪的线宽为1 nm。激励光束经200 Hz转盘调制后用焦距为20 cm的石英透镜聚焦,并以与接收方向成 30° 的入射角激励样品,样品温度为 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 。石英荧光样品池的直径为1.5 cm,长度为2 cm。测量荧光所用的样品蒸气压为0.03 Torr,这样低的压力足以保证被测分子处于“孤立”状态,避免在它的受激电子态 s_1 的寿命期间内与其它分子碰撞而引起干扰。样品加入后需抽真空至 1×10^{-5} Torr。荧光用焦距为10 cm,直径为4 cm的石英透镜收集。选取接收单色仪的分辨率为0.2 nm。被记录的荧光光谱需经接收单色仪和光电倍增管的波长相应因子的校正。

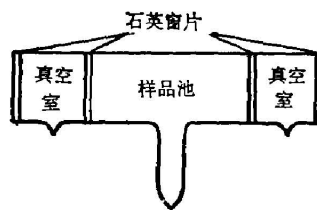


图1 蒸气样品吸收池
Fig. 1 Vapour sample absorption cell

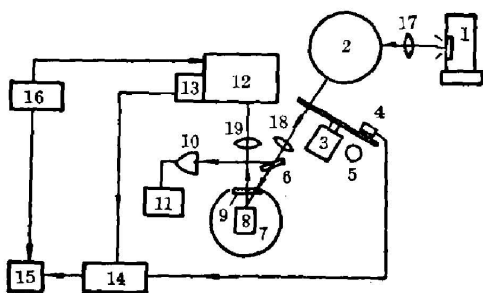


图2 荧光测量装置

Fig. 2 The fluorescence measurement set-up

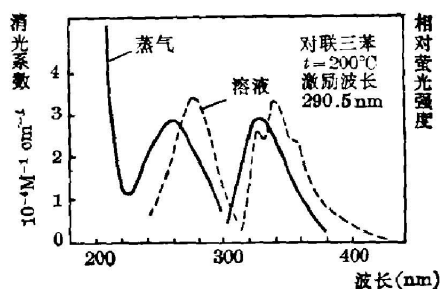


图3

图3同时显示了对联三苯蒸气和溶液的吸收光谱和荧光光谱。溶液用环己烷作溶剂(取自文献[5]),由图可见,蒸气光谱相对于溶液光谱有一个向短波方向的位移,其值约为 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,极大克分子消光系数比溶液的约减少15%。与溶液光谱不同,蒸气荧光光谱不显示振动结构。

3. 荧光量子效率及其它 用浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 并经氮气赶氧后的葱的乙醇溶液作为相对标准,其量子效率为0.30^[5]。当与蒸气样品比较时,需经过溶液-空气的界面校正。

A. 荧光量子效率对激励波长的依赖关系: 对联三苯的蒸气压为0.03 Torr,温度为 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 。图4所示的荧光量子效率已经过汞灯发射光谱强度的波长分布因子、发射单色仪的波长相应因子和对联三苯蒸气在不同波长上的吸收系统因子的校正。由图可见,在对联三苯蒸气的 $s_1 \leftarrow s_0$ 跃迁吸收带内,随着激励波长的增长,荧光量子效率呈指数地上升。

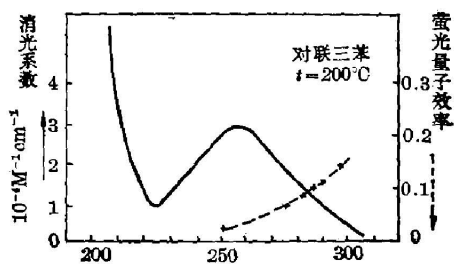


图 4

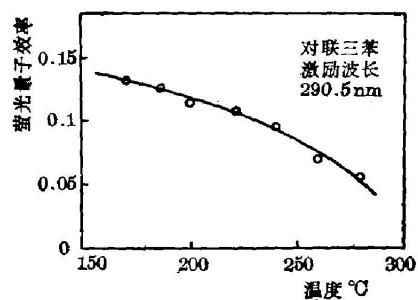


图 5

B. 荧光量子效率对样品温度的依赖关系: 激励波长为 290.5 nm, 对联三苯的气压为 0.03 Torr。由图 5 可见, 随着温度的上升, 对联三苯的荧光量子效率逐渐下降。

C. 荧光量子效率^[15]对联三苯气压的依赖关系: 激励波长为 290.5 nm, 温度为 $200 \pm 1^\circ\text{C}$ 。在该温度下对联三苯的饱和蒸气压为 4 Torr^[2, 4]。图 6 清楚地显示了浓度淬灭效应。

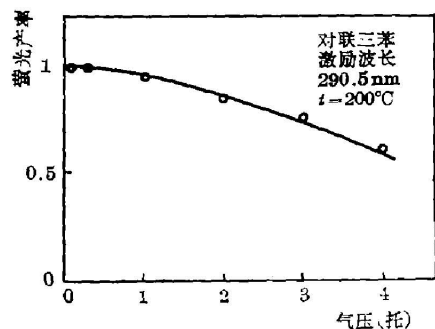


图 6

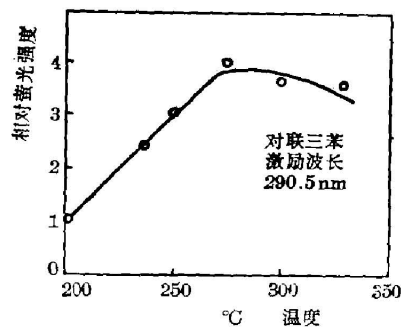


图 7

D. 在对联三苯蒸气压饱和条件下相对荧光强度对样品温度的依赖关系: 激励波长为 290.5 nm。图 7 表明随着温度的增加, 相对荧光强度起初呈线性地上升, 在 280°C 附近达极大值后逐渐下降。虽然随着温度的上升, 对联三苯的饱和蒸气压呈指数地上升^[4], 但由于温度和浓度淬灭效应, 对联三苯的荧光量子效率起先慢于指数速率, 在曲线极大值处等于指数速率, 最后是快于指数速率的下降。图 7 的结果实际上是图 5 所示的温度淬灭和图 6 所示的浓度淬灭的综合效应。

4. 激光试验 上述测得的对联三苯蒸气荧光量子效率对激励波长的依赖关系提示我们: 使用长波长的激励光源有可能实现激光振荡。为此我们使用了氟化氦准分子激光在氢气中受激喇曼散射的第一级斯托克斯线和在甲烷中的第二级斯托克斯线作为泵浦源。这两条线的波长分别为 277 nm 和 290.5 nm, 它们都落在对联三苯蒸气 $s_1 \leftarrow s_0$ 跃迁吸收带极大值的长波长一侧。泵浦脉宽分别为 9 ns 和 4 ns。用作激光试验的样品池的长度为 2.3 cm, 内径为 1.5 cm, 壁厚为 3 mm。侧面改贴一块激励光束的入射窗口, 管的一端为垂直于管轴的平面铝镜, 另一端是与之相平行的石英窗口, 平行度为 20 秒。置于电炉外, 反射率为 96% 的平面介质膜片可作为输出反射镜, 腔长为 7.5 cm。

作为对比试验,在这样的实验条件下首先测量对联三苯溶液的阈值功率。当用波长为 277 nm 的激励光束泵浦一定浓度的对联三苯环己烷溶液时,阈值功率为 0.064 MW;而用 290.5 nm 泵浦与其相应浓度的溶液时为 0.05 MW。接着在同样的条件下进行蒸气相实验,工作气体分别为纯的对联三苯蒸气和同时带有 6~7 bar 的庚烷缓冲气体^[43]两种。缓冲气体的作用是稳定受激态,减少内转换和提高荧光量子效率。工作温度范围在 170~300°C 之间变化,间隔为 10°C,只是在图 7 所示的 280°C 附近间隔取 5°C。在这两个波长上所用的最大泵浦功率分别为 0.89 和 0.58 MW,但在所有不同条件下均未观察到激光输出。

三、讨 论

1. 本文校正了文献[2]所测得的对联三苯蒸气的消光系数值。按文献[2]的测量结果,对联三苯蒸气 $s_1 \leftarrow s_0$ 跃迁吸收带的极大消光系数要比溶液的高 30%。然而在不同条件下测量许多有机闪烁体吸收光谱的实验结果表明:溶剂的作用增大了溶质长波长吸收带的消光系数,也就是增强了溶质分子 $s_1 \leftarrow s_0$ 跃迁的振子强度^[6],这是和本实验的结果一致的。根据我们的测量,对联三苯蒸气长波长吸收带的极大克分子消光系数值应为 $2.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,小于其溶液值,所以文献[2]的测量值及其所显示的颠倒关系可能是错误的。从消光系数值亦可以肯定,对联三苯蒸气 $s_1 \leftarrow s_0$ 跃迁的偶极距是相当大的,并不是禁戒的^[8]。

2. 和许多有机化合物相同,对联三苯的蒸气荧光光谱与溶液光谱不同,它也不显示振动结构。在溶液中由于来自溶剂声子场的作用,染料分子从受激电子态 s_1 中较高的振转态弛豫到基振转态的速率远比蒸气相来得大^[6],所以它总是先经内转换弛豫到基振转态后再向基电子态跃迁。与此不同,在蒸气相中,染料分子是从受激电子态 s_1 的各个不同初始振转态或经部分弛豫后的较低振转态向基电子态的不同振转态跃迁。鉴于分子振动的非谐性和不同电子态中的不同振转能级,这种跃迁所产生的荧光的光谱结构就被“涂平”了,从而不显示出振动结构。

由于溶剂的作用,在溶液中溶质分子的能级结构发生了变化^[6],这就是对联三苯蒸气光谱比其溶液光谱向短波方向移动的原因。

3. 许多有机闪烁体的荧光量子效率对其物理状态具有强烈的依赖关系^[7,8]。对联三苯也是这样,它的蒸气的荧光量子效率远比溶液的低。不少文章例如文献[2, 8~11]均曾涉及到这个问题,但都未给出合理的回答,也有前后自相矛盾的解释。

我们知道:由于共轭作用,对联三苯的三个苯环处于同一平面时系统的能量最低。尽管该系统的共轭作用并不很强,但若其中任何一个苯环要进行环绕分子长轴旋转的运动(如图 8 所示)都必须克服由共轭作用产生的位能。在溶液中对联三苯分子处于由溶剂分子构成的“笼”中,呈平面状态。如果其中任一苯环要进行环绕分子长轴的转动,除了要克服共轭作用外还要牵动周围的溶剂分子,这样就要克服较高的位能,因此转动就较难发生。但在蒸气相中情况又截然不同了,对联三苯分子摆脱了溶剂分子的束缚,脱离了“笼子”,转动位垒就远低于在溶液中的状况,所以转动就较易实现。

与成环规则^[40]所指出的相似,这类转动会降低荧光量子效率,增加三重态产率。借此就可以解释荧光量子效率对物理状态的依赖性。由于有机闪烁体分子都是苯环间或苯环和

杂环通过单键相联结的化合物,它们中间每个环围绕单键转动的特性是相似的,都具有一个位垒,位垒的高低差别就直接决定了该分子在不同物理状态下荧光量子效率的差别。

4. 由图 4 所示的对联三苯蒸气的荧光量子效率对激励波长的强烈依赖关系是与瓦维洛夫定律相抵触的。当用较短波长的光束激励时,对联三苯分子被激励到受激电子态 s_1 的高振转态,在它发射荧光量子前会部分弛豫到较低的振转态。与此同时,多余的能量有可能通过分子内自由度能量耦合转换成克服苯环围绕分子长轴旋转位垒的能量,因而就降低了它的荧光量子效率,增加了三重态产率。

随着温度的增加,通过平动能与分子内能的耦合转移使对联三苯分子增加克服转动位垒的能力,这样就可以解释图 5 的结果。

5. 对联三苯蒸气的低荧光量子效率及其严重的温度和浓度淬灭效应可能是它不能产生激光振荡的主要原因。由于“脱笼子-内旋转效应”,不但降低了对联三苯的荧光量子效率,而且增加了三重态产率。从它的受激三重态的吸收光谱^[14]知道, $T_n \leftarrow T_1$ 跃迁是会吸收 $s_0 \leftarrow s_1$ 跃迁所产生的荧光的,这也许是不能取得激光振荡的主要原因。

作者感谢西德麦克斯-普朗克生物物理化学研究所塞爱弗尔教授对本工作所给予的关心和帮助。

参 考 文 献

- [1] F. G. Zhang, F. P. Schäfer; *Appl. Phys.*, 1981, **B26**, No. 4 (Dec), 211.
- [2] G. A. Abakumov, Yu. M. Anisimov *et al.*; *Appl. Phys.*, 1980, **23**, No. 1 (Sep), 83.
- [3] B. Steyer, F. P. Schäfer; *Opt. Commu.*, 1974, **10**, No. 3 (Mar), 219.
- [4] J. Kelly, O. Kice; *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, No. 12 (Dec), 3794.
- [5] I. B. Berlman; *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, (New York Academic Press 1971) 356.
- [6] R. S. Becker; *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*, 1st ed (London 1969), 34.
- [7] R. H. Compton, K. T. V. Grattan *et al.*; *Appl. Phys.*, 1980, **22**, No. 3 (July), 307.
- [8] G. A. Abakumov, Yu. M. Anisimov *et al.*; *Sov. J. Q. E.* 1979, **9**, No. 10 (Oct), 1337.
- [9] G. A. Abakumov, Yu. M. Anisimov *et al.*; *Sov. J. Q. E.*, 1979, **9**, No. 2 (Feb), 239.
- [10] I. G. Zubarev, A. V. Kotov *et al.*; *Sov. J. Q. E.*, 1978, **8**, No. 6 (Jun), 24.
- [11] G. A. Abakumov, M. M. Mestechkin *et al.*; *Sov. J. Q. E.*, 1978, **8**, No. 9 (Sep), 1115.
- [12] F. P. Schäfer; *Dye Laser*, (Berlin-Heidelberg-New York 1973), 153.
- [13] G. A. Abakumov, S. A. Vorobév *et al.*; *Sov. J. Q. E.*, 1980, **10**, No. 2 (Feb), 218.
- [14] T. G. Parlopoulos, P. R. Hammoud; *J. A. C. S.*, 1974, **96**, No. 11 (Nov), 6568.
- [15] T. H. Förster; *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, (Springer-Verlag 1950), 214.

Study of the fluorescence characteristics of para-terphenyl vapour

ZHANG FUGEN

(Shanghai Institute of Laser Technology)

(Received 3 August 1982)

Abstract

The fluorescence characteristics of the para-terphenyl vapour have been studied systematically. Its absorption, fluorescence and spectra have been measured. The fluorescence quantum yield is dependent on temperature, concentration and especially exciting wavelength.

We explain the unusual fluorescence characteristics of organic scintillator represented by para-terphenyl in terms of "The effect of de-cage and inner-rotation".

The first order of the Stoke's line of stimulated Raman scattering of KrF⁺ excimer laser in hydrogen gas and the second order of the Stoke's line in methane have been used to pump para-terphenyl vapour. No laser output was observed.