

若丹明 6G 光解过程的顺磁共振研究

傅文标 吴正亮

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文报道了用顺磁共振研究激光染料若丹明 6G 的光解过程。实验表明染料三重态分子和溶剂分子间存在着能量转移。

关键词: 若丹明 6G; 光解过程。

一、引 言

有机染料若丹明 6G 是一种重要的激光介质,但是染料的光解变质一直严重影响染料激光器的输出性能和染料介质的使用寿命。随着激光技术的发展,这一问题越来越为人们所重视。以往对染料光解的研究多半是研究它的光谱性质,比较间接地得到一些染料发生光解后变化的信息。但由于染料光谱范围很宽(吸收谱带宽可达几百埃),而且光解产物的谱往往重叠难于分辨,这给研究带来一定困难。

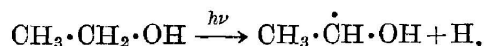
由于染料光解后,在染料中会产生自由基和染料三重态分子,这些光解产物都呈现顺磁性,它们具有不同的顺磁共振谱,因此可以通过顺磁共振方法来研究它。因为顺磁共振谱仪有极高的灵敏度,显然它是研究染料光解过程有效的手段。

二、实验 结果和讨论

实验使用的仪器是 JES-FEI × G 三厘米波谱仪,辐照光源是该仪器的附件 ES-UV05H 汞灯,输出功率是 500 W 波长是 2500~4000 Å。染料的溶剂是化学纯乙醇,染料溶液的浓度为 $5 \times 10^{-4} M$ 。整个试验都是在液氮温度条件下进行的。为了辨别染料本身和溶剂在光辐照下产物的差别,因此对溶剂和染料溶液分别做了光辐照下的共振实验并观察了辐照时间对共振信号的影响。

1. 光辐照乙醇样品实验

从实验中观察到 $g=2.001$ 的谱线,信号强度随辐照时间增加而明显增强,谱线见图 1。这条谱线可以认为是乙醇分子受到紫外光辐照后失去一个 α 氢原子形成 $CH_3-C\cdot H-OH$ 自由基^[1],因为通常 C—H 键能是 98.7 kC/mol,而波长为 $\lambda=2500 \text{ \AA}$ 的紫外光激发一个克分子具有的激发能是 114 千卡,它足可以使 C—H 键断裂。形成这种自由基的光反应是



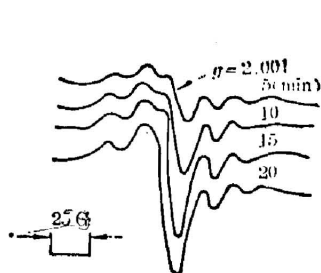


Fig. 1 ESR spectra of free radicals induced by UV irradiation at 77K in ethanol

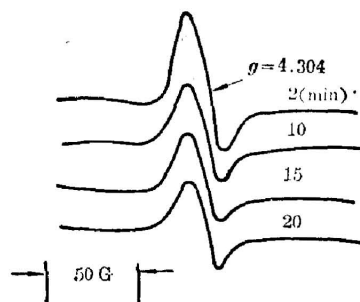
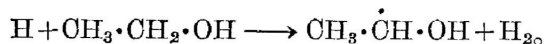


Fig. 2 ESR spectra of triplet in R6G-ethanol revolution sample with different irradiation times



随着辐照时间增长生成的自由基浓度增加, 显然信号也增强, 但辐照半小时后, 信号趋于饱和。此时中止辐照半小时, 再记录信号发现这时信号和停止辐照前的信号其幅度, 形状基本没变, 这说明这种自由基在低温下还比较稳定。谱线中出现的超精细结构是不成对的电子和 α 或 β 氢原子核相互作用的结果。

2. 光辐照染料液实验

实验中观察到两种谱线, 一系是位于高场 $H = 3272G'$, $g = 2.001$ 的谱线, 它的形状、位置与乙醇中观察到的自由基谱线相似。另一条是位于低场, 其 $H = 1520G$, $g = 4.309$ 。实验发现; 随着辐射时间增加 $g = 2.001$ 的谱线强度增大, 而 $g = 4.309$ 的谱线强度慢慢减小, 谱线见图 2、图 3。

为了分析观察到的现象, 有必要简述一下有机分子三重态理论的有关结果。染料若丹明 6G 属于含有共轭双键的杂环化合物, 它的化学结构式如图 4 所示。当它受到紫外辐照时, 处于苯环上的 π 电子从基态 S_0 激发到激发单态 S_1 , 根据 Hund 原理, 处于两个不同空间轨道的电子, 当它们的自旋平时是较稳定的状态。所以处于 S_1 态的电子经过系间交叉

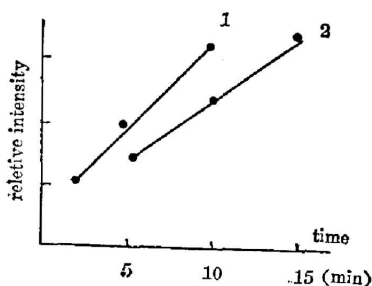


Fig. 3 Dependences of the relative intensity of spectra for the radicals and the dye triples on irradiation time
1—ethanol sample; 2—R6G—ethanol sample

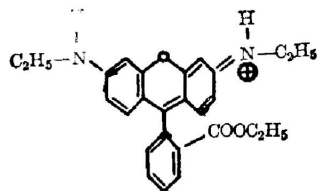


Fig. 4 Molecular structure of rhodamine 6G

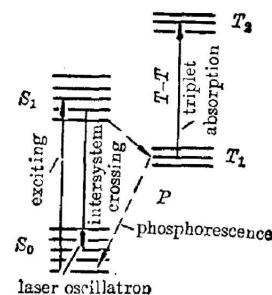


Fig. 5 Energy level diagram of organic dye molecule

跃迁到三重态 T_1 , 这时电子的总自旋为 $S=1$, 由于从 T_1 态到基态 S_0 是自旋禁止的, 因此处在 T_1 态的电子有较长寿命 (通常在 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ sec)。这样在 T_1 能级上就可能聚集较多的粒子。我们观察到的三重态磁共振信号就是处在 T_1 能级上三重态染料分子顺磁能级间的跃迁, 其能级关系见图 5。

根据三重态理论, 描述有机分子三重态的哈密顿算符是

$$\mathcal{H} = g\beta S \cdot H + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

这里 $S = (1/2) + (1/2) = 1$ 是两个电子的总自旋。 x, y, z 是自旋-自旋耦合张量主值。 D, E 是零场分裂常数。 D, E 与耦合张量主值关系为

$$D = (-3/2)z, \quad (2)$$

$$E = (1/2)(y-x), \quad (3)$$

$$x+y+z=0, \quad (4)$$

$$D^* = (D^2 + 3E^2)^{1/2} = [(3/4)(h\nu)^2 - 3(g\beta H_{\min})^2]^{1/2}. \quad (5)$$

根据线型理论有

$$H_{\min} = H_i + 0.45\Delta H_i^{[2]}, \quad (6)$$

通常有机分子的三重态在外磁场作用下有两种跃迁, 即 $\Delta m_s = \pm 1$ 和 $\Delta m_s = \pm 2$ 。对于无规取向的液体样品由于自旋偶极-偶极相互作用各向异性很强, 一般 $\Delta m_s = \pm 1$ 的跃迁相当微弱, 因此在我们的实验中未能观察到 $\Delta m_s = \pm 1$ 的跃迁, 由于此谱线的位置正好和自由基差不多, 这样, 即使这条谱线出现也可能被乙醇中的自由基信号掩盖而无法分辨。实验中出现的 $g=2.001$ 很强的谱线显然是乙醇中的自由基的贡献。对应于 $\Delta m_s = \pm 2$ 的跃迁, 它相应的波函数是由 $|1\rangle, |-1\rangle, |0\rangle$ 组合的混合态, 这时 m_s 已不是好的量子数, 因此 $\Delta m_s = \pm 2$ 的跃迁是允许的, 根据理论分析它的共振磁场是

$$H = \frac{1}{2g_0\beta} [(h\nu)^2 - 4E^2]^{1/2}. \quad (7)$$

如果是轴对称则 $E=0$, 由(7)式得 $h\nu = 2g_0\beta H = g\beta H$, 取 $g_0=2$, 则 $g=2g_0=4$ 。这和我们实验测量到的三重态的 $g=4.309$ 基本吻合。

利用有磁光选择的方法^[3], 可以从 $\Delta m_s = \pm 1$ 和 $\Delta m_s = \pm 2$ 的跃迁谱线测量它们的共振磁场, 并计算出三重态分子磁偶极-偶极相互作用常数 E, D , 由此可以估计两个偶合电子间相互作用的强弱, 以及有关电子在染料分子中分布的信息, 但是我们受实验条件的限制没有进行这种实验, 仅从我们已得到的 $\Delta m_s = 2$ 的谱线仍可估算 D^* 的大小。由实验测到的数据有关常数

$$H_i = 1517.24 \quad \nu = 9.199 \times 10^9 \text{ Hz}, \quad \Delta H_i = 19.70 \text{ G},$$

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}, \quad g = g_0 = 2.0023, \quad \beta = 9.274096 \times 10^{-21} \text{ erg/G},$$

$$D^* = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{6.626 \times 10^{-27} \times 9.199 \times 10^9}{1.9862 \times 10^{-16}} \right)^2 - 3(0.93492 \times 10^{-4} \times 1562.11)^2 \right]^{1/2} \\ = 0.097 \text{ cm}^{-1},$$

这一结果与文献[3]报道基本接近。实验结果说明从顺磁共振实验中确实观察到了染料分子三重态的信号。至于三重态信号随辐照时间增加而幅度反而减少, 这是因为染料三重态分子经过无辐射跃迁转移到乙醇分子中去, 从而使乙醇分子产生更多的自由基, 而三重态粒

子数减少,这也正好说明实验中观察到染料溶液中的自由基信号强度增加的速率比单纯乙醇样品还要大的现象。

参 考 文 献

- [1] Mikio Yamashita *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1976, **QE-12**, No. 2(Feb), 90.
- [2] Philemom Kottis, Rol and Lefebvre; *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, No. 2(Jul), 393.
- [3] Mikio Yamashita *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, No. 31(Aug), 1127.

Research on photodissociation process for laser dye rhodamine 6G by ESR

FU WINBIAO AND WU ZHENGLIANG

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

(Received 26 March 1987; revised 15 May 1987)

Abstract

Research has been carried out on photodissociation process for laser dye rhodamine 6G by ESR. Experimental results show that there is the energy transfer between triplet of the dye and the free radicals in the solvent.

Key Words: Rhodamine 6G; Photodissociation process.