

用热透镜法测量噁嗪 1 高氯酸盐的 绝对荧光量子效率

李增发 张光寅 蔡庆瑞 李 飒

(南开大学物理系固体能谱研究室) (天津市染料所)

提 要

本文介绍了一种利用热透镜效应测量激光染料绝对荧光量子效率的简单有效的新方法。利用此法,具体地测量了噁嗪 1 高氯酸盐(天津市染料所生产)在不同溶剂中、不同浓度下的绝对荧光量子效率,并对该染料溶于二氯乙烷或三氯甲烷中、比溶于乙醇、水等溶剂中的绝对荧光量子效率有明显增加的异常现象作了初步讨论。认为抑制发色团原子间的振动,将是提高激光染料绝对荧光量子效率的有效途径。

一、前 言

传统测量绝对荧光量子效率^[1,2]的方法存在两个严重问题:(1)它需要一个已知量子效率的标准样品,并且它与待测样品的差异不能太大;(2)它需要进行许多繁杂的校准,增加了测量误差。我们所用的热透镜法^[3],成功地回避了以上两个问题。它采用与无荧光的参比样品相比较的方法,简单而方便地得到了荧光材料的绝对量子效率。这种方法的灵敏度高^[4],操作简单、测量结果也比较准确。

二、原 理

热透镜法实质上是一种量热法,它通过测量由于吸收光能产生热量而引起的温度梯度的变化,实现对绝对荧光量子效率的测量。高斯激光束通过样品时,在样品内部形成光强的高斯分布,使样品的各部分受热不均,形成了以光束中心为轴的径向折射率梯度。对大多数液体 $dn/dT < 0$ 。这时,液体相当于一个负透镜,使照射光束发散。热透镜法正是通过对光束发散前后中心处光强变化的测量来实现对荧光材料绝对量子效率的测量的。

当光通过样品时,如果忽略反射与散射的能量损失,其能量守恒的形式就表示为^[5]

$$P_L = P_r + P_f + P_{th} \quad (1)$$

如果透射系数为 $T = P_r/P_L$, 样品吸收系数为 $A = 1 - T$, 则样品吸收的能量为 $A \cdot P_L = P_f + P_{th}$ 。由量子效率的定义不难得到

$$\Phi_f = \frac{\text{发射光子数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\langle \lambda_f \rangle}{\lambda_L} \left[\frac{P_f}{P_L - P_r} \right] = \frac{\langle \lambda_f \rangle}{\lambda_L} \left[1 - \frac{P_{th}}{AP_L} \right], \quad (2)$$

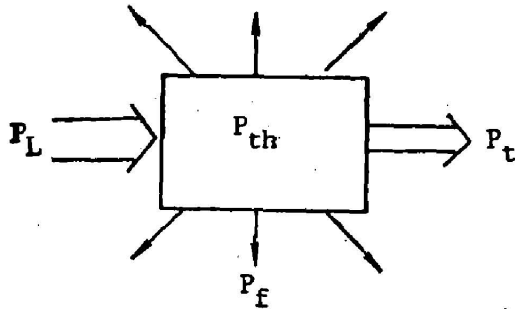


Fig. 1. The power conservation for the laser beam through the sample

此处, λ_L 为入射光波长, $\langle \lambda_f \rangle$ 为荧光辐射的平均波长, 可由样品的荧光光谱获得。

光照下的样品产生热透镜效应后, 在离样品一定距离上, 处于光斑中心的光探测器的电流可表示为^[2,4]

$$I(t) = I_0 [1 - \theta(1 + t_c/2t)^{-1} + \frac{1}{2} \theta^2 (1 + t_c/2t)^{-2}]^{-1} \quad (3)$$

$$\theta = P_{th} (dn/dT) / \lambda_L K. \quad (4)$$

这里 t_c 是热扩散的特征时间。 θ 是个无量纲的量, 它可近似地看作样品后光束轴处 (径向 $r=0$) 及束径最大处 ($r=w$, w 为束径) 之间由热透镜效应所引起的相位差。 $r=0$ 及 $r=w$ 处的光程差可以近似地表达为 $\Delta\Phi = (\theta/2\pi) \cdot \lambda$ 。热透镜法成功地把对 P_{th} 的测量转换成对 θ 的测量。由 (3) 式, 令 $t \rightarrow \infty$, 则有

$$\theta = 1 - (2I + 1)^{1/2}, \quad (5)$$

此处,

$$I = (I_0 - I_\infty) / I_\infty. \quad (6)$$

从道理上讲, 得到 θ 后, 就可以由已知的数据求得 P_{th} , 但这样做的精度是不够的。这里采用比较的方法^[5], 选择无荧光的物质为参比样品, 用上述 r 表示参比样品, S 表示待测样品, 显然, $P_f = 0$, 于是

$$A' \cdot P_L = P_{th}. \quad (7)$$

再由 (2) 式得到

$$\Phi_f = \frac{\langle \lambda_f \rangle}{\lambda_L} \left[1 - \frac{A' \cdot P_L}{A^s \cdot P_L^s} \cdot \frac{P_{th}^s}{P_{th}} \right]. \quad (8)$$

上式表明, 参比样品可以是任意的, 条件是完全无荧光, 由它配成的溶液的吸光系数已知且合适 (A' 与 A^s 相等, 或有合适的已知值)。

实验中, 配制样品与参比样品时用的是同种溶剂, 所以热学参量相同。激发波长也是相同的, 这样, $P_{th} \propto \theta$, 则 (8) 式写成为

$$\Phi_f = \frac{\langle \lambda_f \rangle}{\lambda_L} \left[1 - \frac{A' P_L}{A^s P_L^s} \cdot \frac{\theta^s}{\theta} \right]. \quad (9)$$

在实验中, (9) 及 (5) 式中的各参量均为已知或可测量的量, 从而使确定样品的绝对荧光量子效率成为可能。

要实现 Φ_f 的准确测量, 必须满足以下五个先决条件^[2,4]:

- (1) 激光光束必须是 TEM₀₀ 的高斯光束, 保证光束中心通过样品前后不变。
- (2) 吸收功率应足够小, 使 dn/dT 正确反映所吸收的光能大小, 以消除球差与对流热流。消除球差的上限是: $P_{th} < 2.2\lambda k / (dn/dT)$ 。或 $\theta < 2.2$ 。
- (3) 样品应放在焦平面后的一个瑞利长度上, 并使之足够地短, 以便使光束通过样品时有恒定的面积, 这在样品池不太厚时是很容易做到的。
- (4) 样品厚度必须比光束聚焦后的束径长, 以便使端面上的热扩散效应可以忽略。
- (5) 探测器前通光孔径应足够小, 并远离样品池。一般以光斑扩展到直径为 2~4 厘米为宜。

我们所测样品的系间跃迁几率很小^[5], 可认为磷光产额为零。同时, 测量的浓度比较低, 二次吸收与发射可以忽略^[1]。

三、实验及结果

染料为喹啉 1 高氯酸盐, 溶剂为 1, 2-二氯乙烷、三氯甲烷、乙二醇、乙醇(都是分析纯)以及蒸馏水。溶剂本身的热透镜效应可以忽略。参比样品用在原样品中加入适量猝灭剂米氏酮充当(多数激光染料都有其相应的有效猝灭剂)。在低浓度时有

$$A^r = A^s \quad (10)$$

实验时, 我们保持激光器有稳定的输出, 并使用同一样品池来对样品与参比样品进行测量, 使得在两种情况下反射与散射消耗分别相同, 满足了入射到样品与参比样品表面的功率相等, 即 $P_L^r = P_L^s$ 。这样, 由(5), (9)和(10)三式得

$$\Phi_f = \frac{\langle \lambda_f \rangle}{\lambda_L} \left[1 - \frac{1 - (2I^s + 1)^{1/2}}{1 - (2I^r + 1)^{1/2}} \right] \quad (11)$$

根据实验原理与条件, 我们采用如图 2 所示的实验装置^[6]。

因样品吸收峰在 648 nm, 故选 He-Ne 激光为照射光, 波长 $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$, 输出最大功率为 50 mW。探测器采用光电倍增管。示波器用长余辉的普通示波器。样品池的厚度有 2 cm 和 0.5 cm 两种。通过测量荧光光谱, 计算得到荧光平均波长 $\langle \lambda_f \rangle = 685 \text{ nm}$ 。参比样品的猝灭也是充分的。

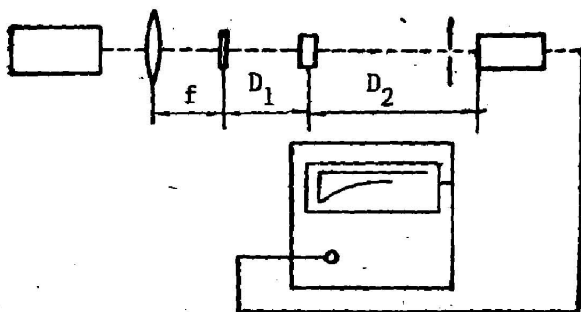


Fig. 2 Experimental configuration for the thermal lens experiment $f=15.5 \text{ cm}$, distance of focus, D_1 : Rayleigh length, D_2 2m

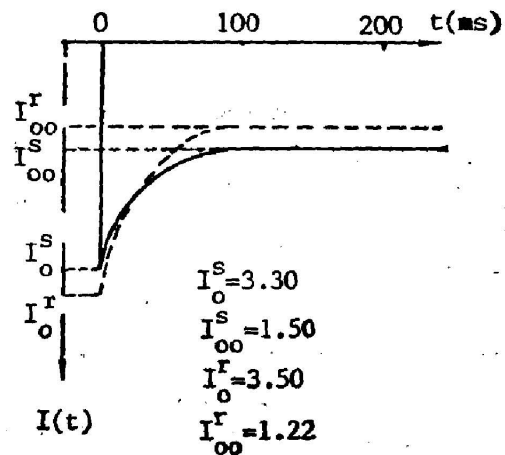


Fig. 3 The photocurrent signal showed on the oscilloscope Solvent: 1, 2-Dichloroethane, Concentration: $2 \times 10^{-6} \text{ M}$. Reading from charts

实验中观察到如图 3 所示的 $I(t)$ 图形, 实线为样品图形, 虚线为参比样品的图形。从图中可以测出 I_o^s , I_o^r , I_{∞}^s , I_{∞}^r 的值, 再代入(6)式可得 I^s , I^r , 再由(11)式得到该染料的绝对荧光量子效率 Φ_f 。

所有测量结果列于表 1, 其中绝对荧光量子效率是多次测量的平均结果, 用均方根差方法计算绝对误差, 它与量子效率的大小无关, 这意味着, 对低效率的样品, 测量的相对误差将比较可观。

Table 1 The absolute quantum efficiencies of oxazine 1 perchlorate when it is dissolved in varieties of solvent and at varieties of concentration

溶 剂	浓度 (mol·l ⁻¹)	粘度 (20°C, P, cm)	绝对荧光量子效率
乙 二 醇	~10 ⁻⁵	19.9	0.17±0.02
无 水 乙 醇	5×10 ⁻⁶	1.20	0.19±0.02
水	5×10 ⁻⁶	1.00	0.08±0.02
1, 2-二氯乙烷	2×10 ⁻⁵	0.79	0.30±0.02
1, 2-二氯乙烷	3×10 ⁻⁵	0.79	0.33±0.02
三 氯 甲 烷	~10 ⁻⁶	0.57	0.32±0.02
三 氯 甲 烷	~10 ⁻⁷	0.57	0.32±0.02

四、讨 论

从结果可以看出,在浓度接近下,样品溶于二氯乙烷或三氯甲烷中,比溶于乙醇、水等溶剂中的绝对荧光量子效率有明显增加。这是由噁嗪 1 高氯酸盐的结构和前两种溶剂本身的特点所造成的。

在无猝灭剂时,辐射跃迁、无辐射跃迁和振动弛豫是染料分子激发态能量消耗的主要形式,量子效率可写成^[6]

$$\Phi_f = k_f / (n_f + k_o + k_{nr}), \quad (12)$$

其中, k_f 为荧光辐射速度常数, k_{nr} 为无辐射跃迁速度常数,它是内转换速度常数 k_{ic} 与系间跃迁速度常数 k_{isc} 之和。由于所用样品具有三重产额低,系间跃迁受到有效的抑制的特点^[5,7],所以 k_{isc} 很小,可以忽略。同时,溶液中样品的浓度很低,浓度猝灭速度常数 k_o 可以忽略,从而(12)式写成:

$$\Phi_f = \frac{1}{1 + (k_{nr}/k_f)} \approx \frac{1}{1 + (k_{ic}/k_{nr})}。 \quad (13)$$

可以看出,内转换速度常数直接影响到 Φ_f 的大小。内转换虽然是个能量守恒的过程,但它能把高激发态的能量移到次能级的振转亚能级上,由振动弛豫变成热而消耗掉。

噁嗪 1 高氯酸盐的分子结构如图 4 所示,该染料分子的吸收与发射过程几乎都是发色团参与的。由于原子间的振动,纯的噁嗪 1 是不发光的。加入高氯酸根后,在溶液中它与 N 结合,抑制了原子间的振动,使发光成为可能。遗憾的是, ClO_4^- 与 N 的结合并不牢固,在溶液中容易游离出来,大部分 ClO_4^- 被别的离子取代。如在乙醇、水等溶剂中,大量的 ClO_4^- 被 H 取代;在二氯乙烷或三氯甲烷中,大量的 ClO_4^- 被 Cl 取代。N—H 与 N—Cl 振动成为这些溶剂中决定该染料分子内转换速度常数的主要因素。

由于 N—H 振动的力常数比 N—Cl 的力常数大些^[8,9],同时 N—H 的折合质量比 N—Cl 振动的折合质量大得多。采用双原子分子近似。由量子力学可知^[10], N—H 振动是高频振动,能级比较稀, N—Cl 是低频振动,能级比较密。

我们借助图 5 所示的模型^[6],来粗略估算一下内转换速度常数。从图中可以看出, ψ_2 由

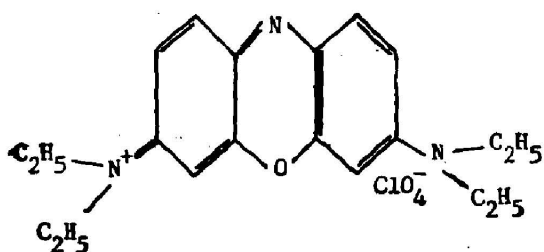


Fig. 4 The molecular structure of oxazine 1 perchlorate

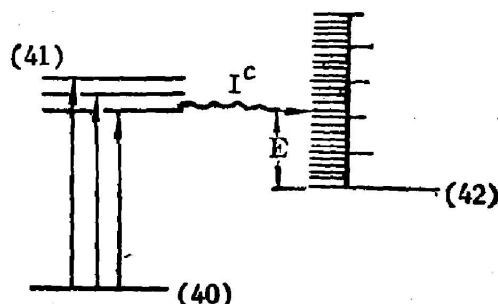


Fig. 5 A simple model of internal transform

振转亚能级形成密集的多重态, 其中有的亚能级与 ψ_1 是等能的, 使 ψ_1 与 ψ_2 间的简并成为可能。

激发导致某个振动能级 (或多个振动能级 $n_v = m$) 的布居数增加, 实现了态 1 向态 2 准连续区的无辐射跃迁。采用与时间有关的微扰 H'_{ic} , 它来自电子与核间的相互作用。在一定的条件下^[11], 从态 1 的每一个布居能级发生内转换的速度常数为^[12]

$$k_{10} = \frac{2\pi}{h} \langle \psi_1 | H'_{ic} | \psi_2 \rangle^2 \rho(E) \quad (14)$$

利用玻恩-奥本海默近似, 并把波函数分解成电子波函数 ϕ 与振动波函数 θ 得到^[13]

$$k_{10} \propto \left[\int \theta_1 \theta_2 dz_N \right]^2 \cdot \left[\int \phi_1 H'_{ic} \phi_2 dz_e \right]^2 \cdot \rho(E) \quad (15)$$

$\rho(E)$ 是密度因子, 它描写连续区中与态 1 能级相等的状态数。 $\rho(E)$ 是个复杂的量, 它强烈地依赖于发生内转换处与终态的能量差^[13]。由于振弛豫速度很大, 能量差 E 基本上由染料分子决定与溶剂无关。

$\int \phi_1 H'_{ic} \phi_2 dz_e$ 是电子矩阵, 按群论, 它只有在 ϕ_1 与 ϕ_2 对称性相同时才不为零^[13]。但事实上, 核的振动并非与电子的运动完全无关, 它们之间存在着弱耦合, 振动频率的增大将有利于电子振动耦合的加强。同时, 还会使 s_1 与 s_0 的轨道重叠加强。所以, N—H 振动的电子矩阵比 N—Cl 的电子矩阵大。

$\int \theta_1 \theta_2 dz_N$ 为振动重叠积分。在两个振动重叠区域, 态是简并的, 交点处有足够的时间发生态的转变, 而其余部分辐射与无辐射跃迁都是不可能的^[13]。交点处的重叠积分与 θ_1 和 θ_2 两态的振动量子数有关。量子数大的两态相交, 由于快速振荡的特点, 重叠积分变小。由于 N—H 的振动能级比 N—Cl 的能级稀, 同时, 两种情况下两态量子数为零的能级差又基本相等, 所以, N—H 振动 θ_1 、 θ_2 交叠处的量子数比较小, 重叠积分较大。

综上所述, $\rho(E)$ 与溶剂基本无关, 而无论是电子跃迁矩阵还是振动重叠积分都将随振动频率的增大而有较大幅度的增加, 所以由 (15) 式得到

$$k_{i_{N-H}} > k_{i_{N-Cl}} \quad (16)$$

考虑到 k_i 依赖于所辐射光子的波长和溶剂的极性, 在这两类溶剂中, 我们认为 k_i 是基本相同的。这样由 (13)、(15) 两式就不难得出

$$\Phi_{FH} < \Phi_{FCI} \quad (17)$$

从而说明, 由于 Cl 比 H 更能抑制分子各原子间的振动, 所以在二氯乙烷或三氯甲烷中, 该染料分子的荧光量子效率比在乙醇、水等溶剂中的量子效率大。

作者们对温金柯副教授、唐燕生老师所给予的许多方便; 张春平老师、颜彩繁、周红同志给予的帮助致谢。

参 考 文 献

- [1] 张光寅, 李增发, 闫京生; 《科学通报》, 1985, 第三期。
- [2] James H. Brannon *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, No. 6, 705.
- [3] K. Miyashi *et al.*; *Anal. Chem. Acta*, 1981, **124**, 381.
- [4] C. Chuet *et al.*; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, 72.
- [5] K. H. Drexhage; *Laser Focus*, 1973, **9**, No. 3, 35.
- [6] 宋心琦等译; 《光化学原理》, [美] J. 巴尔特洛甫等著, (清华大学出版社, 北京, 1983)。
- [7] Rudiger Sens *et al.*; *J. Lumin.*, 1981, **24/25**, 709.
- [8] 王鼎昌译; 《分子光谱与分子结构》, 第一卷, [加] G. 赫兹堡著, (科学出版社, 北京, 1983)。
- [9] 李铁津等译; 《分子和辐射》, [美] J. I. 斯坦菲尔德著, (科学出版社, 北京, 1983), p. 251.
- [10] 钱时惕著; 《激光光谱学与激光化学》, (河北人民出版社, 石家庄, 1980), p. 10~12.
- [11] See. D. Philips; *Chem. Soc. Spec. Reports. Photochem.*, 1973, **4**, 59.

Absolute fluorescence quantum efficiency determination of oxazine 1 perchlorate by thermal lens effect

LI ZENGFA, ZHANG GUANGYIN, CAI QINGRUI LI SA
(Department of Physics, Nankai University, Tianjin) (Tianjin Dye Institute)

(Received 9 July 1985; revised 16 May 1988)

Abstract

A simple and useful new method of measuring the absolute fluorescence quantum efficiencies of laser dyes by thermal lens effect is described in this paper. Using this method, we measure the absolute fluorescence efficiencies of oxazine 1 perchlorate (Tianjin Dye Institute, China) which is dissolved in several different solvents and different concentrations, and discuss the unusual phenomenon, i.e. when the dye is dissolved in the 1, 2-dichloroethane or trichloroethane, it has much greater quantum efficiency than in the ethanol absolute, water etc. We think, restraining the vibrations between atoms of chromophore will be a effective way to improve the absolute fluorescence quantum efficiencies of laser dyes.