

# 六种激光染料紫外辐照光解 ESR 研究

傅文标 吴正亮

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

赵 金 敏

(上海交通大学)

## 提 要

用 ESR 方法研究了六种激光染料的光解性质,观察到自由基和染料三重态,并测量了在 77 K 时三重态的寿命,最后讨论了实验结果。

关键词:三重态;自由基;激光染料。

ESR 是研究染料光解过程的一种有效手段<sup>[1]</sup>,染料的光解性质和染料的分子结构密切相关,本文报道了六种不同的激光染料研究的结果。

## 一、实 验

激光染料在紫外辐照下的光解产物自由基和三重态染料分子在常温下是短寿命的。因此,实验大都在低温下进行。除了 77 K 外还进行了从室温到  $-170^{\circ}\text{C}$  的变温实验。样品的浓度是  $1 \times 10^{-6}\text{M}$ ,溶剂为化学纯的乙醇,实验方法和使用的仪器与文献[1]相同。

### 1. 溶剂样品紫外辐照变温实验

为了搞清光辐照产物自由基的性质做了从室温到  $-170^{\circ}\text{C}$  的变温实验,实验中观察到  $g=2.001$  具有超精细结构的自由基,它的谱线强度和宽度随样品的温度降低而分别增强和变宽,在 77 K 时能清晰地分辨出五线谱结构(图 1)。当温度在  $-140^{\circ}\text{C}$  左右时,自由基信号基本消失,值得注意的是这里观察到的谱线加宽现象有些反常。

### 2. 染料液低温辐照实验

在 77 K 时,六种染料样品在紫外辐照下都观察到二种不同的信号,它们分别是位于高场的  $H=3272\text{G}$ ,  $g=2.001$ , 和低场的  $H \approx 1600\text{G}$ ,  $g \approx 4.1$ 。信号强度都是随着辐照时间增加而下降,对不同的染料其三重态在同样条件下表现有差异,信号强度基本上按 R6G, RB, DCM,  $\text{C}_{44}$ ,  $\text{C}_{152}$ ,  $\text{C}_{47}$  次序下降。为了进一步分析不同染料三重态性质的差别,本文在 ESR 谱仪上测量了三重态的寿命。

由于染料三重态在 77 K 低温时寿命比常温下约长  $1 \sim 0.1\text{sec}$ 。(如果寿命更短使用本方法是困难的)。因此可以选用谱仪的最快扫描速度(半分钟),并近似视扫描是线性的,因此可以确定相应于记录纸上扫描速率(时间/格)实验使用的仪器其值为

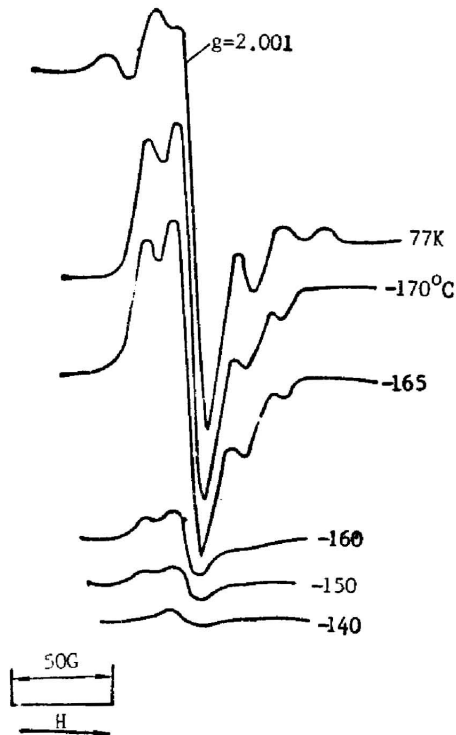


Fig. 1 ESR spectra of the free radicals in ethanal at different temperatures

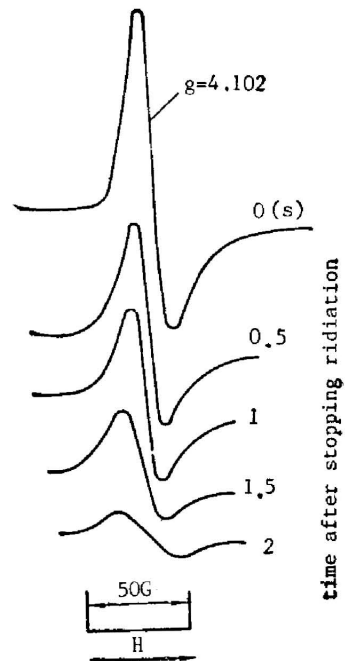


Fig. 2 After stopping radiation, ESR spectra of triplet in dye RB, with different times

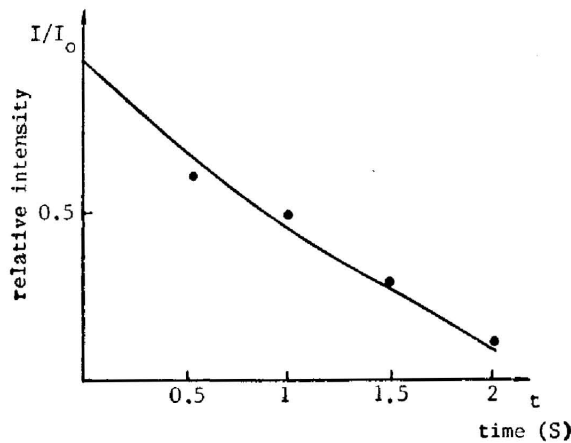


Fig. 3 Dependence of the relative intensity and decay time for the dye RB triplet

30 sec/200 格  $\approx$  0.15 sec/格。

进行寿命测量时, 先将仪器调到正常, 并使要观察的信号位于标定的位置上, 调节增益使记录到的谱大小适中, 在此谱下面再记录没有光辐照的谱。注意的是关闭辐照源和记录的时间要同步, 选择不同的记录信号起点位置关闭辐照源, 得到不同的幅度谱(见图 2)。由这些谱图作谱线强度随时间衰减曲线, 从曲线找出谱线强度衰减  $1/e$  所相应的时间就是三重态的寿命。(图 3)全部实验结果列于表 1, 表中还列出查到的文献数据, 二者比较接近。

Table 1 Measured results of all dye samples with different molecular structure

sample	RoG	RB	C <sub>451</sub>
structure			
<i>g</i>	4.189	4.111	4.095
$\tau$ (s)	1.5	1.2	0.9
	1.7*	1.0*	
sample	DCM	C <sub>47</sub>	C <sub>152</sub>
structure			
<i>g</i>	4.100	4.101	4.102
$\tau$ (s)	0.6	0.52	0.45

\* The data in the reference [3].

## 二、讨 论

1. 在溶剂变温实验中谱线强度随样品温度升高而下降,这是因为样品温度升高自由基复合过程加快,自由基浓度减少,这样谱线强度自然下降,弱的超精细结构不能分辨。然而温度升高谱线变窄则是反常的,这可能与液体样品存在着这样一个事实有关;即对冷冻成玻璃态的样品偶极-偶极相互作用较强,使得谱线增亮,而温度升高样品刚性变差,这种相互作用减弱,流动的液体这种异性相互作用被平均抵消,最后只剩下各向同性的相互作用,谱线相应较窄<sup>[2]</sup>。

为了进一步说明实验中观察到的自由基五线谱的归属,分析实验谱会发现谱线的间距基本上是相同的,因此可以近似认为五线谱主要是乙醇分子中 $\alpha$ 、 $\beta$ 碳原子上质子的贡献,这些质子近似等同的。如果忽略与氧原子键连的氢原子的影响则理论上观察到的谱线数是 $n+1=4+1=5$ ( $n$ 是质子数)这和77K实验结果是符合的。仔细测量还发现谱线间距还随辐照时间略有变化,其值为 $\Delta H = a = 18 \sim 24G$ 。据文献[2]报道的不同自由基 $a$ 值,可以认为样品辐照开始时主要形成 $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{O}}\text{H} \cdot \text{OH}$ 自由基,随着辐照时间增加又形成 $\dot{\text{O}}\text{H}_2 \cdot \text{OH}$ 、 $\cdot \text{OH}$ 自由基。

2. 染料三重态寿命对染料激光器的性能有重要影响, 由于三重态的寿命长, 相对减少了基态的集居数, 从而减少了从基态到激发态的跃迁几率, 降低了荧光量子效率。另外还由于 T-T 吸收带非常弥散, 它扩展到 S-S<sub>0</sub> 跃迁激光区, 这给染料激光器输出带来严重影响。通常三重态在常温下寿命是  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  sec, 而在液氮温度下寿命在 0.1~1 sec。三重态的寿命除了和溶剂性质有关外还与染料的分子结构有关。如果生色团的  $\pi$  电子在染料分子的端基间振荡能形成环路结构, 这样的环流电子产生的轨道磁矩与电子自旋耦合较强容易得到较高的三重态产额, 其寿命也较长。从我们测试的几种样品看来, 苯环中都有一个氧原子, 它对环流电子起阻断作用, 这种作用对具有多个苯环的 R6G, RB 染料影响小, 而对只有两个苯环的香豆素染料影响要大, 因此前者的寿命比后者长。

### 参 考 文 献

- [1] 傅文标等;《光学学报》, 1987, 7, No. 11 (Nov), 1041.
- [2] M. C. R. Symons *et al.*; *J. Chem. Soc.*, 1959, 272.
- [3] Mikio Yamashita *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, No. 31 (Aug), 1727.

## ESR study of photolytic process in six laser dyes under action of UV irradiation

FU WENBLIAO AND WU ZHENGLIANG

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

ZHAO JIMIN

(Shanghai Jiaotong University)

(Received 6 July 1988; revised 20 October 1988)

### Abstract

The property of photolysis for six kinds of laser dye-ethanol medium was studied by ESR technique. Free radicals and triplet state was measured at 77 K. Finally the experimental results were discussed.

**Key words:** laser dye; triplet; free radical