

水杨酸钠在极性溶剂中的荧光和 激光特性的研究

谢仿卿 王小异 夏宇兴 张明月 贾先德
(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

提 要

采用 XeCl 激光作为泵浦源, 首次系统研究了水杨酸钠在水、甲醇、乙醇以及水醇混合物等极性溶剂中的荧光和激光特性. 探明它有很强的激发态自吸收作用. 从分子结构的角度分析了水杨酸钠荧光积分强度的温度特性.

关键词 荧光, 激光, 温度特性.

1 引 言

人们在研究水杨酸钠的荧光谱中发现它可将 85.0~350.0 nm 区域的紫外光有效地转换成 425.0 nm 附近的宽带荧光^[1], 用波长大于 160.0 nm^[2]的紫外光照射时它有很高的化学稳定性, 辐射寿命低于 7 ns. 1969 年 Myer 等人首次用 N₂ 激光泵浦水杨酸钠的乙醇溶液实现了 395.0~418.0 nm 可调谐激光^[3]. 用 N₂ 获得的激光非常微弱, 很难实用化. 然而这个波段的激光在大气测污、光化学以及生物学方面有着广泛的应用. 目前这个波段高效染料的商品价格昂贵而水杨酸钠的成品价格低廉. 在固体状态下的荧光量子转换效率约为 60%, 它有可能成为一种有实用价值的激光染料. 水杨酸钠对 XeCl(308.0 nm) 激光的消光系数约为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[4], 因此用高能量的 XeCl 准分子激光来研究水杨酸钠溶液的荧光和激光特性有着重要的实用意义.

2 实验装置

水杨酸钠的荧光谱实验装置如图 1 所示. 它由 XeCl 激光源、石英吸收池、光谱仪

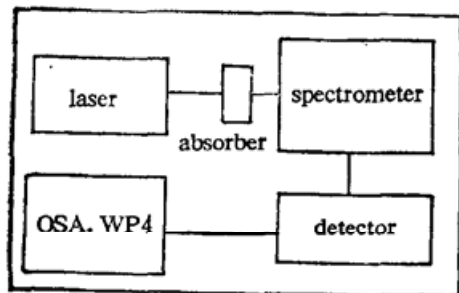


Fig. 1 Experimental set-up

(Minuteman 305 SMP) 和 WP4 型 OSA 光谱分析仪组成. 所需的水杨酸钠片是用再结晶法制备的. 实验中采用了 Lambda Physik 公司的 PL 2002 型染料激光器. XeCl 激光器单脉冲能量可达到 100 mJ、波动小于 5%. 激光束通过吸收池入射窗口后进入水杨酸钠溶液, 溶液的荧光经光谱仪分光后由探头接收. 为了减少发光体积变化带来的误差, 把吸收池放在距离光谱仪入射狭缝

25 cm 处。泵浦光在所研究的溶液中的传输距离不超过 1 cm, 这样由发光体积变化带来的误差可以控制在 5% 以下。实验中使用的甲醇、乙醇是分析纯的, 水是去离子水。水杨酸钠的纯度为 99.5%。

3 实验结果

3.1 水杨酸钠在四种不同条件下的荧光谱

水杨酸钠在固体状态下的发射谱已有报道^[5,6], 其激励光波长分别为 253.7 nm、200.0 nm 和 313.0 nm。用 XeCl 激光激励, 在相同的测试条件下, 依次测得水杨酸钠固体、 4.16×10^{-3} mol/l 的水、甲醇和乙醇溶液的荧光谱如图 2 所示。从图中可以看到水杨酸钠固体和三种溶液的荧光谱的极大值位于 418.0 nm 至 425.0 nm 之间, 且是单一谱带, 其强度分布不是完全对称的。测得的三种液体和水杨酸钠片的荧光谱参数如表 1 所列, 其中 λ_m 、 λ_{lm} 、 λ_{sm} 、 $\Delta\lambda$ 和 I_R 分别表示荧光谱的极大值, 长波半极大值, 短波半极大值的波长, 半宽度和相对积分强度。积分区域为 367.0~510.0 nm。与固体水杨酸钠的荧光谱相比, 三种水杨酸钠溶液的荧光谱都加宽了, 其中纯水溶液的谱带宽度最大达到 52.0 nm, 其极大值位置和短波半极大值位置依次向短波方向移动, 水杨酸钠片的荧光积分强度受其片的厚度、密度等诸多因素影响, 因此没有将它与三种溶液的荧光积分强度进行比较。

3.2 水杨酸钠溶液荧光积分强度的温度特性

采用适当的控温措施, 从室温 12°C 开始, 每上升 10 度测一点, 测得 4.16×10^{-3} mol/l 的水杨酸钠、甲醇、乙醇、水溶液的荧光积分强度随温度的变化曲线如图 3 所示。其中水杨

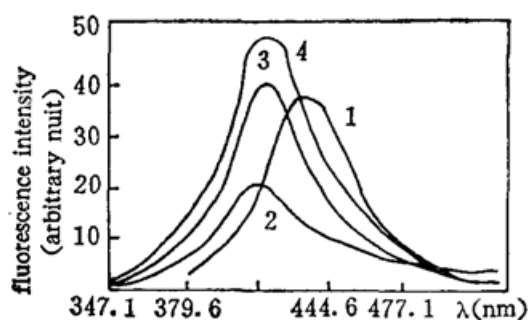


Fig. 2 Curve 1, 2, 3, 4 are the spectra of sodium salicylate in solid, water, methanol and alcohol respectively

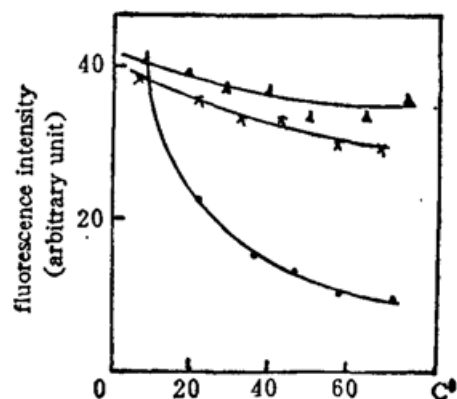


Fig. 3 The curves of fluorescence intensity response to solution temperatures, \blacktriangle , \times , \bullet indicate in alcohol, methanol and water respectively

Table 1 Spectral parameters of sodium salicylate in four conditions

	λ_m (nm)	λ_{Lm} (nm)	λ_{sm} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	I_R
alcohol	418.0 ± 0.7	441.2 ± 0.7	390.0 ± 0.7	49.0 ± 0.5	1
methanol	418.0 ± 0.7	442.7 ± 0.7	394.7 ± 0.7	48.0 ± 1.5	0.92 ± 0.07
water	423.0 ± 0.7	447.5 ± 0.7	395.5 ± 0.7	52.0 ± 1.5	0.59 ± 0.05
solid	425.0 ± 0.7	446.0 ± 0.7	405.0 ± 0.7	40.0 ± 1.5	

酸钠水溶液的荧光积分强度随温度的升高而下降最快, 甲醇次之, 乙醇溶液下降得最慢. 测得三种溶液的最高温度点和最低温度点的荧光积分强度之比为

$$\text{水溶液} \quad I_{70^{\circ}\text{C}}/I_{12^{\circ}\text{C}}=0.25\pm 0.03,$$

$$\text{甲醇溶液} \quad I_{60^{\circ}\text{C}}/I_{12^{\circ}\text{C}}=0.72\pm 0.04,$$

$$\text{乙醇溶液} \quad I_{70^{\circ}\text{C}}/I_{12^{\circ}\text{C}}=0.83\pm 0.02.$$

3.3 水杨酸钠在混合溶剂中的荧光特性

将 $3.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 水杨酸钠的水、甲醇、乙醇溶液按不同的体积比进行两两混合, 它们的体积比分别从 10:0 变化到 0:10, 测得这三类混合溶液的荧光积分强度随体积比的变化曲线如图 4 所示. 甲醇与水、乙醇与水的最佳体积比分别为 10:8, 10:9. 这两个体积比的混合溶液的荧光积分强度与用纯醇或纯水作溶剂时的比值分别为

$$I_{10:9}/I_{10:0}=1.24\pm 0.04, \quad I_{10:8}/I_{10:0}=1.14\pm 0.05,$$

$$I_{10:9}/I_{0:10}=1.69\pm 0.04, \quad I_{10:8}/I_{0:10}=1.61\pm 0.06.$$

由此可以看出, 醇水混合物溶剂能提高水杨酸钠的荧光量子转换效率, 然而甲醇、乙醇混合溶剂就没有这种作用.

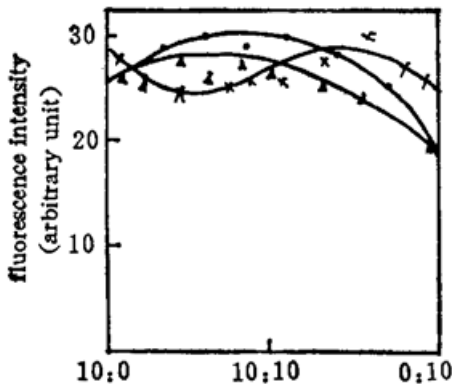


Fig. 4 Fluorescence intensity variety via the volume ratio of mixture solvents. ▲, ×, ● indicate the mixtures of methanol and water, methanol and alcohol, alcohol and water, respectively

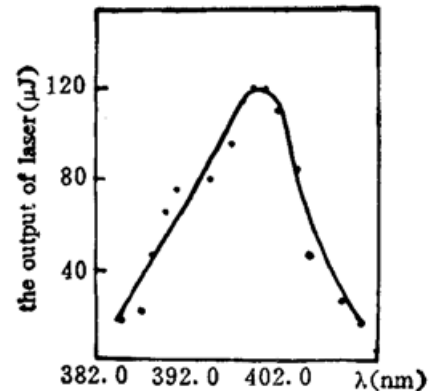


Fig. 5 Energy distribution

3.4 激光特性及其激发态自吸收现象

振荡级、主放大级分别用浓度为 $56.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $73.9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 的水杨酸钠甲醇溶液, 测得此种溶液的可调谐激光能量随波长的变化曲线如图 5 所示. 极大值点位于 400.0 nm , 半宽度为 18.0 nm 总体转换效率为 4.4% . 将图 5 与此种溶液的荧光谱进行比较, 前者极大值点在 400.0 nm , 后者在 418.0 nm . 而 400.0 nm 接近荧光谱短波区的半极大值点. 一般的染料激光能量极大值点的波长长于荧光谱极大值的波长, 但相差很小, 这主要是荧光谱和吸收谱在荧光谱的短波区交叠所致^[9]. 而水杨酸钠的情形正与此相反. 激光束是在高激活区来回传播的, 因此, 造成这种现象只有两种可能的因素: 一种是 $S_n \leftarrow S_1$ ($n > 1$) 的自吸收; 另一种 $T_n \leftarrow T_1$ ($n > 1$) 的三重态自吸收. 由此看来激发态自吸收是限制总体激光量子转换效率的主要因素.

4 实验结果的分析讨论

当水杨酸钠溶于极性溶剂中, 水杨酸根与钠离子分离, 分别被溶剂分子所包围. 在水、甲醇和乙醇等溶剂中水杨酸根与溶剂分子能形成分子间的氢键. 氢键的强弱直接与溶剂分子的偶极矩有关. 将溶剂分子的偶极矩^[7]、光谱参数 λ_m 、 λ_{sm} 、 I_R 和在不同温度条件下的相对变化 ΔI_T 如表 2 所列, 从表 2 中可以看到, 所列几种参数明显与溶剂分子的偶极矩相关. 其中 λ_m 和 λ_{sm} 与 P 呈正变关系, 而 I_R 、 ΔI_T 与 P 呈反变关系. 偶极矩大, 溶剂分子对水杨酸根光谱的影响也就相应增加.

Table 2 Comparison between solvent polarity and spectral parameters

	Polarity (10^{21} esu)	λ_m (nm)	λ_{sm} (nm)	I_R	ΔI_T
alcohol	1.69	$418.0 \pm .7$	$392.0 \pm .7$	1	0.83 ± 0.07
methanol	1.70	$418.0 \pm .7$	$394.7 \pm .7$	0.92 ± 0.07	0.72 ± 0.06
water	1.85	$423.0 \pm .7$	$395.5 \pm .7$	0.59 ± 0.05	0.26 ± 0.05

在水杨酸钠分子中, 羟基的氢原子和羧基的氧原子形成很强的氢键, 其键能为 8.22 kcal/mol ^[8], 由于氢键的作用, 使水杨酸钠分子具有二环非刚性平面结构. 人们早在 1977 年就知道染料分子的刚性平面结构有利于高荧光量子转换效率^[9]. 而非刚性平面染料分子也可能具有很高的荧光量子转换效率, 但环境温度对其平面结构有很大的影响. 当温度升高, 水杨酸根的羟基和羧基绕着各自的 σ 键的扭动就会加剧, 从而使整个分子的平面结构受到进一步的破坏, 因此荧光量子转换效率就会随着温度的上升而下降. 在本文测量中荧光积分强度的降低正说明了这一现象. 水杨酸钠的这一特性和若丹明 B (rhodamine B)、香豆素 4 (rosamine 4) 的荧光量子转换效率随温度变化特性相似^[9].

在混合溶剂中, 由于甲醇和乙醇的特性极其相似, 混合以后没有使荧光积分强度明显提高, 反而有点涨落. 水与甲醇和乙醇的极性以及各方的特性相差很大. 水分子和醇分子间以氢键连接形成一种醇的水合物. 这种水合物从实验上来看有利于水杨酸根的荧光辐射.

参 考 文 献

- [1] K. Watanabe, F. S. Johnson, Intensity measurements in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.*, 1953, **43** (1): 32~36
- [2] J. A. R. Samson, Absolute intensity measurements in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.*, 1964, **54** (1): 6~15
- [3] J. A. Myer, I. Itzkan, E. Kierstead, Dye laser action in the near ultraviolet. *Laser J.*, 1971, **3** (1): 19~20
- [4] G. Kunze, N. Getoff, Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute aromatischer Verbindungen von der Anregungsenergie in verschiedenen Lösungsmitteln. *Z. Phys. Chem.*, 1971, **76** (3~4): 113~126
- [5] Rinda Allison, Jay Burns, A. J. Tuzzolino, Absolute fluorescent quantum efficiency of sodium salicylate. *J. Opt. Soc. Am.*, 1964, **54** (6): 747~751
- [6] W. A. Thornton, Jr. Quantum efficiency of photoluminescent materials. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116** (2): 286~298
- [7] R. C. Weast, S. M. Selby, C. D. Hodgman et al., The chemical Rubber Co.. *Handbook of chem. and phys.*, 45th Edition, 1964~65 (E37)

- [8] 吴新杰. 邻苯二酚分子内氢键之核磁共振研究. 化学通报, 1981, (1): 10~12
- [9] F. P. Schäfer; Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag; *Topics in Applied phys.*, Vol. 1: *Dye Lasers*, 1977, p 21, 147, 148.

Fluorescence and laser characteristics of sodium salicylate in polar solvents

XIE FANGQING WANG XIAOYI XIA YUXING ZHANG MINGYUE JIA XIANDE

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics of Academia Sinica, Hefei 230031*)

(Received 13 July 1991; revised 27 January 1992)

Abstract

Fluorescence and laser characteristics of the sodium salicylate in polar solvents have been studied systematically. Through comparing its emission spectra and the distribution of tunable laser energy it is found that there is a strong self-absorption of excited states in sodium salicylate. The curves of fluorescence intensity via solution temperature are given for these kinds of solution. It was considered that these temperature responses are due to the flexible plane molecular structure of sodium salicylate.

Key words Fluorescence, laser, temperature characteristics.