

# 脉冲激光光声量热装置的研制及用之对香豆素激光染料无辐射跃迁过程的研究

宋小清\* 陈建新 张兴康 徐广智 唐有祺

(中国科学院化学研究所)

(北京大学化学系)

本文报道了一套适用于液相体系的高灵敏度脉冲激光光声量热装置的建立。用此仪器对香豆素激光染料 C428, C47 和 C120 的无辐射过程进行了研究, 测得它们在水乙醇中的无辐射跃迁量子产额分别为 0.50, 0.47 和 0.38。

无辐射过程是光物理和光化学过程中非常复杂和重要的去激活过程。通过研究无辐射过程可更清楚和全面了解各种光物理和光化学过程机理<sup>[1]</sup>。但目前对无辐射过程的研究无论是广度上还是深度上都远不如对辐射过程的研究, 其重要原因之一是无光辐射过程十分复杂和快速, 缺乏有效的研究实验方法<sup>[1]</sup>。另外, 在研究光化学反应过程中, 缺乏一种能测量快速光化学反应热及研究反应中间体热力学性质的实验方法。新近发展起来的脉冲激光光声技术为解决上述难题提供了一种直接的有效手段<sup>[2, 3, 4, 5, 6]</sup>。鉴于上述原因, 我们设计研制了一套脉冲激光光声量热装置, 并应用此仪器研究了三种香豆素激光染料在无水乙醇中的无辐射跃迁过程。

## 脉冲激光光声量热技术原理简述

Lewis J. Rothberg 等<sup>[2]</sup>首先从数学上推导出脉冲光声技术的理论模型。寿命为 $\tau$ 的瞬态物经无辐射衰变放出的热为 $h_0$ , 在溶液中热膨胀产生的声波经压电传感器转变为电信号(光声信号) $V_{PA}$ 。

1. 对短寿命瞬态物,  $\nu\tau \ll 1$  即  $\tau \ll 1/\nu$  则

$$V_{PA}(t) \propto \frac{h_0 A}{4\pi\tau_0} e^{-t/\tau_0} \quad (1)$$

$V_{PA}$  与  $h_0$  和  $A$  成正比, 与寿命  $\tau$  无关。

2. 对长寿命瞬态物,  $\nu\tau \gg 1$  即  $\tau \gg 1/\nu$  则

$$V_{PA}(t) < \frac{h_0 A}{4\pi\tau_0} \frac{2e^{-t/\tau_0}}{\nu\tau} \quad (2)$$

式(1)和式(2)中 $\nu$ 代表压电传感器的特征频率(本文中 $\nu = 370\text{kHz}$ );  $\tau_0$ 代表传感器振

动弛豫时间(本文中 $\tau_0=0.2\text{ms}$ );  $r_0$ 代表入射光束与传感器前表面之间的垂直距离。A是溶液的光密度(或吸收)。

式(2)中 $V_{PA}$ 除与 $h_0$ 和A成正比外,还与 $\tau$ 成反比。因 $\nu\tau \gg 1$ ,故 $V_{PA}$ 很小,即长寿命瞬态物衰变过程对光声信号贡献很小。应用此原理我们就能将长寿命和短寿命瞬态物衰变过程区分开。

另外,光声信号强度还与激光能量和仪器的响应灵敏度有关,我们将在仪器校准部分讨论这些因素及其相互关系。

## 实 验 部 分

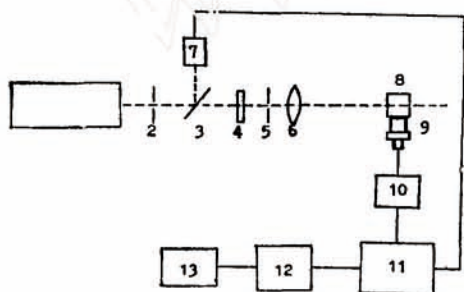


图1 脉冲激光光声量热装置框图

Fig. 1 Representation of the pulsed laser photoacoustic calorimeter.  
1.  $N_2$  laser, 2. iris 1, 3. quartz flat, 4. filter, 5. iris 2, 6. lens, 7. photodiode, 8. photoacoustic cell, 9. transducer, 10. preamplifier, 11. digital storage oscilloscope, 12. micro-computer, 13. printer

1. 仪器装置及工作原理 图1是我们建立的脉冲激光光声量热装置框图。压电传感器和光声池参考文献<sup>[7]</sup>设计制作。压电元件采用“复合夹心PZT压电陶瓷材料”制成园片,厚度2mm,直径5mm。传感器灵敏度达 $4 \times 10^{-5} \text{V/Pa}$ ,特征频率约为370kHz。光声池由不锈钢制成,池内孔直径15mm,内表面经仔细研磨抛光,以减小池壁对杂散光及声波的吸收、反射及折射。窗口选用石英平面镜并镀膜增透膜以减小窗口本身吸收入射光所产生的假光声信号。

脉冲激光束(北京光电所产QJD-9型氮分子激光器,波长337.1nm,脉宽5ns,能量 $<0.1\text{mJ}$ (衰减))通过石英透镜( $f=20\text{cm}$ )聚焦后(光斑直径 $<1.5\text{mm}$ )射入光声池,激发态分子通过无辐射弛豫放出热量在溶液中

引起压力振动(声波)经压电传感器转换成电信号后输入前置放大器(自制,频率范围200Hz—200kHz,频响 $<0.7\text{dB}$ ,宽带2Hz—500kHz)进行放大,放大后的光声信号输入数字存贮示波器(日立VC-3401)。光声信号在数字存贮示波器上累加平均64次后通过IEEE488接口从示波器输入微机(Apple II)进行处理。平均64次后的光声信号波形如图2所示。

在实验中我们观察到稳定和重复的光声信号波形。即光声信号波形只与溶剂有关,与溶质无关<sup>[2]</sup>。因稀溶液中光声信号波形相同,只是其振幅即光声信号强度(图2(b))因放出的热量 $h_0$ 不同而不同。因此我们可以指定某一信号峰振幅(本文用峰面积)来代表光声信号强度。选用从声波发射中心(受光照液柱)直接传出且最先到达传感器的第一个振动峰作标准来计算光声信号强度,用这种方法对同一样品多次测量结果表明相对测量误差 $<5\%$ 。

2. 试剂及仪器 苋酮,苋(Fluka, Purum),若丹明6G(MERCK)和香豆素激光染料C428, C47和C120都是光谱纯样品。溶剂为分析纯无水乙醇(北京化工厂)。

溶液的吸收( $\lambda=337.1\text{nm}$ )用日立340紫外分光光度计测量(精度0.001)。光声信号强度由以上所述激光光声量热装置测定。

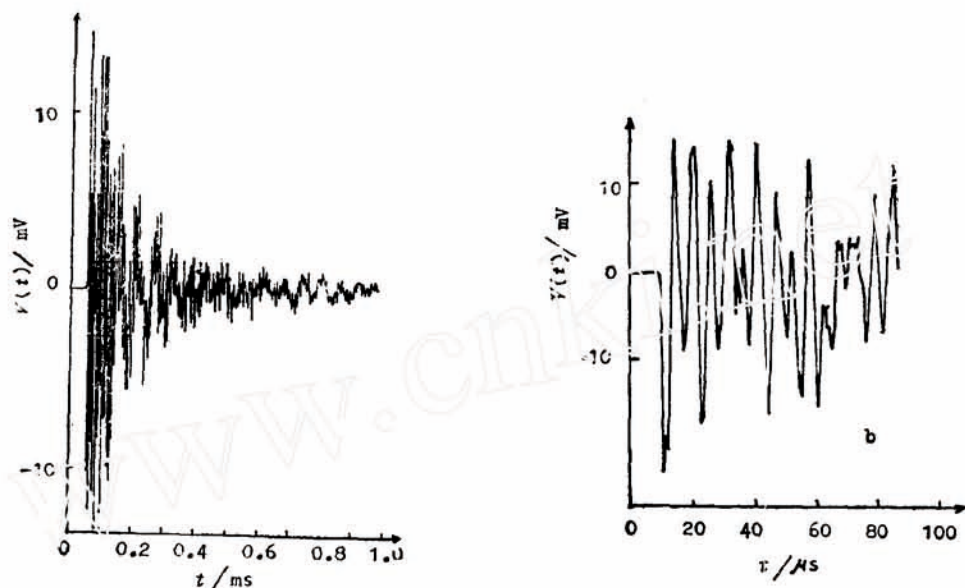


图2 无水乙醇中芴酮 ( $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) 的光声信号波形  
 Fig.2 The photoacoustic waveform of dilute fluorenone ( $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) in absolute ethanol.  
 a. a complete experimental waveform  
 b. a partial experimental waveform

## 结 果 及 讨 论

1. 仪器的校准 为了能测定绝对量的大小, 必须首先建立本仪器热量  $h_0$  与其产生的光声信号强度大小之间的定量关系. 我们选择芴酮、葱和若丹明 6G 作为标准物对仪器进行校准. 文献中对这些分子研究最多, 且其荧光量子产额有标准数据可查. 这些分子在空气饱和和无水乙醇中无光化学过程及长寿命的光物理中间物形成<sup>[2]</sup>, 所以可以据下式求出其相应无辐射跃迁量子产额  $\phi_{nr}$ :

$$\phi_{nr} = 1 - \phi_f \frac{\bar{\nu}_f}{\nu_{exc}} \quad (3)$$

式中  $\nu_{exc}$  为激发光频率,  $\bar{\nu}_f$  为平均荧光频率. 若激发态通过无辐射跃迁放出的那一部能量为  $\phi_{nr} E_p A$  ( $E_p$  为激发光能量), 则由此产生的光声信号强度  $V_{PA}$  应为:

$$V_{PA} = K \phi_{nr} E_p A = K' \phi_{nr} A \quad (4)$$

式中  $K$  是仪器的灵敏度参数,  $K'$  是包含激发光能量的仪器灵敏度参数.

用测量的  $V_{PA}$  对吸收  $A$  作图 (见图 3), 得到直线的斜率为  $K' \phi_{nr}$ . 再根据标准物的文献值  $\phi_f$ ,  $\bar{\nu}_f$  由 (3) 式可算出三种标准物对应的  $\phi_{nr}$ . (见表 1), 然后用求得的斜率  $K' \phi_{nr}$  对  $\phi_{nr}$  作图 (见图 4), 此直线即为仪器灵敏度校准曲线. 直线拟合可求得斜率  $K' = 11.56$ . 显然, 若测得未知样品的  $V_{PA}$  及  $A$  值, 作图便可得  $V_{PA}/A$  (即  $K \phi_{nr}$  值), 再由校准曲线图 4 即可求得其无辐射跃迁量子产额  $\phi_{nr}$ .

2. 香豆素激光染料无辐射跃迁量子产额的测定 香豆素 (coumarins) 是“兰-绿”区一类非常重要的激光染料, 对其荧光量子产额及寿命等光物理性质已有大量研究<sup>[9]</sup>. 研

表1 标准物 $\phi_f^a$ ,  $\bar{\nu}_f^a$ 及 $\phi_{nr}$ 值, 实验值 $K'\phi_{nr}$

Table 1 Values of fluorescence quantum yield  $\phi_f^a$ , average fluorescence frequency  $\bar{\nu}_f^a$  and nonradiative quantum yield  $\phi_{nr}$  of the calibration compounds.

Calibration compound	$\phi_f^a$	$\bar{\nu}_f^a$	$\phi_{nr}$	$K'\phi_{nr}$
Fluorenone	0.01	19231	0.99	12.53
Anthracene	0.36	24900	0.70	9.48
Rhodamine 6G	0.95	17550	0.44	6.19

a: Data are from reference 8

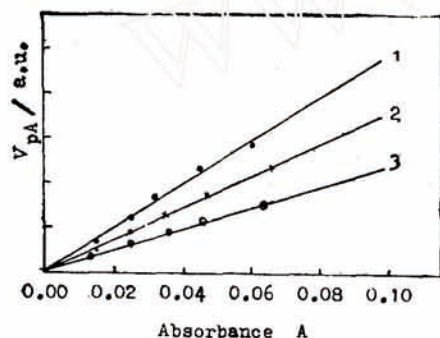


图3 标准物光声信号强度 $V_{PA}$ 对吸收 $A$ 作图  
Fig.3 Plot of photoacoustic response ( $V_{PA}$ ) vs. solution absorbance for the Calibration compounds fluorenone  
( $\bullet$ ), anthracene ( $\times$ ), rhodamine 6G ( $\circ$ )  
1: Fluorenone, 2: Anthracene,  
3: Rhodamine 6G

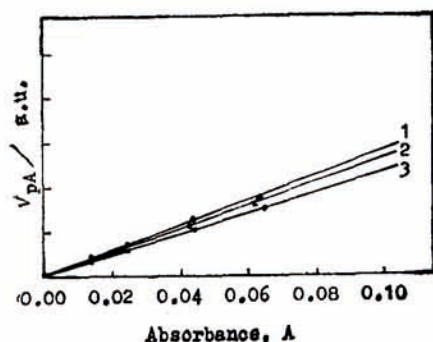


图5 三种香豆素衍生物在无水乙醇中的光声信号强度 $V_{PA}$ 对吸收 $A$ 作图  
Fig.5 Plot of photoacoustic response ( $V_{PA}$ ) vs. solution absorbance for three coumarins in absolute ethanol

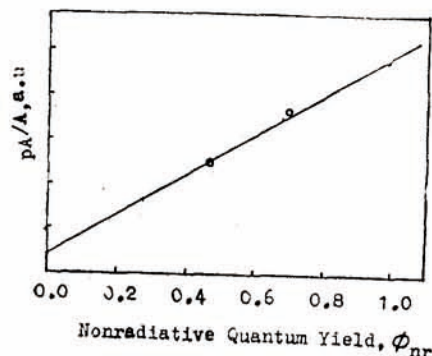


图4 仪器灵敏度校准曲线, 图3中 $K'\phi_{nr}$ 对 $\phi_{nr}$ 作图  
Fig.4 Instrumental calibration curve, each point represents calorimetric data for one compound (Table 1)

究发现, 溶剂对这些光物理性质有很大影响, 而溶剂效应主要影响其无辐射跃迁过程。脉冲激光光声装置恰是测量这种快速无辐射过程的理想方法。应用这种仪器我们测定了在无水乙醇中三种香豆素衍生物的无辐射跃迁量子产额 $\phi_{nr}$ 。香豆素衍生物的光声信号强度 $V_{PA}$ 对吸收 $A$ 作图如图5所示。据直线斜率 $K'\phi_{nr}$  ( $=V_{PA}/A$ )及图5的标准曲线求得的 $\phi_{nr}$ 列于表2中。

从表2数据可以看出, 在无水乙醇中, 7-位上取代胺基为刚性结构的香豆素衍生物, 其 $\phi_{nr}$ 要比非刚性取代胺基香豆素的 $\phi_{nr}$ 要大; 且胺基 $-NR_2$ 上R越大, 其 $\phi_{nr}$ 也越大, 即C47>C120。这个规律与文献<sup>[9]</sup>用荧光方法

间接推算得出的 $k_{nr}$ 变化规律一致。

系列取代香豆素衍生物的无辐射跃迁产额及其溶剂效应的研究正在进行中。

表2 香豆素衍生物在空气饱和和无水乙醇中的无辐射跃迁量子产额及其结构式

Table 2 Nonradiative decay quantum yields of coumarin in air-saturated absolute ethanol.

Coumarin name	$\phi_{nr}$	Structure
C428	$0.50 \pm 0.02$	
C47	$0.47 \pm 0.02$	
C120	$0.38 \pm 0.02$	

致谢：中国科学院声学所的兰军、张克森和刘雪琴三位同志在压电传感器及前置放大器的设计制作方面给予了热情的帮助。本所赵开盛高级工程师在IEEE 488接口联机方面给予了帮助。在此作者一并致以衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Baldassare DiBartolo, ed., "Radiationless Processes", Plenum Press, New York, 1980, p. 431.
- [2] Rothberg, L. J., Peters, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 3464.
- [3] Simon, J. D., Peters, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5156.
- [4] Komorowski, S. J., Grabewski, Z. R., *J. Photochem.*, 1985, 30, 141.
- [5] Surkey, T. J., David Griller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1259.
- [6] Yang, G. K., Peters, K. S., *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 125, 566.
- [7] Patel, C. K. N., Tam, A. C., *Reviews of Modern Physics*, 1981, 53, 517.
- [8] (a) Wilkinson F, "Organic Molecular Photochemistry" Birks, J. B., ed., Wiley. New York, Vol. 2, 1975, p. 95.  
(b) Berlman, I. B. "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", 2nd ed., Academic Press, New Oork, 1971.  
(c) Yoshihara, K., Kearns, D. R., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 1991.
- [9] Guilford Jones II, William R. Jackson, Chol-yoo Choi and William R. Bergmark, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 294.

**PULSED LASER PHOTOACOUSTIC CALORIMETER  
AND THE DIRECT MEASUREMENTS OF RADIATIONLESS  
QUANTUM YIELDS OF COUMARINS**

Song Xiaoqing\* Chen Jianxin Zhang Xingkang Xu Guangzhi

*(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)*

Tang Youqi

*(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)*

**ABSTRACT**

A high sensitive pulsed laser photoacoustic calorimeter for liquid sample has been set up in our laboratory. Using this equipment, the radiationless quantum yields of three coumarins in absolute ethanol were measured to be  $0.50 \pm 0.02$ ,  $0.47 \pm 0.02$ , and  $0.38 \pm 0.02$  for C428, C47 and C120, respectively.