

若丹明6G-甲酚紫分子间能量 转移的荧光光谱研究

张桂兰 陈文驹*

(南开大学现代光学研究所)

本文研究了若丹明6G-甲酚紫组成施主-受主对的混合乙醇溶液中分子间能量转移的机制,着重研究了甲酚紫的荧光强度与其浓度的变化关系。在甲酚紫的浓度较高时,其自吸收效应对荧光强度影响很大,不能忽略。考虑了甲酚紫的自吸收效应之后,对Birks的理论公式做了修正,得到了辐射转移和Förster转移两种过程中受主荧光强度与受主浓度的关系式。

分子间能量转移是光物理学、光化学和光生物学中的一个重要问题,有关光化学反应、光合作用等许多过程都与分子间的能量转移过程直接相关。观测施主或受主分子的荧光光谱,是研究分子间能量转移的一种有效方法。近年来,有关这方面的研究,已有不少报导^[1-5]。我们曾研究了Rh6G(若丹明6G)和DMTC(*N,N'*-二甲基噻嗪菁碘盐)混合乙醇溶液中二者之间的能量转移机理^[4]。但由于DMTC在乙醇中的溶解度小,无法获得较高浓度的溶液,因此只能研究DMTC荧光强度与Rh6G浓度的变化关系,而不能研究DMTC荧光强度与其自身浓度的依赖关系。为此,本文选择在乙醇中溶解度较大的甲酚紫作为受主分子,以便研究受主荧光强度与其自身浓度的变化关系。但是,在较高浓度条件下,甲酚紫自吸收的影响颇为严重,而现有的理论计算很少考虑这种自吸收的影响,致使理论计算与实验结果不甚相符。本文考虑了这种自吸收的影响,对现有理论公式进行了修正,得到一个受主荧光强度与其浓度关系的理论公式。

实 验

样品与溶剂 若丹明6G和甲酚紫均为天津市染料工业研究所提供的激光染料。乙醇溶剂取市售的分析纯无水乙醇,用新制的乙醇镁回流1小时,蒸馏备用。

实验装置 测量Rh6G-甲酚紫混合溶液荧光光谱的实验装置如同文献[4]所述。实验条件在文献[4]中已作了详细说明。为了尽可能缩短荧光在比色池中的传播距离,以减少溶液对荧光的吸收衰减,入射光束紧靠近样品池的荧光出射窗内壁。

实验结果

1. 取甲酚紫浓度固定为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 改变Rh6G的浓度分别为 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 1×10^{-4} 、 3×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 8×10^{-4} 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. 测量这些混合溶液的甲酚紫荧光光谱, 若干典型浓度的荧光光谱如图1所示. 由图可以看到, 甲酚紫的荧光强度随Rh6G浓度增大而增强, 但其荧光峰波长不变.

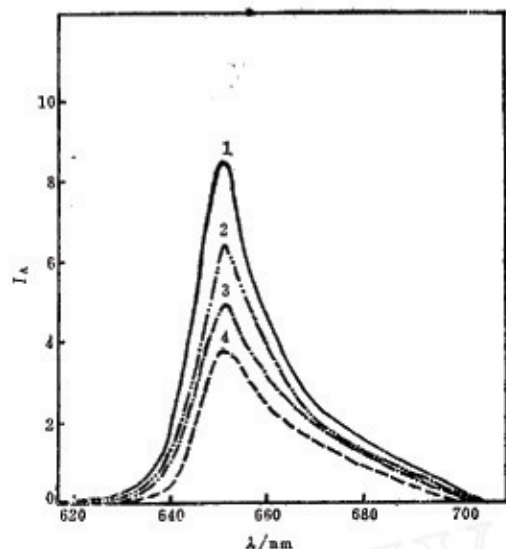


图1 Rh6G-甲酚紫混合溶液中的甲酚紫荧光光谱
Fig.1 Fluorescence spectra of Cresyl Violet in Rh6G-Cresyl Violet mixture solutions (Cresyl Violet concentration = $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)
Rh6G concn. (mol L^{-1}),
1) 1×10^{-5} ; 2) 8×10^{-4} ; 3) 3×10^{-4} ;
4) 1×10^{-4}

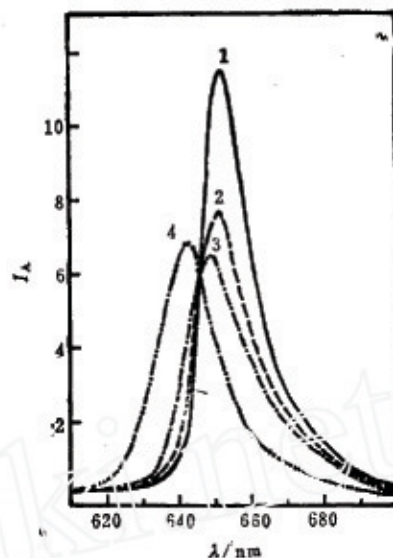


图2 Rh6G-甲酚紫混合溶液中的甲酚紫荧光光谱
Fig.2 Fluorescence spectra of Cresyl Violet in Rh6G-Cresyl Violet mixture solutions (Rh6G concentration = $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
Cresyl Violet concn. (mol L^{-1}),
1) 2×10^{-3} ; 2) 1×10^{-3} ;
3) 8×10^{-4} ; 4) 1×10^{-4}

2. 取Rh6G浓度固定为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 改变甲酚紫的浓度分别为 6×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 3×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 8×10^{-4} 、 1×10^{-3} 和 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. 测量了这些混合溶液的甲酚紫荧光光谱. 其中若干典型浓度的荧光光谱如图2所示. 从图可见, 不仅甲酚紫的荧光强度随其浓度的增大而增强, 并且其荧光峰波长也随其浓度的增大而发生红移. 甲酚紫的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 时峰波长为622nm, 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时峰波长移至652nm, 红移了30nm.

讨 论

1. 图3给出峰强归一化后的Rh6G的荧光光谱以及甲酚紫的吸收光谱和荧光光谱. 吸收光谱采用岛津UV365型紫外可见分光光度计测得. 由图可见, Rh6G的荧光光谱与甲酚紫的吸收谱有重叠, Rh6G-甲酚紫共存时可以组成施主-受主对. 当Rh6G分子因吸收氮分子激光而处于激发状态时, 通过分子间能量转移作用将能量传递给甲酚紫, 从而使甲酚紫被激发并

发射荧光。观测甲酚紫荧光的变化可以研究二种分子间的能量转移。众所周知，分子间能量转移的机理随混合溶液的浓度而改变。当浓度较低时，分子间距离较大，能量转移主要是通过辐射转移的方式来实现；当浓度逐渐增高时，分子间距离逐渐缩短，但当其保持一定的距离而未发生严重的分子碰撞时，能量转移将逐渐转变为长程偶极-偶极相互作用的 Förster 转移。Förster 转移是无辐射转移。当 Förster 转移速率等于被激活施主退激活的固有速率时，溶液的浓度称为临界转移浓度，用 c_0 表示。根据 Förster 公式得出^[6]

$$c_0^2 = \frac{8 \times 10^3 \pi^3 n^4}{N K^2 Q_D \ln 10} \left[\int_0^\infty \frac{f_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \right]^{-1} \quad (1)$$

式中， N 是阿伏伽德罗常数； $K = \frac{2}{3}$ ； n 的溶剂的折射率， $n = 1.36$ ； Q_D 是 Rh6G 荧光量子产率， $Q_D = 0.95$ ； $f_D(\nu)$ 是归一化的 Rh6G 荧光光谱强度； $\epsilon_A(\nu)$ 是甲酚紫的摩尔消光系数。取实验得到的有关数据代入(1)式，计算出 $c_0 = 1.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 。即当混合溶液的总浓度小于 $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，Rh6G-甲酚紫的能量转移主要是辐射转移，而当浓度接近于乃至大于 $1.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，将逐渐转变以 Förster 转移为主。分子间的无辐射转移除了 Förster 转移外，还有碰撞转移^[8]。但只有当溶液浓度大于 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ，这种碰撞转移才显著^[8]。本文是在浓度小于 $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 下工作，故碰撞转移的影响可以忽略不计。因此，下文只讨论辐射转移和 Förster 转移两种机制。

2. 关于甲酚紫荧光强度与 Rh6G 浓度的关系 图 1 的结果表明，甲酚紫荧光的峰值波长是固定的，并不随 Rh6G 的浓度而变。又因为甲酚紫的浓度是固定的，其自吸收因子也

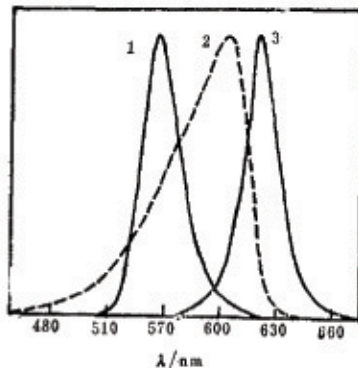


图 3 Rh6G 的荧光光谱以及甲酚紫的吸收光谱和荧光光谱 (峰强归一化)
Fig.3 Fluorescence spectrum of Rh6G, absorptional and fluorescence spectra of Cresyl Violet (intensity normalized)
① fluorescence spectrum of Rh6G
② absorptional spectrum of Cresyl Violet
③ fluorescence spectrum of Cresyl Violet

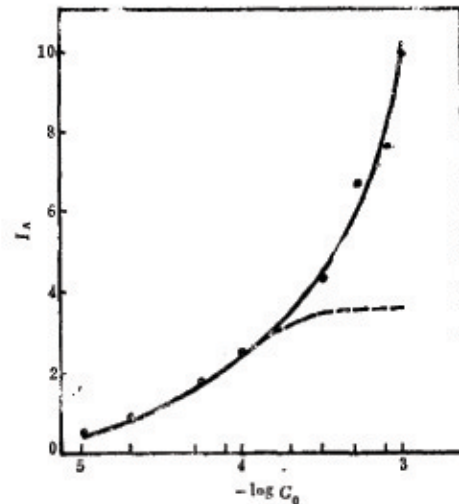


图 4 甲酚紫荧光强度 I_A 与 Rh6G 浓度 c_0 的关系
Fig.4 Plot of Cresyl Violet fluorescence intensity vs Rh6G concentration
... experimental results
— theoretical calculation

是一恒定值而可不予考虑。因此，我们可以简单的测量甲酚紫荧光的峰强度 I_{max} (相对值) 与 Rh6G 浓度 c_D 的关系，其结果如图 4 中的黑点所示。因为在无 Rh6G 存在时，甲酚紫也有微弱荧光，故在测量荧光强度时须扣除甲酚紫的本底荧光强度。

我们在文献[4]中已详细讨论过受主荧光峰强度 I_{max} 与施主浓度 c_D 的关系。当分子间能量转移主要是辐射转移时，

$$I_{max} = A(1 - 10^{-\epsilon_D c_D l_D}) \quad (2)$$

式中， A 是一常数，由拟合得出； ϵ_D 是 Rh6G 在 $\lambda = 337.1\text{nm}$ 处的摩尔消光系数； l_D 是 Rh6G 对泵浦光的吸收长度。

当分子间能量转移是 Förster 转移时，

$$I_{max} = B(1 - 10^{-\epsilon_D c_D l_D})(c_D + c_A)^2 \quad (3)$$

式中， B 是一常数，由拟合得出； c_A 是甲酚紫浓度。将从实验得到的数据代入(2)和(3)式，计算得出 I_{max} 与 c_D 的关系曲线如图 4 所示。可见，理论计算与实验结果很好符合。

3. 关于甲酚紫荧光强度与其浓度的关系 图 2 的结果表明，甲酚紫荧光峰的波长随甲酚紫自身的浓度增大而向长波移位。因此，在这个关系中不能简单的测量荧光峰强度而需要测量其荧光谱带的积分强度 I_A 。Birks^[7] 曾研究了受主荧光强度 I_A 与受主自身浓度 c_A 的关系。当分子间能量转移是辐射转移时，甲酚紫的荧光总强度为

$$I_A = C Q_A \int_0^{\infty} f_D(\nu) [1 - 10^{-\epsilon_A(\nu) c_A l_A}] d\nu \quad (4)$$

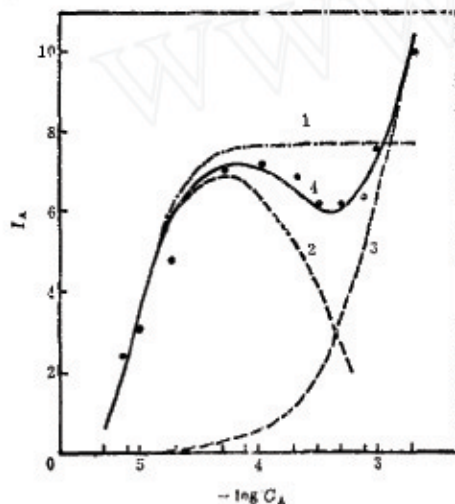


图 5 甲酚紫荧光强度 I_A 与甲酚紫浓度 c_A 的关系
Fig.5 Plot of Cresyl Violet fluorescence intensity vs itself concentration

- ... experimental results
- ① theoretical calculation from eq. (4)
- ② theoretical calculation from eq. (5)
- ③ theoretical calculation from eq. (7)
- ④ theoretical energy transfer process

式中， Q_A 为甲酚紫的荧光量子产率； $f_D(\nu)$ 为 Rh6G 的归一化荧光线型函数； $\epsilon_A(\nu)$ 为甲酚紫的摩尔消光系数； c_A 为其浓度； l_A 为其吸收长度。以上参数均可从实验得出。 C 为常数，由拟合得出。将所得参数代入(4)式，求得 $I_A \sim c_A$ 的关系曲线为图 5 中的曲线①，而实验测量得到的 $I_A \sim c_A$ 关系的结果为图 5 中的黑点所示。显然，计算结果与实验结果相差甚远。而且理论计算结果是 I_A 起初随 c_A 值的增大逐渐增强，然后趋向平坦。考虑到 Förster 转移，Birks 理论总的结果是 I_A 随 c_A 值的增大而单调地增强^[7]。但实验结果是浓度 c_A 为 $4 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ 左右时， I_A 反而下降，出现一个凹谷，如图 5 所示。这个现象无法从 Birks 公式(4)中计算得出。

因为甲酚紫的吸收光谱与其荧光光谱有很大部分相互重叠(见图 3 示)，且甲酚紫在其荧光峰波长附近的摩尔消光系数也较大。因此，当溶液中甲酚紫的浓度较高时，其自吸收效应对荧光强度的影响就会严重，不能不予考虑。Birks 理论的缺陷就在于忽略了自吸收的

影响。考虑自吸收效应, 实际测量到的甲酚紫的荧光强度应修正为

$$I'_A = I_A \int_0^\infty f_A(\nu) 10^{-\epsilon_A(\nu) c_A l'} d\nu \quad (5)$$

式中, $f_A(\nu)$ 为甲酚紫的归一化荧光型函数; l' 为甲酚紫荧光在样品池中的传播长度 (即荧光斑与样品池出射窗内壁的距离), 取 $l' = 0.3\text{mm}$ 。根据实验测得的数据代入 (5) 式计算得出 $I_A \sim c_A$ 的关系曲线为图 5 中的曲线②。

当分子间能量转移是 Förster 转移时, 转移速率为 $K = \frac{1}{\tau} \left(\frac{c_D + c_A}{c_0} \right)^2$, 其中 τ 为 Rh6G 的荧光寿命。则当 Rh6G 因吸收泵浦光 I_0 而被激发时, 其转移的几率即为 $I_0 (1 - 10^{-\epsilon_D c_D l_D}) \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{c_D + c_A}{c_0} \right)^2$, 因而得到甲酚紫的荧光总强度为

$$\begin{aligned} I_A &= I_0 (1 - 10^{-\epsilon_D c_D l_D}) \cdot \frac{1}{\tau} \left(\frac{c_D + c_A}{c_0} \right)^2 P_A \int_0^\infty f_A(\nu) d\nu \\ &= D (c_D + c_A)^2 \int_0^\infty f_A(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (6)$$

式中, P_A 为甲酚紫分子被激发后的发光效率, D 为一常数, 由拟合得出。考虑到甲酚紫的自吸收效应, 实验测量到的甲酚紫荧光总强度应为

$$I'_A = D (c_D + c_A)^2 \int_0^\infty f_A(\nu) 10^{-\epsilon_A(\nu) c_A l'} d\nu \quad (7)$$

将实验得到的数据代入 (7) 式计算, 得出 $I'_A \sim c_A$ 的关系曲线为图 5 中的曲线③。曲线④是辐射转移和 Förster 转移的综合结果。可见, 考虑了甲酚紫的自吸收效应, 理论计算与实验结果能较好相符。

结 论

在 Rh6G 和甲酚紫并存的混合溶液中, 两者将形成施主-受主对, 发生分子间的能量转移。在本文所工作的浓度范围内, 这种转移主要只是辐射转移和远程偶极-偶极作用的 Förster 转移两种类型。但当甲酚紫浓度较高时, 其自吸收效应对甲酚紫荧光强度的影响颇为严重, 必须予以考虑。实验测量受主的荧光强度 I_A 与其浓度 c_A 的关系曲线, 浓度 c_A 在 $4 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ 附近出现凹谷就是自吸收影响的结果。

参 考 文 献

- [1] Schwartz, F.P., Meot-Ner (Maner), M., *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 5206.
- [2] Vieira Ferreira, L.F., *J. Lumin.*, 1986, 34, 235.
- [3] Vieira Ferreira, L.F., *J. Lumin.*, 1986, 35, 301.
- [4] 陈文胸、林世雄、林美荣、张桂兰等, 物理化学学报, 1986, 2, 301.
- [5] 袁淑君, 发光学报, 1988, 9, 65.
- [6] Lumb, M. D., 《Luminescence Spectroscopy》, Chapter 2, Academic Press, London, 1978.

- [7] Birks, J.B., Kuchela, K.N., *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 77, 1083.
[8] Turro N.J., «Modern Molecular Photochemistry», Chapter 9, The Benjamin/Cummings Publishing Co., 1978.

FLUORESCENCE SPECTROSCOPIC STUDIES ON INTERMOLECULAR ENERGY TRANSFER OF RH6G-CRESYL VIOLET MIXTURE SOLUTION

Zhang Guilan Chen Wenju*

(*Institute of Modern Optics, Nankai University*)

ABSTRACT

In this paper, we have studied the mechanism of intermolecular energy transfer of Rh6G and Cresyl Violet which form a donor-acceptor pair in mixture solution. The relationship between the fluorescence intensity of Cresyl Violet and its concentration has been emphatically studied. The effect of self-absorption of Cresyl Violet upon the fluorescence intensity is appreciable and can not be ignored, as the concentration of Cresyl Violet being high. Considering the effect of self-absorption, we have modified the theoretical formula obtained by Birks, and deduced the relative expressions of acceptor fluorescence intensity and acceptor concentration for both radiative transfer and Förster transfer processes.