

极性染料溶液的微微秒动态荧光光谱移位

I. M. Gullis

李伟良 余振新

(Byelorussian State University, USSR) (中山大学激光与光谱学研究所)

提 要

本文测量了染料分子 DCM、甲酚紫、DODCI 和 DTDCI 在极性溶剂中的微微秒时间分辨荧光光谱; 作者将动态的光谱移位归结为由于溶质分子激发态与基态偶极矩的显著差异而引起的周围溶剂分子的介电弛豫; 并从动态的光谱移位得到的弛豫时间很接近由连续腔体理论模型求得的计算值, 表明连续腔体模型用于描述动态的光谱移位现象是适用的。

关键词: 动态光谱移位, 介电弛豫。

一、引 言

在极性溶剂中, 极性染料分子被超短激光脉冲激励后发生的荧光光谱位置及形状一般是随时间变化的。近年来, 人们从理论上^[1~4]和实验上^[5~8]都对这种动态荧光光谱移位作过研究。动态荧光光谱移位之所以引起人们如此的兴趣, 不仅是为了研究分子之间相互作用对染料溶液光谱性质的影响, 而且也是为了研究与时间有关的电子态之间的能隙对大量光物理过程的影响及其在非线性和瞬态现象中所起的重要作用。

动态荧光光谱移位包含了关于极性溶质分子激发态动力学以及它周围的溶剂分子的动力学信息, 如溶质分子内部的几何构型的弛豫——异构化^[9]、电荷转移络合物^[10]和激发态络合物^[11]的形成, 和由于溶质分子基态与激发态偶极矩的显著差异而引起的周围溶剂分子的介电弛豫等信息^[5~7]。如何对从动态荧光光谱移位中得到的信息作正确的解释一直是一个悬而未决的问题。

已有的关于动态荧光光谱移位的理论^[1~4]集中在描述溶质分子周围的溶剂分子的介电弛豫对动态荧光光谱移位的贡献, 它们都基于一个改进的 Onsager 连续腔体模型, 其中腔体周围的介质用一与频率有关的介电常数代表, 极性溶质分子由一个位于腔体中心的偶极子代表, 腔体的介电常数为 ϵ_0 , ϵ_0 与溶质分子的极化率 α 有关 ($(\alpha/a^3) = (\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 2)$, a 是腔体的半径)。应用德拜 (Debye) 介电弛豫模型, 所有理论都给出荧光光谱位置随时间指数变化的规律, 弛豫时间为

$$\tau_R = \frac{2\epsilon_\infty + \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \tau_D, \quad (1)$$

式中 τ_D 是德拜弛豫时间, ϵ_0 和 ϵ_∞ 分别为稳态和光学介电常数。

但实际的系统要复杂得多, 连续体模型没有考虑到在一些系统中, 除了普遍存在的(如偶极-偶极相互作用外, 尚存在特殊的相互作用, 特别是在醇类溶液中的氢键作用(值得注意

的是差不多所有的动态荧光光谱移位实验都以醇类作为溶剂);其次,所有连续体模型都假设反作用场的幅度与溶质分子的偶极矩成正比,在强的相互作用的情况下,可能会出现偏离正比关系,这样会导致非指数的弛豫过程,并使弛豫时间与溶质分子的偶极矩有关^[11]。

如果考虑上述的复杂因素,人们很容易会怀疑连续体模型对描述动态荧光光谱移位的适用性。尽管有人研究过稳态荧光光谱与温度的关系,所得的结果与连续体模型理论一致^[14],显然仍有必要进行直接的动态荧光光谱移位的动态(微微秒)测量。目前关于这方面的工作很有限,大多数仅仅是为了显示动态荧光光谱移位;一些作者^[15,16]对其实验结果的解释并不合理;只有在文献[9]中对从动态荧光光谱移位中得到的弛豫时间和从介电数据计算得到的弛豫时间作过定量的比较分析。

在本文中,我们报道对激光染料 DCM, 甲酚紫和锁模染料 DODOI、DTDOI 的动态荧光光谱移位微秒研究。

二、实 验

实验系统如图 1 所示。微微秒脉冲光源是一台同步泵浦的腔倒空可调谐染料激光器,输出波长调在 600 nm,当用于激励 DCM 时,用一个 KDP 倍频器把波长转换到 300 nm。时间分辨荧光光谱用一台小型光谱仪和一台同步扫描条纹照相机记录,小型光谱仪的像面落在条纹照相机的入射窄缝上。整个测量系统具有约 10 ps 的时间分辨率。

染料溶液的浓度保持在 $10^{-5}M$ 以下,以避免多分子的退激发途径。所有样品是 Kodak 公司的产品,溶剂是分析纯的。

在作低温测量时,样品池置于一台液氮致冷器的样品室内,样品的温度由一只直接浸在溶液中的铂金电阻测量,测量精度为 $\pm 0.5K$ 。

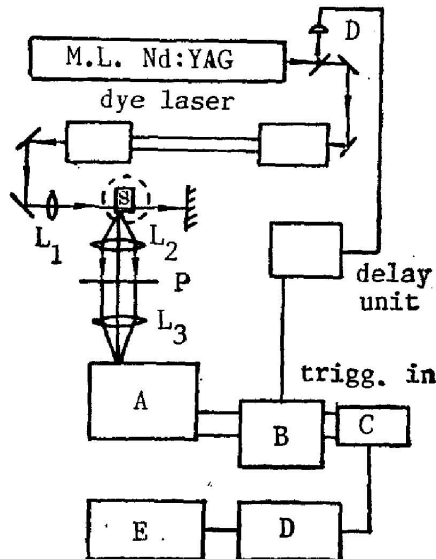


Fig. 1 Experimental setup for time-resolved fluorescence spectra measurements

A: monochromator; B: streak camera; C: OMA;
D: computer; E: data output

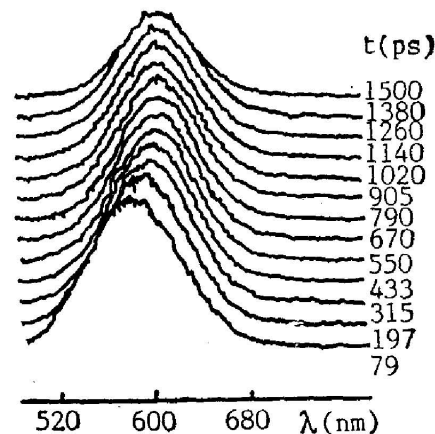


Fig. 2 Picosecond time-resolved fluorescence spectrum of DCM in isopropanol at 242K

三、结果与讨论

图 2 给出 DCM 在异丙醇中低于 242 K 的时间分辨荧光光谱, 可以看到在 1.5 ns 的时间范围内, 有明显的光谱红移(~ 25 nm)。

通过测量 DCM 的稳态荧光光谱, 发现在极性溶剂和异丙醇中, 荧光峰值在 606 nm, 而在非极性溶剂如四氯化碳中, 荧光峰值在 547 nm, 两者相对移动了 59 nm; 而且在弱极性溶剂如三氯甲烷和四氯化碳中, 观察不到动态荧光光谱移位。这些事实表明, DCM 的动态荧光光谱移位不能归结为受激 DCM 分子内部的几何构型的弛豫或电荷转移络合物和激发态络合物的形成, 作者认为这种光谱的移位与受激分子周围的溶剂分子的弛豫有关, 这是由于 DCM 激发态与基态偶极矩的巨大差异($\Delta\mu = \mu_e - \mu_g = 26.3 - 5.6 = 20.70^{[17]}$)。

于是, 我们可以这样来定性描述 DCM 的动态荧光光谱移位现象: 当 DCM 分子处于基态时, 极性的溶剂分子由于 DCM 分子的偶极矩的电场的存在而以一定的方式排列在 DCM 分子的周围, 使系统处于最低的能量状态; DCM 分子被瞬间激发后, 偶极矩突然增大(方向也可能改变), 而周围的溶剂分子却不能瞬间改变其排列方式, 于是这时系统处于一个非平衡状态, 具有较高的能量, 因而 DCM 分子发出的荧光也具有较短的波长, 随着溶剂分子根据 DCM 激发态偶极矩的大小和方向重新排列, 系统的能量会逐渐下降, 因此就能观察到荧光光谱的红移。

至于甲酚紫、DODOI 和 DTDCl, 动态荧光光谱移位现象不是很显著。作者认为: 这三种分子在溶液中都是以带正电的离子存在的, 溶质分子与溶剂分子的偶极-偶极相互作用与电荷-偶极相互作用相比较是很弱的, 因此即使激发态偶极矩有显著的变化, 也不会引起显著的动态荧光光谱移位。

如图 3 所示, 在不同的波长处, 荧光的衰减曲线是不同的。一些文章作者^[8,15]是从蓝端的衰减曲线的快分量或从红端的衰减曲线的上升部分来确定弛豫时间的。我们发现这样求得的弛豫时间在不同的波长处是不一样的。除非: (1) 在弛豫过程中, 荧光光谱的线形不变。(2) 归一化的荧光光谱对波长的导数在蓝端或红端的值不随时间而变。然而, 第二个条件是不能满足的。例如如果选择光谱蓝端某一波长处的荧光衰减曲线来计算弛豫时间, 由于显著的光谱移位, 当时间较长时, 在该波长处将出现光谱的尾部, 这样的荧光衰减并不能反映实际的光谱移位, 求得的时间常数并不等于光谱弛豫时间, 而且还与光谱的形状有关。

鉴于以上的分析, 作者认为比较可靠的数据处理方法是计算荧光光谱的重心

$$\bar{\lambda}(t) = \frac{\int \lambda I(\lambda, t) d\lambda}{\int I(\lambda, t) d\lambda}, \quad (2)$$

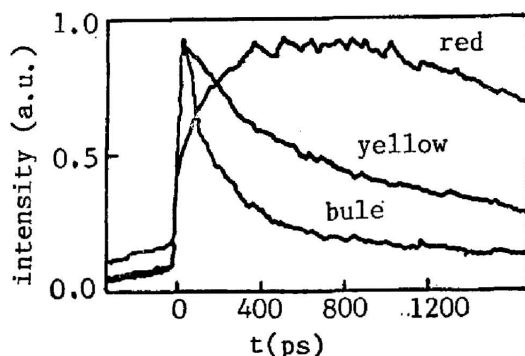


Fig. 3 Fluorescence decay profiles of DCM in three different spectral regions

图 4 给出 DCM 在异丙醇中在不同温度下以及在各种溶剂中在室温下的 $\bar{\lambda}(t)$ 与时间的关系。可见弛豫过程随温度的下降和粘度的增大而减慢。当温度不太低 ($T \geq 242\text{K}$) 时, 可以看到 $\bar{\lambda}(t)$ 趋于一个稳定值 $\bar{\lambda}(\infty)$ (曲线 6~13), 表明弛豫过程已经完成, 在这种情况下我们可以计算得动态光谱移位对数值 $S(t)$ 为

$$S(t) = \ln \left[\frac{1}{\bar{\lambda}(t)} - \frac{1}{\bar{\lambda}(\infty)} \right] \quad (3)$$

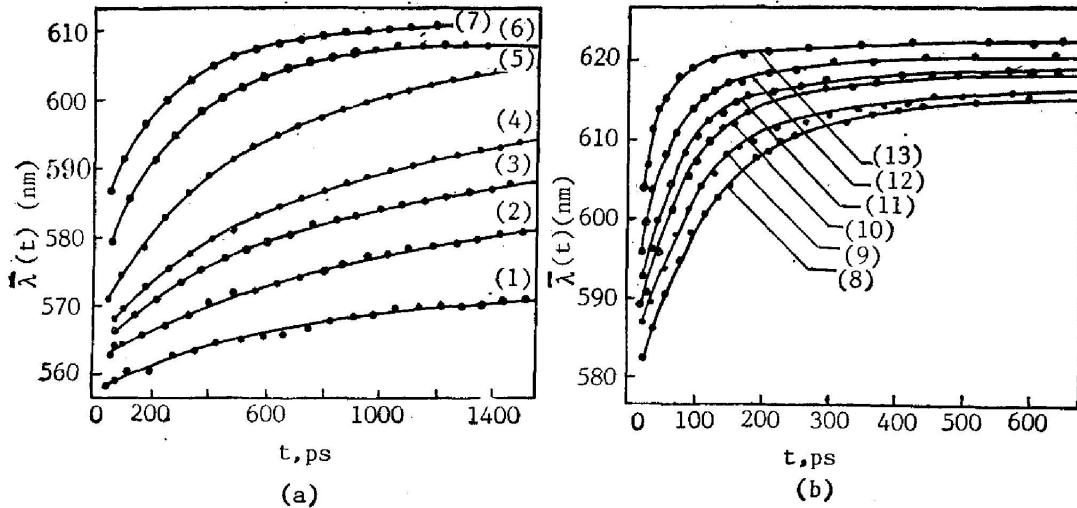


Fig. 4

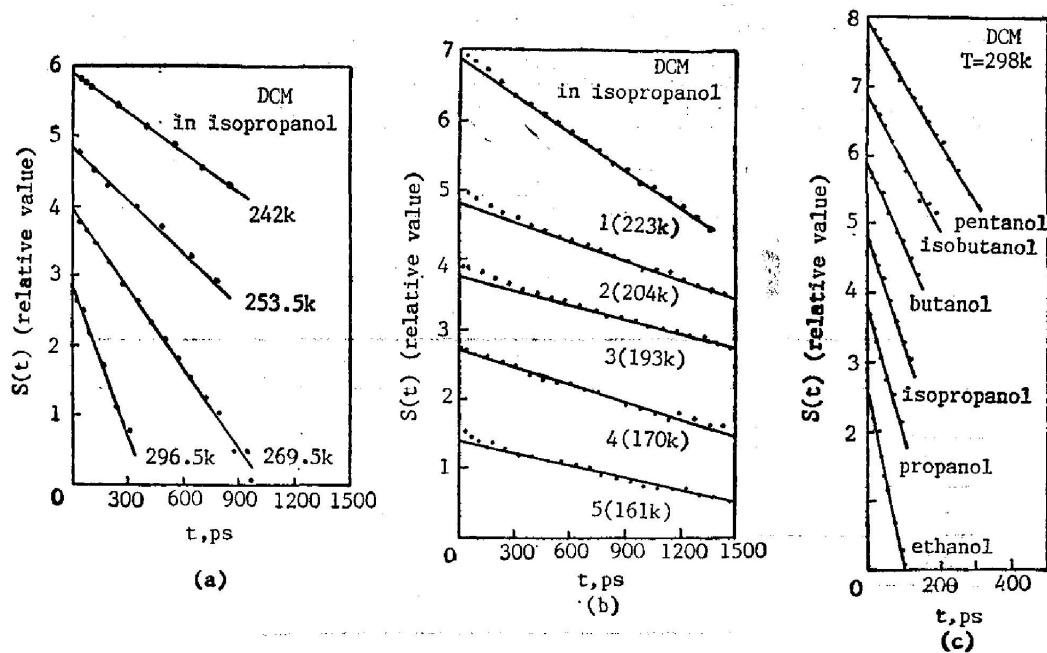
(a) Time dependent fluorescence spectral shifts of DCM in isopropanol at (1) 161K, (2) 170K, (3) 193K, (4) 204K, (5) 223K, (6) 242K and (7) 253.5K; (b) Time dependent fluorescence spectral shifts of DCM in (8) pentanol, (9) isobutanol, (10) butanol, (11) isopropanol, (12) propanol and (13) ethanol at 298K

结果如图 5(a)、(c) 所示, $S(t)$ 与时间的关系是线性的, 这表明在温度不太低时光谱弛豫过程是单指数的, 这和连续体模型的结果是定性一致的。图 5(a)、(c) 中直线的斜率给出的光谱弛豫时间 τ_s 列于表 1 中。

当温度低于 242 K 时, 可以看到在实验所及的时间尺度 (约 1.5 ns 内, 弛豫过程还未完成 (图 4 中曲线 1~5), 对此我们先用最小二乘法确定 $\bar{\lambda}(\infty)$, 然后再计算 $S(t)$, 结果如图 5(b) 所示。可以看到在初始阶段存在较快光谱弛豫过程; 在较长的时间区域内, 数据点给出一条直线, 表 2 列出于由直线的斜率算出的弛豫时间 τ_s 以及与之对应的介电弛豫时间。

介电弛豫的研究表明, 对于醇类这样的缔合性 (associating) 溶剂, 存在三个反常介电色散区^[12, 13], 在时域中分别对应三种介电弛豫机理和三个介电弛豫时间, 第一种是分子聚集体的整体转动, 弛豫时间 τ_1 是 10^{-10}s 的量级; 第二种是自由单体分子的转动, 弛豫时间 τ_2 是 10^{-11}s 的量级; 第三种是与 OH 基的转动有关的弛豫, 时间常数 τ_3 是 10^{-12}s 的量级。粘度的增大和温度的下降都会使三个介电弛豫时间变长。

我们认为在温度较高时观察到的单指数的光谱弛豫过程与醇类的第一介电弛豫机理有关, 弛豫时间 τ_s 与介电弛豫时间 τ_1 相对应, 与醇类的第二和第三介电弛豫机理有关的光谱

Fig. 5 Time dependence of $S(t)$ Table 1 Relaxation times (τ_R) calculated from dielectric data and relaxation times (τ_s) measured:

- (a) Data for DCM are taken from literatures.
 (b) Debye relaxation times.
 (c) Orientational relaxation times.

No.	molecule	solvent	T(K)	τ_1 (ps) ^{b)}	τ_R (ps)	τ_s (ps)	τ_{or} (ps) ^{c)}
0	DCM	ethanol	298	180	36	39	211
1		propanol	298	430	50	72	375
2		isopropanol	298	520	67	80	467
3			269.5	1470	155	145	
4			253.5	2980	275	240	
5			242	5280	445	340	
6		butanol	298	670	92	102	569
7		isobutanol	298	770	105	103	673
8	pentanol	298	930	145	130	762	
9	cresyl-violet	isopropanol	298	520	80	100	550
10		isobutanol	298	770	105	115	1080
11		pentanol	298	930	145	210	1280
12	DODCI	isobutanol	298	770	105	115	542
13	D'FDCl	isobutanol	298	770	105	100	587
14	DCS ^{a)}	butanol	297.0	580	120	100	
15			276.0	1400	270	280	
16			269.6	1800	330	370	

弛豫过程发生在短于 10ps 的时间内, 由于使用仪器所限不能分辨。但是当温度较低时, 由于弛豫过程随着温度的下降而减慢, 那就有可能观察到更快的弛豫过程的, 我们认为图 5(b) 正反映了这种情况, 曲线(1~3)在初始阶段出现的快过程, 应该与醇类的第二介电弛豫

机理有关;当温度下降到 170 K 时,光谱弛豫过程又呈单指数型(曲线 4),这时很可能是醇类的第二介电弛豫机理变得足够慢,以至与之对应的光谱弛豫过程覆盖了整个实验观察的时间区域,这样就解释了为什么从曲线 4 求得的弛豫时间会短于从曲线 3 求得的弛豫时间(表 2);当温度继续下降(到 161 K)时,又在初始阶段出现了快过程(曲线 5),这意味着很有可能观察到了与醇类的第三介电弛豫机理有关的光谱弛豫过程。

Table 2 Spectral relaxation times of DCM in isopropanol measured at low temperatures

T(K)	τ_s (ps)	Corresponding dielectric relaxation time
223	595	τ_1
204	1155	
193	1584	
170	1262	τ_2
161	1816	

表 1 也列出了 DCS 的实验数据^[9]以及醇类的第一介电弛豫时间 τ_1 和根据介电数据由方程(1)计算的光谱弛豫时间 τ_R 。介电数据取自文献[12, 13, 18, 19]。

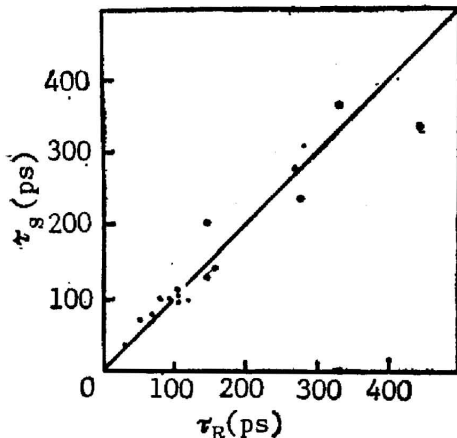


Fig. 6 Comparison of measured relaxation times (τ_s) with calculated relaxation times (τ_R)

图 6 比较了光谱弛豫时间的测量值 τ_s 和计算值 τ_R ,两者是很接近的。如果考虑到:(1)约 15% 的实验误差;(2)计算 τ_R 的一些不确定因素(如忽略了溶质分子的极化率);(3)图 6 中表明的不是 τ_s 正比于 τ_R ,而是 τ_s 等于 τ_R 的事实;(4)图 6 中就不同溶质分子,不同溶剂以及在不同温度下得到的结果,从而使作者有理由认为连续腔体模型用于描述极性分子体系的动态光谱移位现象是合适的。

最后,我们来分析其他作者提出的解释动态荧光光谱移位现象的观点。在文献[16]中,动态荧光光谱移位被解释为溶质分子和溶剂分子之间氢键结合能的改变。作者认为氢键结合能改变的论据并不令人信服。在极性溶液中,光谱移位不能唯一地(或主要地)用基态与激发态的氢键结合能的差异来解释,大量的实验材料证明^[14],对在极性溶剂中的极性分子,吸收和稳态荧光光谱的移位能够在连续体模型的理论框架中得到定量描述,而无需考虑到氢键作用。实际在这类强极性的分子系统中,偶极-偶极相互作用的强度是远远大于氢键作用的。而且文献[16]中 τ_s 的数据也和计算值 τ_R 很接近,这一点实际上就提供了反对该文的结论的论据。

文献[15]的作者试图把动态荧光光谱移位和溶质分子的取向弛豫联系起来,并把 τ_s 和取向弛豫时间 τ_{or} 等同起来。我们用时间分辨荧光退偏法测量了取向弛豫时间 τ_{or} (见表 1),显然 τ_{or} 总比 τ_s 大几倍。因此用溶质分子的取向弛豫来解释也是不正确的。对于强极性

的分子系统, 溶质分子的取向运动满足所谓的粘着(stick)边界条件, 即溶质分子带着粘在某上的一层溶剂分子一起转动, 很难想象此过程会导致动态荧光光谱移位。

参 考 文 献

- [1] Y. T. Mazurenko, N. G. Bakshiev; *Opt. Spectrosc.*, 1970, **28**, No. 3 (Mar), 490~495.
- [2] B. Bagchi, D. W. Oxtoby, G. R. Fleming; *Chem. Phys.*, 1984, **86**, No. 3 (May), 257~267.
- [3] G. van der Zwan, J. T. Hynes; *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, No. 20 (Sep), 4181~4188.
- [4] R. F. Loring, Y. Y. Yan, S. Mukamel; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **135**, No. 12 (Mar), 23~29.
- [5] W. R. Ware, S. K. Lee, G. J. Brant, P. P. Chow; *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, No. 9 (Nov) 4729~4733.
- [6] Y. T. Mazurenko, V. S. Udaltsov; *Opt. Spectrosc.*, 1977, **44**, No. 2 (Feb), 417~422.
- [7] L. A. Hallidy, M. R. Topp; *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, No. 23 (Nov), 2415~2419.
- [8] T. Okamura, M. Sunitani, K. Yoshihara; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **94**, No. 3 (Jan), 339~343.
- [9] A. Safarzadeh-Amiri; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **123**, No. 3 (Apr), 272~278.
- [10] E. M. Kosower, D. Huppert; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**, No. 4 (Apr), 433~435.
- [11] S. K. Gorbatshevich, I. M. Gulis; *J. Prikladnoi Spectrosc.*, 1987, **47**, No. 3 (March), 489~495.
- [12] R. H. Cole, D. W. Davidson; *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, No. 9 (Sept.), 1389~1397.
- [13] S. K. Garg, S. P. Smyth; *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, No. 4 (April), 1294~1301.
- [14] N. G. Bakshiev; *«Spectroscopy of intermolecular interactions»*, (Leningrad, 1970, in Russian).
- [15] S. L. Shapiro, K. R. Winn; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **71**, No. 3 (May), 440~444.
- [16] A. Docleli, G. Rulliere, P. Kottis; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **133**, No. 5 (Jan), 448~454.
- [17] M. Meyer, J. C. Mialocq; *Opt. Commun.*, 1987, **64**, No. 3 (Nov), 264~268.
- [18] H. A. Rizk, I. M. Elanwar; *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1968, **62**, No. 5~6 (Dec), 225~236.
- [19] D. Bertolini, M. Cassettari, G. Salvetti; *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, No. 1 (Jan), 365~372.

Picosecond study of time-dependent spectral shift in polar dye solutions

I. M. GULIS

(Byelorussian State University, USSR)

LI WEILIANG, YU ZHENXIN

(Laser and Spectroscopy Laboratory, Zhongshan University, Guangzhou)

(Received 12 December 1988; revised 24 April 1989)

Abstract

The picosecond time-resolved fluorescence spectra are measured for DCM, crystal violet, DODCI and DTDCI in polar solvents. The time-dependent spectral shifts (TDSS) are attributed to the dielectric relaxation of the solvent surrounding the solute molecule, whose dipole moment undergoes pronounced change upon excitation. The relaxation times obtained from TDSS are in good agreement with those calculated from the continuum cavity model, indicating the applicability of the continuum cavity model for the description of TDSS.

Key words: time-dependent spectral shift; dielectric relaxation.