文章编号：1000-5773(2006)01-0006-05

罗丹明 101 的高压荧光特性*

赵 智，丁泽军，王中平，唐旭东，张增明

（合肥微尺度物质科学国家实验室，中国科技大学物理系，安徽合肥 230026）

摘要：测定了粉末罗丹明 101(Rhodamine 101)及其在溶剂(甲醇、乙醇、水的混合液)中的高压荧光光谱。结果表明，粉末样品和溶液样品在高压下的发光性质有很大的区别。对于粉末样品，随着压力的增加，Rhodamine 101 的荧光强度下降很快，在大约 8 GPa 时荧光峰几乎消失；伴随着荧光强度的变化，荧光峰峰位发生了显著红移(8 GPa 内红移了近 100 nm)。对于溶液样品，其荧光强度随压力的增加降低较慢，到 13 GPa 时，强度约为常压的 10%，荧光峰峰位红移较小(13 GPa 内红移约 50 nm)。在压力作用下，Rhodamine 101 分子结构的变化和特殊的溶剂效应，分别是影响其在粉末状态和溶液中荧光性质的主要因素。

关键词：高压；罗丹明 101；荧光

中图分类号：O521.21 **文献标识码**：A

1 引 言

随着技术和设备研究的不断进步，简单、安全的高压发生装置——金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell，DAC)已被广泛地应用于高压研究领域。当样品尺寸在 100～250 μm 时，压强很容易达到几十甚至上百吉帕[1]。分子固体中存在相对较弱的分子间作用力，因此压力作为除温度外的另一个环境条件，对物质的各种性质可产生不同程度的影响。压力的基本作用是减小分子间或原子间的距离，从而增加相邻分子或原子电子轨道的重叠，使能级轨道受到不同程度的影响，进而影响到材料分子的物理和化学性质。高压光谱技术(高压拉曼光谱、高压荧光光谱、高压 X 射线衍射谱、高压吸收光谱)的完善，使压强与温度一样，成为材料性质研究中的决定性的变量，特别是高压发光光谱为研究物质的电子状态提供了强有力的帮助。

近年来，高压下发光材料的光物理和光化学性质引起了人们广泛的兴趣。杨国强等人研究了香豆素及其它一些有机化合物的高压光化学性质[2-3]。与香豆素一样，Rhodamine 是一组重要的激光染料[4]，如 Rhodamine B、Rhodamine 6G、Rhodamine 101 等，都有着十分广阔的应用前景。作为染料激光器的激活介质，Rhodamine 发光性质受分子结构、温度、溶剂极性及粘度等因素影响[5-7]，进而影响到输出激光的性质。与 Rhodamine B、Rhodamine 6G 相比，Rhodamine 101 有着更好的刚性和共平面性，因此其发光性质和前两者有所不同，它在乙醇中的荧光量子产率达到了 0.92[8]，远高于其它两种染料。对于这类具有高度荧光发射能力的化合物的荧光猝灭研究具有一定意义，它不仅能帮助我们认识在使用这类荧光材料时的种种限制，而且通过对猝灭机制的研究，还能使我们对该化合物分子激发态的行为特性有更为深入的了解，本工作拟从这一角度出发，对该类化合物的光物理性质作进一步研究。

本文中分别给出了粉末 Rhodamine 101 及其在溶剂中的高压荧光光谱，并对可能影响其荧光性质的因素进行了探讨，希望本工作能对合理使用该化合物提供有力的证据。

* **收稿日期**：2004-12-09；**修回日期**：2005-03-15

基金项目：国家自然科学基金(10025420，90206009)

作者简介：赵 智(1982—)，男，博士研究生，主要研究方向为高压下染料发光的性质；高压下各种介质中染料能量转移发光的性质；高压下稀土配合物发光的性质. E-mail：zhao82@mail.ustc.edu.cn

2　实　验

Rhodamine 101(以下简写为 Rh101)样品从德国 Sigma-Aldrich 公司购买。以 DAC 产生高压,两个Ⅱa型低荧光金刚石作压砧,砧面尺寸为 0.3 mm。以厚度为 0.2 mm 的 T301 不锈钢片作密封垫,并在垫片中央打一孔径为 0.2 mm 的小孔作样品腔,样品和红宝石颗粒放在小孔中。实验分两部分进行:(1) 不加传压介质,直接对垫片孔中的晶体粉末样品加压;(2) 以甲醇、乙醇、水的混合液(体积比 1∶3∶16)为传压介质,同时该传压介质也作为染料溶剂。根据红宝石荧光 R_1 线的红移与压力的关系[9],测得样品腔内的压力。荧光光谱用法国 JY 公司生产的 LABRM-HR 共聚焦激光拉曼光谱仪测定(检测波长上限为 1 000 nm,使用氩离子激光器激发,激发波长 514.5 nm,功率 10 mW)。

3　结果和讨论

3.1　粉末样品高压荧光

图 1(a)为 Rh101 粉末在不同压力下的荧光光谱。经 Lorentz 线型拟合后的光谱见图 2(a)。可以看到,常压下 Rh101 粉末的荧光呈典型的双峰发射,极值峰峰位分别位于 643.7 nm(荧光峰 F1)和 699.3 nm(荧光峰 F2)处。随着压力的增加,从常压到 1.7 GPa,低波长荧光峰 F1 的强度缓慢下降到常压下的 80%左右,高波长荧光峰 F2 的强度迅速降低到常压下的约 35%;相反,当压力加到 1.7 GPa 后,低波长荧光峰的强度快速衰减,而高波长荧光峰的强度降低得较慢,在 8 GPa 附近,两个荧光峰的强度都降低到几乎为零,如图 3(a)所示。在荧光强度发生变化的同时,两个荧光峰的位置都发生了显著的红移(8 GPa 内红移了近 100 nm)。对于 Rh101 粉末荧光光谱随压力的变化,可以归因于压力诱导下的分子结构的变化。

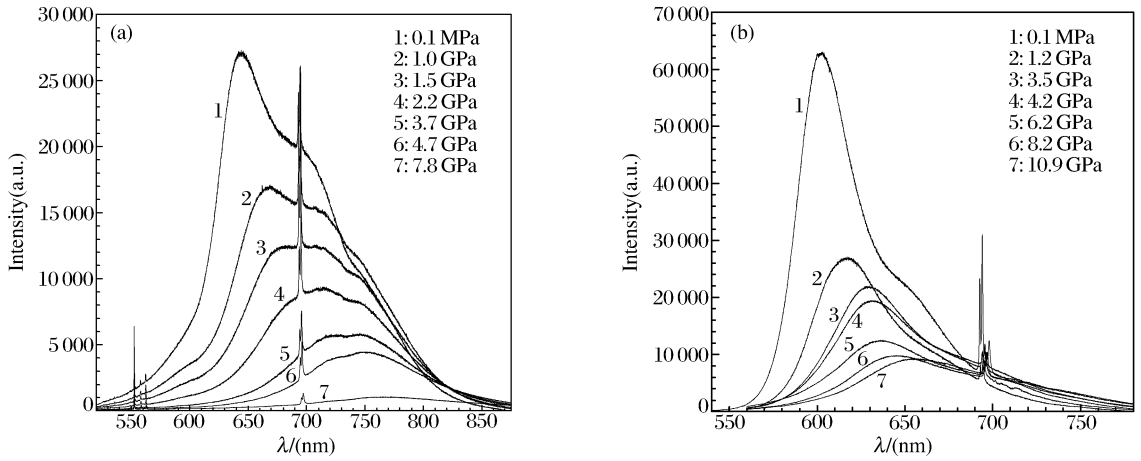


图 1　Rh101 粉末(a)和溶液(b)不同压力下的荧光光谱

Fig. 1　Fluorescence spectra of Rh101 powder (a) and solution (b) under different pressures

Rh101 的两种共振结构[10]如图 4 所示,(b)结构为(a)结构的分子内电荷转移(Intra-Molecular Charge Transfer,ICT)构型。和一般的以氧杂蒽为发色团的有机染料相似,其荧光发射对应于第一激发单线态 s_1 到基态 s_0 的跃迁,(a)结构主要存在于基态,分子激发后,(b)结构出现的几率增大。因此,s_1 激发态由 LE(Local Excited)态和 ICT 态共同组成。由于分子中的氮原子有较强的推拉电荷能力,所以 s_1 态主要以 ICT 态为主。基于这种机制可以认为,Rh101 粉末的荧光双峰发射分别对应于 LE 态到基态的跃迁(低波长荧光峰 F1)和 ICT 态到基态的跃迁(高波长荧光峰 F2)。从常压到 1.7 GPa,压力的增加使分子内电荷转移增强,破坏了 LE 态和 ICT 态的平衡,促进了 LE 态向 ICT 态的转变,但此时的分子间作用力还不足以使 ICT 态稳定,因此 LE 态荧光发射强度降低较小。既然压力促进了 LE 态向 ICT 态的转变,ICT 态荧光发射强度应该变大,但实验观察到的却是该发射峰强度的急剧下降,我们

认为,分子构型的强烈变化是导致这一现象的主要原因。压力的增加,极易导致连接苯羧基和氧杂蒽发色团的单键以及 C—N 单键的旋转、扭曲[11],进而形成扭曲的分子内电荷转移(Twisted Intra-Molecular Charge Transfer,TICT)态,而不发光的 TICT 态的形成大大猝灭了 ICT 态发射的荧光。

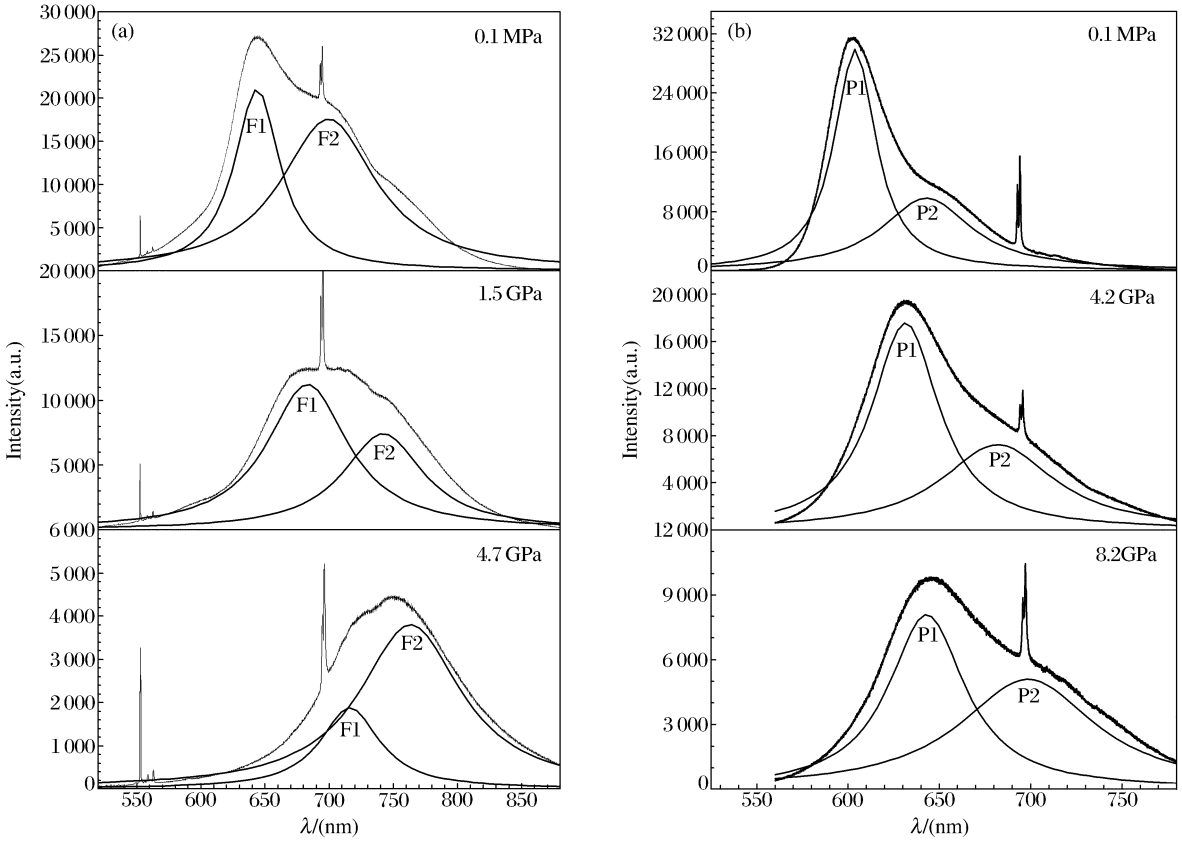


图 2 经 Lorentz 线型拟合后,Rh101 粉末(a)和溶液(b)不同压力下的荧光光谱

Fig. 2 Deconvolution of fluorescence spectra of Rh101 powder (a) and solution (b) under different pressures into Lorentzian components

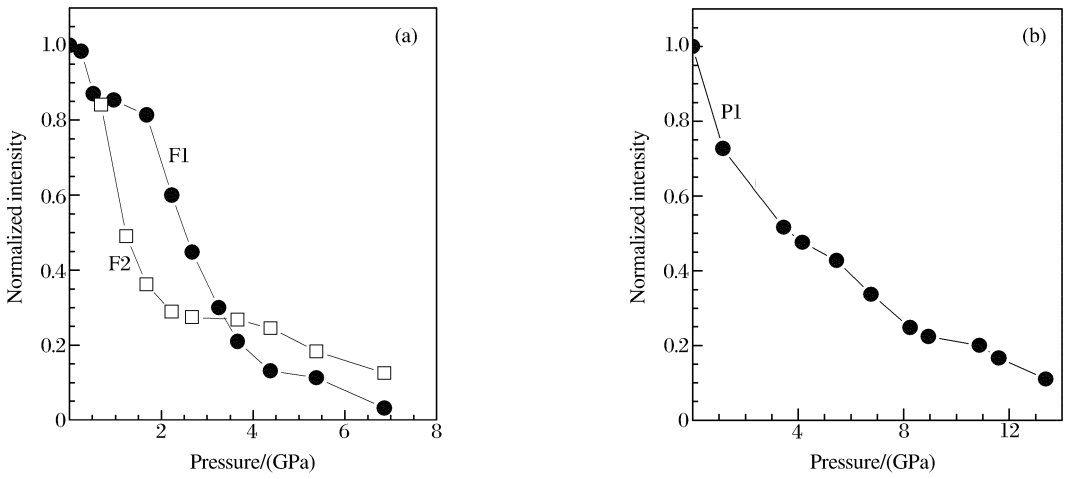


图 3 Rh101 粉末(a)荧光峰和溶液(b)低波长荧光峰归一化峰面积随压力的变化

Fig. 3 Normalized emission peak area versus pressure for (a) peaks of Rh101 powder; (b) peak at low wavelength of Rh101 solution

1.7 GPa 以上双峰强度的衰减,很可能是 Rh101 晶体非晶化的结果。有机分子晶体晶格内分子间以较弱的分子间作用力结合在一起,对外部环境的变化比较敏感。由于晶体直接受压,因此当外部压力改变时,其晶体结构可能发生很大改变。可以认为,在 1.7 GPa 左右样品发生了非晶化相变,大大破坏了分子的发光性能,当压力达到 8 GPa 时,荧光强度降到几乎为零,说明此时 Rh101 基本上已经完全非晶化。

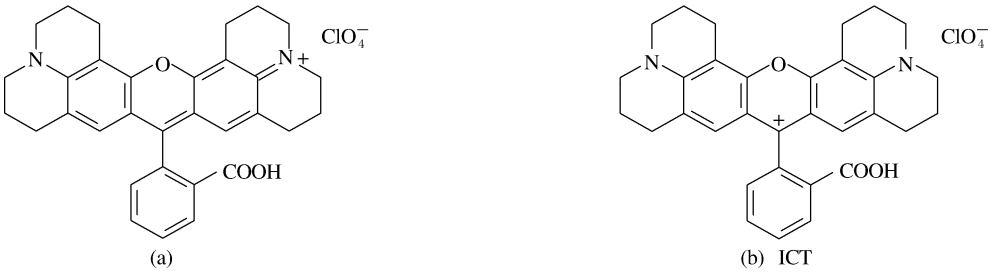


图 4　Rh101 的两种共振结构

Fig. 4　Two resonance conformations of Rh101

3.2　溶液样品高压荧光

图 1(b)为 Rh101 溶液(甲醇、乙醇和水的混和液作为溶剂)的高压荧光光谱。可以看到,常压下除了在 603.8 nm 处有一荧光峰 P1 外,在 643.0 nm 处还有一肩膀峰 P2。经 Lorentz 线型拟合后的光谱如图 2(b)所示。图 3(b)为低波长荧光峰归一化峰面积随压力的变化。随着压力的增加,低波长荧光峰的强度是逐渐下降的,到大约 13 GPa 时,强度降低到常压时的 10%左右。在强度发生变化的同时,荧光峰的位置发生了一定的红移,从常压到 13 GPa,红移了约 50 nm,红移速度比粉末样品慢很多。另外,压力的增加也导致了肩膀峰强度的下降,在 13 GPa 左右肩膀峰几乎消失。对比粉末样品,Rh101 溶液的发光性质发生了比较明显的变化。

甲醇、乙醇、水都是典型的氢键性溶剂,而 Rh101 又有可形成氢键的羧基、氮原子,从而 Rh101 分子可能借助于与溶剂形成氢键产生二聚。常温常压下,在甲醇、乙醇这类弱极性溶剂中,已经观察到发射荧光的二聚体的存在,而在水中发现了不发射荧光的二聚体的存在[12-13]。两种二聚体的区别只是几何构型的不同,Rh101 在醇类溶液中的弱发光二聚体为倾斜构型;在水中的不发光二聚体为三明治构型(两个单体的氧杂蒽环互相平行,通过与水形成氢键而产生二聚),如图 5 所示。另外,溶剂化效应使苯羧基与氧杂蒽环的相互作用减弱,不能使正电荷稳定在氧杂蒽环的中央,因此溶剂中 Rh101 主要以图 4(a)构型存在。所以我们认为,常压下,Rh101 溶液的低波长荧光峰 P1 对应于其单体的荧光特征发射,肩膀峰 P2 为其发光二聚体的荧光发射。值得注意的是,常压下,Rh101 溶液的荧光峰 P2 和粉末的荧光峰 F1 虽然在位置上几乎重合,但是它们却对应着不同的发射机制。基于上述现象,对于 Rh101 溶液的荧光光谱随压力的变化,可以解释如下:

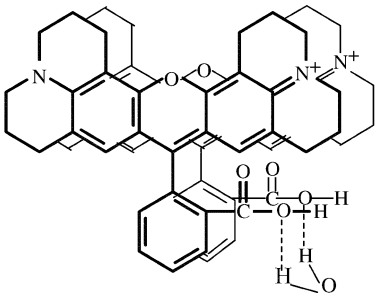


图 5　Rh101 在水中的二聚化示意图

Fig. 5　Formation of dimers of Rh101 in water

随着压力的增加,单体分子越靠近,产生二聚的几率就越大。由于溶剂以水为主,形成的二聚体多是不发射荧光的,所以单体的荧光强度会逐渐地减弱。而二聚体的形成导致单体激发态能级的分裂,染料荧光开始的上能级总是最低能位的激发态电子能级,因此聚体荧光开始的上能级低于单体的情况,从而荧光峰会发生红移。另外,由于二聚物的吸收谱和单体的荧光谱发生了较大重叠,将导致发射峰的再吸收,一方面降低了单体的荧光强度,另一方面也使 Rh101 单体的荧光峰位置发生红移。此外,溶剂极性随压力的增加也是导致荧光峰峰位红移的主要原因。对于肩膀峰 P2 在 13 GPa 时几乎消失的现象,可以认为是发光二聚体完全转化为不发光的二聚体所致[14]。

4 结 论

在压力作用下,Rh101 粉末和溶液的发光性质表现出不同的变化。对于粉末样品,压力较大时,Rh101 发生非晶化转变,样品的非晶化导致了其荧光的猝灭。对于溶液样品,Rh101 的二聚化对其发光性能产生了很大的影响,导致了其发光效率的降低。

References:

[1] Evemets M. High Pressure Experimental Methods [M]. England: Oxford University Press, 1996: 172-173.

[2] Li H, Zhong B, He L M, et al. High Pressure Effects on the Luminescent Properties and Structure of Coumarin 153 [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80 (13): 2299-2301.

[3] Lu X F, Zhang H R, Li Y, et al. High Pressure Effects on the Luminescent Properties and Crystal Structure of Magnesium 8-Hydroxyquinoline Complex [J]. Chem Phys Lett, 2001, 42: 545-549.

[4] Schafer F P. Dye Laser [M]. Translated by Chen Ch M. Beijing: Science Press, 1987: 149-166. (in Chinese)
Schafer F P. 染料激光器 [M]. 陈昌民译. 北京: 科学出版社, 1987: 149-166.

[5] Casey K G, Quitevis E L. Effect of Solvent Polarity on Nonradiative Processes in Xanthene Dyes: Rhodamine B in Normal Alcohols [J]. J Phys Chem, 1988, 92: 6590-6594.

[6] Dela Cruz J L, Blanchard G J. The Influence of Chromophore Structure on Intermolecular Interactions: A Study of Selected Rhodamines in Polar Protic and Aprotic Solvents [J]. J Phys Chem A, 2002, 106: 10718-10724.

[7] Kinoshita S, Nishi N. Dynamics of Fluorescence of a Dye Molecule in Solution [J]. J Chem Phys, 1988, 89 (11): 6612-6622.

[8] Brackmann U. Lambdachrome Laser Dyes [M]. Germany: Lambda Physik AG, 2000: 182-183.

[9] Barnett J D, Block S, Piermarini G J. An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond Anvil Cell [J]. Rev Sci Instrum, 1973, 44(1): 1-9.

[10] Lopez Arbeloa F, Lopez Arbeloa T, Tapia Estevez M J, et al. Photophysics of Rhodamines: Molecular Structure and Solvent Effects [J]. J Phys Chem, 1991, 95: 2203-2208.

[11] Vieira Ferreira L F, Lemos M J, Reis M J, et al. UV-Vis Absorption, Luminescence, and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Rhodamine Dyes Adsorbed onto Different Pore Size Silicas [J]. Langmuir, 2000, 16: 5673-5680.

[12] Kemnitz K, Tamai N, Yamazaki I, et al. Fluorescence Decays and Spectral Properties of Rhodamine B in Submono-, Mono-, and Multilayer Systems [J]. J Phys Chem, 1986, 90: 5094-5101.

[13] Kemnitz K, Yoshihara K. Entropy-Driven Dimerrization of Xanthene Dyes in Nonpolar Solution and Temperature-Dependent Fluorescence Decay of Dimers [J]. J Phys Chem, 1991, 95: 6095-6104.

[14] Del Monte F, Ferrer M L, Levy D. Preferred Formation of Coplanar Inclined Fluorescent J-Dimers in Rhodamine 101 Doped Silica Gels [J]. Langmuir, 2001, 17: 4812-4817.

Fluorescence of Rhodamine 101 under High Pressures

ZHAO Zhi, DING Ze-Jun, WANG Zhong-Ping,
TANG Xu-Dong, ZHANG Zeng-Ming

(*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Physics, University of Science & Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: The fluorescence spectra of both Rhodamine 101 powder and solution (mixture of methanol, ethanol and water as solvent) have been measured under high pressures. It has been found that the emission character of Rhodamine 101 powder is quite different from that in solvent under high pressures. For Rhodamine 101 powder, the fluorescence intensity drops quickly with the increase of pressure and disappears almost at 8 GPa, while the emission peaks move redward dramatically (about 100 nm within 8 GPa). For Rhodamine 101 solution, the fluorescence intensity decreases slowly with the increase of pressure; the emission intensity at 13 GPa is about 10% of that at the ambient pressure. Moreover, the emission peak moves redward comparatively slowly (about 50 nm within 13 GPa). The change of molecular structure and special solvent effect are, respectively, the primary factors that influence the emission character of Rhodamine 101 powder and solution under high pressures.

Key words: high pressure; Rhodamine 101; fluorescence