

罗丹明 101 染料的光谱特性研究

蒋礼林^{1,2}, 宋云飞¹, 杨振岭¹, 何兴¹, 刘伟龙¹, 于国洋¹, 王阳¹, 杨延强^{1*}

1. 哈尔滨工业大学物理系, 凝聚态科学与技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150001
2. 贺州学院物理与电子信息工程系, 广西 贺州 542800

摘要 观测了罗丹明 101 染料在甲醇和酸性甲醇溶液中的稳态吸收、稳态荧光和时间分辨荧光光谱, 得到了吸收与荧光光谱的特征信息以及荧光寿命; 通过拉曼光谱、红外光谱和密度泛函理论计算, 对罗丹明 101 染料分子的振动模式进行了指认。研究结果全面系统地表征了罗丹明 101 染料的光谱特征以及分子结构和振动信息, 为罗丹明 101 染料在染料敏化太阳能电池和生物荧光标记等方面的应用研究提供了依据。

关键词 罗丹明 101 染料; 表征; 时间分辨荧光光谱; 振动模式; 指认

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1348-04

引言

罗丹明 101 (Rhodamine 101, 简称 Rh101) 染料是罗丹明染料衍生物中的一种极为重要的染料, 不仅被用于激光染料, 而且被用于蛋白质^[1]或 DNA^[2]的配位作用、生物荧光标记和荧光量子增益。

最近有关 Rh101 染料的应用研究倍受关注。如 Rh101 染料所具有的不对称猝灭双发色团特性已被用于部分给体-给体能量转移实验中监测生物分子内一对化学性质相同的发色团之间的距离^[3]; Sadownik 等^[4]以 Rh101 染料为能量受体研究了在单轴定向聚合物薄膜内分子内给体与受体间能量转移对各向同性发射的效应, 并获得了能量给体与受体间的临界距离为 4.01 nm; Bakar^[5]等使用 Rh101 染料作为夹层对 Sn/*n*-Si 和 Sn/*p*-Si 二极管的界面势垒进行了修饰, 研究表明 Rh101 夹层对 Si 的空间电荷有着重要的影响。Rh101 与其重要的衍生物(罗丹明 123、罗丹明 B 和罗丹明 6G^[6]等)相比, 由于它具有极好的分子刚性和共平面结构, 因而其分子体系的自由度的数目较少, 有利于其共面的 π 电子体系与纳晶薄膜之间的相互吸附, 因此在染料敏化太阳能电池方面具有巨大的应用潜力。Mekki^[7]对 Rh101 染料敏化的纳晶 TiO₂ 薄膜进行了界面间相互作用和 Rh101 染料光稳定性的测试, 其研究表明 Rh101 染料确实可被用于染料敏化太阳能电池。

基于以上各项研究有待于对 Rh101 染料的光谱特性进

行表征, 这是因为 Rh101 染料的应用研究在很大程度上需要从它和相互作用物质的光谱分析入手。为研究 Rh101 染料用于染料敏化太阳能电池这一新的材料体系, 需要全面准确地表征 Rh101 染料的分子结构和光谱特性, 这对于理解 Rh101 染料/纳晶 TiO₂ 薄膜界面处的电子转移动力学有着极为重要的意义^[8]。因此, 本文进一步研究了 Rh101 相关电子态的吸收光谱、荧光光谱和时间分辨荧光光谱的性质, 并通过 Rh101 的 Raman 和红外光谱的特性对其相关振动模式进行指认, 这为 Rh101 染料激发态分子将电子注入纳晶 TiO₂ 薄膜的导带和电子转移过程中相干波包的周期性调制提供了依据, 对提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率有着重要意义。

1 实验和理论方法

Rh101 样品购于 Sigma-Aldrich 公司。以甲醇为溶剂配制浓度约 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Rh101 溶液, HClO₄ 与 Rh101 甲醇溶液混合(两者体积比 200:1)获得酸性 Rh101 溶液; 把 1.00 mg 的 Rh101 粉末与 200 mg 的 KBr 粉末充分混合均匀, 并压成直径 13 mm 的薄片, 用于测量 Raman 光谱和红外光谱。稳态吸收光谱用可见分光光度计测量(720PC 型); 稳态荧光光谱用飞秒激光(400 nm, ~100 fs)激发, 用增强型电荷耦合装置 ICCD(iStar DH 720, Andor)测量; 时间分辨荧光光谱用时间相关单光子计数器(time correlated single photon counting, 光源: BDL-375 nm 皮秒激光器, 探测

收稿日期: 2010-05-26, 修订日期: 2010-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(20973050)资助

作者简介: 蒋礼林, 1978 年生, 贺州学院物理与电子信息工程系讲师

e-mail: jianglilin2009@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: yqyang@hit.edu.cn

器 ID-10020, 用单光子计数卡 SPG-130) 测量; Raman 光谱用法国 JY 公司的 HR800 型 Raman 光谱仪 (氩离子激光, $\lambda_{ex} = 458 \text{ nm}$, 功率为 10 mW , 扫描时间 10 s) 测量; 红外吸收光谱用美国 PE 公司的 Spectrum One 红外光谱仪测量。Rh101 分子的基态优化结构以及 Raman 和红外光谱用 Gaussian 03^[9] 软件计算得到, 使用的方法和基组为 b3lyp/6-31+g(d, 2p)。

2 结果与分析

2.1 Rh101 甲醇溶液的稳态吸收和荧光光谱

物质的吸收通常是其荧光的逆过程, 它们有类似镜像的关系; 荧光光谱是物质激发态的重要物理特性之一, 通过荧光光谱的性质可以得知激发态的相关信息。由文献[10]的研究可知, 当 Rh101 溶解在甲醇和酸性甲醇溶液时, 它会分别以两性离子 (Rh101^\pm) 和阳离子 (Rh101H^+) 形式存在。Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的稳态吸收和荧光光谱如图 1 所示。Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的主吸收带不仅强度大而且带宽很窄, 这都源于由基态 (S_0) 零振动能级到第一激发态 (S_1) 零振动能级的电子跃迁 (即 $0-0$ 电子跃迁)。Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的稳态吸收与荧光光谱具有类似镜像的关系, 这说明它们的基态与激发态间的核构型十分对称和 Rh101 染料分子具有极好的刚性结构。Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的 Stokes 偏移量分别约为 716 和 720 cm^{-1} , Rh101H $^+$ 相对于 Rh101 $^\pm$ 的稳态吸收和荧光光谱的主峰峰位红移量分别为 305 和 309 cm^{-1} 。Rh101H $^+$ 相对于 Rh101 $^\pm$ 的稳态吸收和荧光光谱的主峰峰位红移的原因为前者的 (COOH) 羧基团与氧杂蒽 π 电子体系之间的静电感应作用比后者的 COOR 基团与氧杂蒽电子体系之间的分子内静电相互作用弱, 即在 Rh101 分子内氧杂蒽与 COOH 和 COO $^-$ 基团之间相互作用的强弱顺序为 $\text{COOH} < \text{COO}^-$ 。

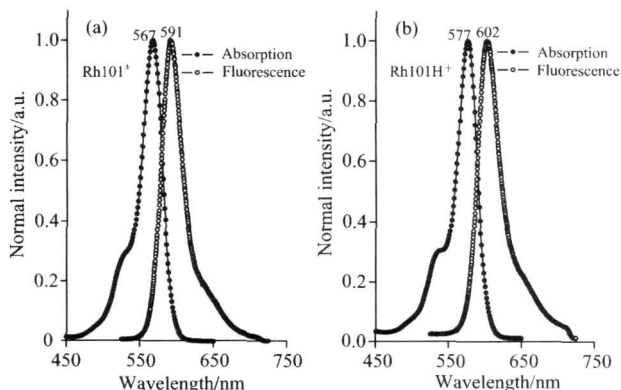


Fig. 1 Absorption and fluorescence spectra of Rh101 $^\pm$ (a) and Rh101H $^+$ (b)

2.2 Rh101 甲醇溶液的时间分辨荧光光谱

图 2 所示为 Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的时间分辨荧光光谱峰位处的衰减曲线及拟合结果。采用单 e 指数函数模拟实验数据, 拟合函数为 $I(t) = [A_1 \exp(-t/\tau) + B_1] * G(t)$, 其中 $I(t)$, $G(t)$, τ , A_1 , B_1 分别代表实验数据, 卷积积分

符, 系统响应函数, 荧光寿命, 荧光强度和背底。拟合得到 Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的荧光寿命分别为 4.93 和 4.97 ns , 这与文献[10]和[11]测得的荧光寿命分别为 4.4 和 4.5 ns 的结果非常接近。由于 Rh101 的内转换速率非常小, 以及 Rh101 分子内氧杂蒽与 COO $^-$ 基团和 COOH 基团之间相互作用对 Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 的辐射速率常数的影响较小, 因而实验可观测到 Rh101 $^\pm$ 和 Rh101H $^+$ 两者的荧光寿命基本相等。可见, Rh101 染料的 S_1 态寿命 ($\sim 5 \text{ ns}$) 远远大于一般染料/纳晶薄膜电极界面处的染料激发态的超快电子注入时间 (飞秒或皮秒级), 满足染料敏化太阳能电池中电子转移反应的动力学要求。

2.3 Rh101 染料的 Raman 和红外光谱

为了更好地理解 Rh101 染料的光物理和光化学性质, 本

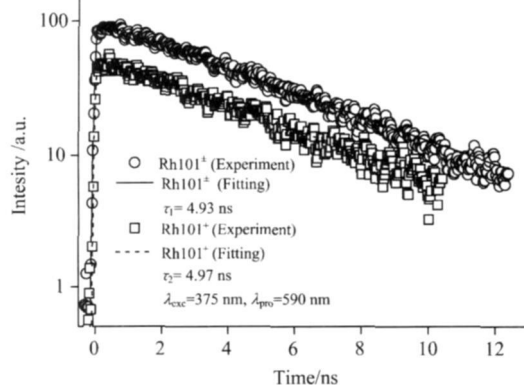


Fig. 2 Time-resolved fluorescence spectra of Rh101 $^\pm$ and Rh101H $^+$

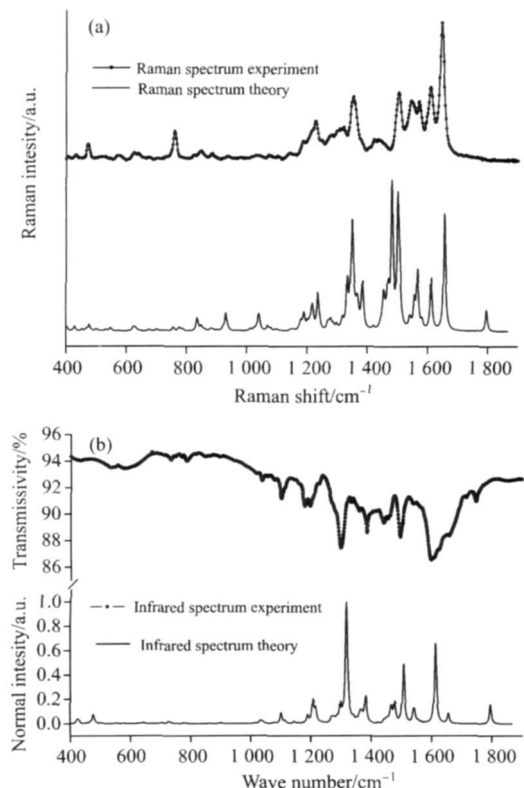


Fig. 3 Raman and Infrared spectrum of Rh101

文通过自发 Raman 光谱和红外光谱来研究 Rh101 染料的化学结构和振动信息,其结果如图 3(a)和(b)所示。由于密度泛函理论(density functional theory, DFT)是一种通用和高效的计算工具,已被广泛地应用于分子结构、反应路径、热化学、偶极矩和光谱响应等领域的研究^[12, 13],所以本文采用 Gauss 软件的 b3lyp/6-31+g(d, 2p)方法优化 Rh101 的基态分子结构(如图 4 所示),并计算它的 Raman 和红外光谱,结果分别如图 3(a)和(b)所示。由图 3 可知,理论计算的 Raman 光谱和红外光谱与实验结果基本一致,实验与理论相关振动模的匹配数据见表 1。如图 4 所示, Rh101 基态分子结构的最大特点是苯甲酰基的苯环平面与氧杂蒽平面之间的二面角为 111.48°;苯甲酰基的苯环平面与羧基平面之间的二面角为 133.15°;这是由于 Rh101 分子的正电荷主要集中在氧杂蒽中心的九个碳原子上,因而氧杂蒽骨架与 COOR 基团之间存在着较强的静电相互作用。

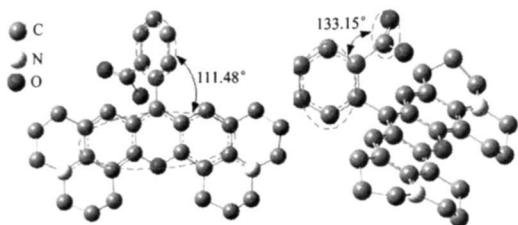


Fig 4 Optimized molecular structure of Rh101 in ground state

Table 1 Raman and infrared vibrational modes of Rh101 and their assignment based on experiments and calculations

Raman spectra			Infrared spectra		
Bond type	Theory / cm^{-1}	Experiment / cm^{-1}	Bond type	Theory / cm^{-1}	Experiment / cm^{-1}
O—H	478	474	O—H	478	无
C=C—C	625	627	C—H	1 079	1 097
C—H	761	759	C—H	1 180	1 180
C—H	848	849	C—O—C	1 275	1 275
C—H	1 040	1 033	C—H	1 290	1 299
C—H	1 236	1 230	C=C—C	1 352	1 386
C—O—C	1 275	1 278	C—H	1 448	1 442
C=C—C	1 321	1 322	C=C—C	1 475	1 496
C=C—C	1 351	1 355	C=C—C	1 506	1 508
C—H	1 452	1 437	C=C—C	1 578	1 599
C=C—C	1 502	1 506	C=C—C	1 620	1 623
C=C—C	1 557	1 547	C=C—C	1 655	1 656
C=C—C	1 567	1 571	C=O	1 795	1 752
C=C—C	1 612	1 612			
C=C—C	1 656	1 650			
C=O	1 795	无			

综合图 3、图 4 和表 1, 利用 GaussView 软件, 并参考表

面增强共振拉曼光谱实验结果^[14], 对 Rh101 的主要振动模式进行了指认。如图 3(a)所示, Rh101 的 Raman 光谱的振动特征为: 分子扭转振动模位于 400~450 cm^{-1} 之间; O—H 键的摆动模处于 474 cm^{-1} ; 627 cm^{-1} 为苯甲酰基苯环 C=C—C 键较低频率的平面内振动模; 759~1 230 cm^{-1} 之间的带为氧杂蒽平面内和平面外 C—H 键的弯曲振动模; 1 278 cm^{-1} 为 C—O—C 键的伸展振动模; 1 322~1 400 cm^{-1} 为发色团的碳环 C=C—C 键较低频率的伸展振动模; 1 437 cm^{-1} 为较高频率的 C—H 键剪切振动模; 1 468~1 650 cm^{-1} 之间的带为发色团的碳环 C=C—C 键频率较高的伸展振动模; 1 795 cm^{-1} 为 C=O 键伸缩振动模, 但是在 Raman 光谱中考虑到 Rh101 分子中的羧基仅具有非感应效应, 因而它相对于自发和共振 Raman 散射为惰性, 即在本实验中羧基(1 757 cm^{-1})的 Raman 活性几乎为零。如图 4 所示, Rh101 的红外光谱所反映的振动信息与 Raman 光谱所揭示的振动信息相似, 它相对于 Raman 光谱的最大区别为: O—H 键(474 cm^{-1})的摆动模在实验红外光谱中的吸收很小; 在 500~1 000 cm^{-1} 之间的 C—H 键的弯曲振动, 其实验测得的红外吸收很小, 这与理论值接近于 0 相符合; C=O 键(1 752 cm^{-1})伸缩振动模在红外吸收光谱中活性较大, 能够被观测得到。在 Rh101 的 Raman 光谱和红外光谱中, 发色团氧杂蒽的拉曼和红外特性处于主导地位。

通过对 Rh101 染料的 Raman 光谱和红外光谱的研究, 本文详细地表征了它的结构和振动特征, 为探测 Rh101 染料/纳晶 TiO_2 薄膜材料体系界面处的光致电子转移学过程中给体 Rh101 分子化学键的相干振动提供了光谱特性的依据。例如, 为了探测 Rh101 分子最强的 1 650 cm^{-1} 振动模与电子运动间的相干耦合, 就必须合理地选择激发和探测激光脉冲的波长, 并使两者的波数差接近于 1 650 cm^{-1} , 即相干耦合达到最强。

3 结论

从理论和实验方面对 Rh101 染料的吸收和荧光光谱, 分子结构和振动特性进行了详细的表征。甲醇溶液中 Rh101H⁺ 相对于 Rh101[±] 的稳态吸收和荧光光谱的主峰峰位红移, 这是因为前者的(COOH)羧基团与氧杂蒽之间的静电感应作用比后者的 COOR 基团与氧杂蒽 π 电子体系之间的分子内静电相互作用强。时间分辨荧光光谱测得 Rh101[±] 和 Rh101H⁺ 的 S₁ 态的寿命分别为 4.93 和 4.97 ns, 两者基本相等是由于 Rh101 的内转换速率常数非常小, 以及 Rh101 分子内氧杂蒽与 COO⁻ 基团和 COOH 基团之间的静电相互作用导致了 Rh101[±] 相对于 Rh101H⁺ 的辐射速率常数小。Raman 光谱和红外光谱中发色团氧杂蒽的振动特性处于主导地位。本项工作为 Rh101 在染料敏化太阳能电池、生物荧光标记等方面的应用研究提供了依据。

References

- [1] Smedarchina Z, Siebrand W, Fernandez-Ramos A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 243.
- [2] Langer H, Doltsinis N L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 2742.
- [3] Kalinin S V, Molotkovsky J G, Johansson L B-Å. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, 58: 1087.
- [4] Sadownik M, Bojarski P. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 396: 293.
- [5] Cakar M, Yildirim N, Karatas S, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100: 074505.
- [6] HUANG Qian, WANG Jing, CAO Li-ran, et al(黄茜, 王京, 曹丽冉, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2009, 58: 1980.
- [7] Mekkawi D E L, Abdeḡ Mottaleb M S A. *International Journal of Photoenergy*, 2005, 7: 95.
- [8] Zimmermann C, Willig F, Ramakrishna S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 9245.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision E. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [10] Karpiuk J, Grabowski Z R, Schryver F C D. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 3247.
- [11] Barigelletti F. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 140: 603.
- [12] Marques M A L, Gross E K U. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, 55: 427.
- [13] ZHONG Liang, HU Yong-jun, XING Da, et al(钟亮, 胡勇军, 邢达, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2010, 30(1): 90.
- [14] Vosgrōne T T, Meixner A J. *J. Lumi.*, 2004, 107: 13.

Research on the Spectral Properties of the Rhodamine 101 Dye

JIANG Li^{1,2}, SONG Yun-fei¹, YANG Zhen-ling¹, HE Xing¹, LIU Wei-long¹, YU Guo-yang¹, WANG Yang¹,
YANG Yan-qiang^{1*}

1. Centre for the Condensed Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

2. Department of Physics and Electronics Information Engineering, Hezhou University, Hezhou 542800, China

Abstract The absorption, fluorescence and time-resolved fluorescence spectra of Rhodamine 101 dye in both methanol and acidic methanol solutions were measured. The authors achieved the characteristic information of the absorption and fluorescence spectra, and obtained the S_1 lifetimes. The authors assigned vibrational modes of the Rhodamine 101 dye molecule through spontaneous Raman spectrum, infrared spectrum, and density function theory calculation. This work systemically characterizes the spectral, molecular structural, and vibrational information of Rhodamine 101 dye molecule, and provides necessary information for the application of Rhodamine 101 dye in dye sensitized solar cell and biological fluorescence marker.

Keywords Rhodamine 101 dye; Characterization; Time-resolved fluorescence; Vibrational mode; Assignment

(Received May 26, 2010; accepted Aug. 30, 2010)

* Corresponding author