科 学 通 报
第 42 卷 第 10 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 5 月

【研究简报】

菁染料与氮氧自由基的相互作用

杨俊林①* 徐广智① 陈次平② 周本茂②

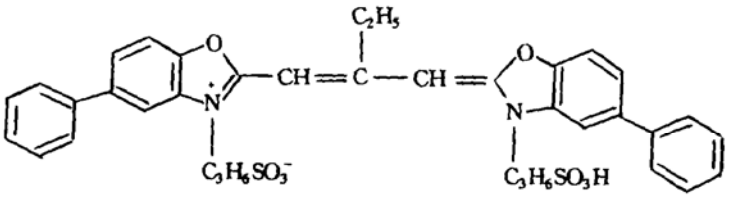
(①中国科学院化学研究所北京分子动态及稳态结构国家实验室，北京 100080；②中国科学院感光化学研究所，北京 100101.
* 现在中国科学院生物物理研究所，北京 100101)

关键词 菁染料 氮氧自由基 荧光猝灭 脉冲激光光声微量量热

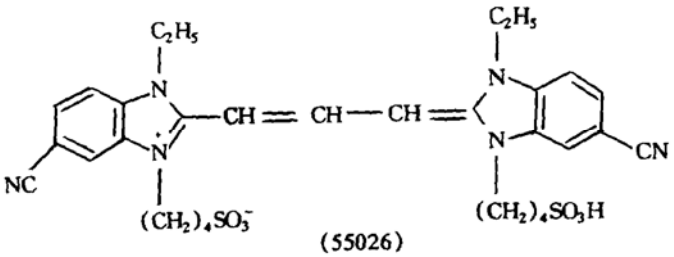
菁染料作为增感染料是一类有效的光敏剂，不仅在感光材料中有广泛应用，而且在生物、医学等领域也有十分重要的应用前景[1]. 其光物理及光化学过程涉及菁染料激发态的辐射和非辐射跃迁，及与其它分子或卤化银等半导体间的相互作用、能量转移或电子转移. 尽管人们对其辐射跃迁和电子转移给予了重视[2,3]，但对其非辐射跃迁的直接测定尚未见报道. 本文用稳态荧光及时间分辨荧光光谱、脉冲激光光声微量量热等方法，对两种典型菁染料激发态的辐射和非辐射跃迁及其与稳定氮氧自由基的相互作用进行了研究.

1 实验

菁染料为 3, 3′-二磺酸丙基-5, 5′-二苯基-9-乙基噁碳菁(简称 B114-3)及 1, 1′-二乙基-3, 3′-二磺酸丁基-5, 5′-二氰基咪碳菁(简称 55026)为化工部第一胶片厂产品，其结构分别为：



(B114-3)



(55026)

四甲基哌啶醇氮氧自由基(简称氮氧自由基)参照文献[4]合成，熔点 77℃，经多次重结晶备用. 甲醇、水亦经多次重蒸馏备用. 自由基、甲醇及水在本实验条件下，均无干扰荧光.

稳态荧光光谱用日立 MPF-4 荧光光谱仪测定. 荧光寿命用 Horibs NEAS-1100 荧光光谱仪测定. 非辐射跃迁量子产率由自行研制的脉冲激光光声微量量热谱仪测定[5, 6]. 时间分辨 ESR 谱的测定方法与文献[7]相同.

2　结果与讨论

2.1　氮氧自由基对菁染料荧光的影响

从图 1 可见 B114-3 在甲醇溶液中荧光强度随自由基浓度[R]增加而明显地逐渐减弱. 由于自由基在激发波长 $\lambda_{ex}=490$ nm 无吸收，所以它对 B114-3 的荧光有猝灭作用. 将无及有自由基存在时 B114-3 的荧光光谱峰值 F_0 与 F 的比值 F_0/F 对[R]作图(见图 2)，为一直线，其相关系数为 0.998，并可表为

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[\mathrm{R}]; \tag{1}$$

由斜率求出的 K 值列于表 1. 有趣的是，将无及有自由基存在时测得 B114-3 的荧光寿命 τ_0 与 τ 的比值 τ/τ_0 对[R]作图，如图 3 所示，知 τ/τ_0 不随[R]变化而变化. 表明 B114-3 分子(D)与自由基(R)形成了一种不发荧光的基态复合物(D-R)，因为只有在这种条件下 τ/τ_0 才等于 1，设复合物的复合常数为 K，

$$K = \frac{[\mathrm{D-R}]}{[\mathrm{D}][\mathrm{R}]} \tag{2}$$

及染料分子的总浓度$[\mathrm{D}]_0$，则$[\mathrm{D}]_0=[\mathrm{D}]+[\mathrm{D-R}]$，从而

$$K = \frac{[\mathrm{D}]_0 - [\mathrm{D}]}{[\mathrm{D}][\mathrm{R}]} \tag{3}$$

或

$$\frac{[\mathrm{D}]_0}{[\mathrm{D}]} = 1 + K[\mathrm{R}], \tag{4}$$

因为无及有 R 时，B114-3 的荧光强度 F_0 及 F 分别正比于 $[\mathrm{D}]_0$ 及[D][8]，故得(1)式.

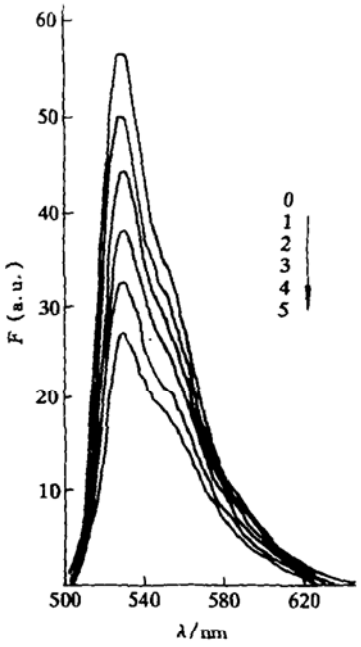


图 1　甲醇溶液中，B114-3 的荧光强度随四甲基哌啶醇氮氧自由基的浓度增加而减弱

四甲基哌啶醇氮氧自由基的浓度分别为：(× 10^{-4} mol/L) 0——0；1——9.46；2——21.64；3——36.23；4——52.80；5——71.10

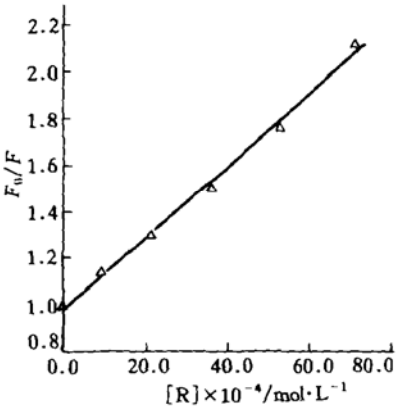


图 2

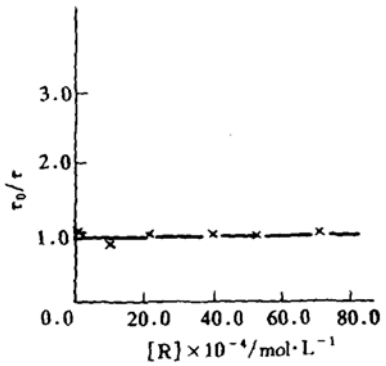


图 3

表1 菁染料-氮氧自由基体系荧光光谱和脉冲激光光声微量量热测定结果

染料	K/mol·L^{-1}	τ_0/ns	φ_{nr}	φ'_{nr}	$\Delta\varphi_{nr}$
B114-3	153.15	7.72	0.87±0.02	1.00±0.02	0.13±0.02
55026	51.65	4.36	0.60±0.02	0.66±0.02	0.06±0.02

a)表中±0.02为3次测量结果的偏差

对于染料55026有类似结果,不再赘述.

值得特别指出的是,在光敏剂分子如吩噻嗪、萘、菲等与四甲基哌啶醇氮氧自由基相互作用的荧光光谱研究中,发现光敏剂分子与氮氧自由基间形成激基复合物[9],并且体系中氮氧自由基的时间分辨ESR谱表现出强的发射的化学诱导动态电子极化(Chemically induced dynamic electron polarization, CIDEP)信号[7]. 与之相反,在形成基态复合物的菁染料与氮氧自由基体系中,时间分辨ESR谱的测定却未检出氮氧自由基的CIDEP信号.

2.2 菁染料非辐射跃迁量子产率的测定

染料分子(D_0)吸收脉冲激光能量 $E_L = h\nu_{ex}$变为激发态$^1D^*$后,通过发射荧光 $h\tilde{\nu}_f$($\tilde{\nu}_f$ 为平均荧光频率)和非辐射跃迁而失活. 设 φ_f 及 φ_{nr}为$^1D^*$的荧光量子产率和非辐射跃迁量子产率,由能量平衡得

$$E_L = \varphi_f h\tilde{\nu}_f + \varphi_{nr}E_L, \tag{5}$$

如已知 E_L 和实测 φ_f 及 $\tilde{\nu}_f$ 即可由此算出 φ_{nr},但是亦可从实验直接测得 φ_{nr}. 因为$^1D^*$的无辐射失活是将能量 $\varphi_{nr}E_L$ 以热的形式快速释放给周围介质,导致介质的局部膨胀并产生声波和在样品溶液中传播,借助压电传感器可将声波变为电信号(即通常称为光声信号)V_{pa},它可表示为

$$V_{pa} = k\varphi_{nr}E_L(1 - 10^{-\varepsilon CL}), \tag{6}$$

其中 ε 为D的消光系数,C 为溶液中D的浓度,L 为光程长(即光声池长),k 为脉冲激光光声微量量热谱仪参数. 显然,直接测 V_{pa}即可得 φ_{nr}值.

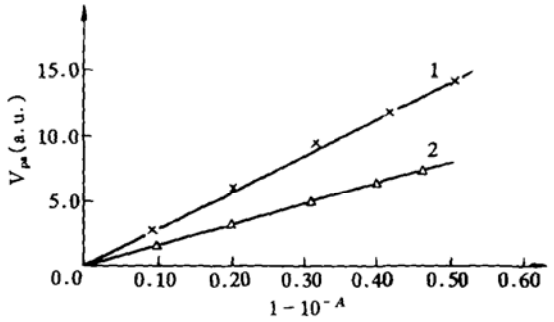


图4 菁染料55026和标准化合物结晶紫光声信号对溶液的吸收值的$(1-10^{-A})$作图
1——结晶紫,2——55026

测定时考虑到两种菁染料的吸收峰值均在510 nm左右,故选用已知 φ_{nr}的结晶紫为标准化合物(S)[10],以Nd-YAG激光器的532 nm光束(频率为5 Hz,脉宽20 ns,单次脉冲能量衰减为100 μJ以下)为光源. 在相同条件下,分别测定各种不同浓度的结晶紫的甲醇溶液及菁染料的甲醇溶液的光声信号 V_{pa}(S)及 V_{pa}(D),并将它们与各自对应吸收值的$(1-10^{-As})$及$(1-10^{-AD})$作图,见图4,为下两式表示的两条直线

$$V_{pa}(S) = k\varphi_{nr}(S)E_L(1 - 10^{-As}), \tag{7}$$

$$V_{pa}(D) = k\varphi_{nr}(D)E_L(1 - 10^{-AD}), \tag{8}$$

它们的斜率分别为

$$S(S) = k\varphi_{nr}(S)E_L, \tag{9}$$

$$S(D) = k\varphi_{nr}(D)E_L, \tag{10}$$

故由实测的 S(S)及 S(D)值和已知的 $\varphi_{nr}(S)$值可以(11)式算出 $\varphi_{nr}(D)$,结果列于表 1.

$$\varphi_{nr}(D) = \frac{S(D)}{S(S)}\varphi_{nr}(S). \tag{11}$$

在上述一系列不同浓度的菁染料甲醇溶液中加入浓度为 3×10^{-3} mol/L 的氮氧自由基,重复上述实验,由之求出在有氮氧自由基存在时菁染料非辐射跃迁量子产率 φ'_{nr}值一并列于表 1. 考虑到 φ'_{nr}是体系中自由的菁染料及菁染料与自由基形成的复合物的激发态之非辐射跃迁量子产率之和,显然 $\Delta\varphi_{nr} = \varphi'_{nr} - \varphi_{nr}$为复合物激发态非辐射跃迁之量子产率,而且复合物的复合常数愈大则 $\Delta\varphi_{nr}$愈大,表 1 结果正是所预期的.

总上所述,菁染料 D 与氮氧自由基 R 的相互作用可概括为

$$^1D_0 \xrightarrow{h\nu_{ex}} {}^1D_1^*$$

$$^1D_1^* \rightarrow {}^1D_0 + \varphi_f h\tilde{\nu}_f + \varphi_{nr}h\nu_{ex}$$

$$^1D_0 + {}^2R \Leftrightarrow \overline{{}^2(D-R)_0}$$

$$^2\overline{(D-R_0)} \xrightarrow{h\nu_{ex}} \overline{{}^2(D-R)_1^*}$$

$$\overline{{}^2(D-R)_1^*} \rightarrow \overline{{}^2(D-R)_0} + \Delta\varphi_{nr}h\nu_{ex}$$

致谢　本工作为国家自然科学基金(批准号:29373139)资助项目.

参　考　文　献

1 Chen Ciping, Zhou Benmao, Xu Guangzhi, et al. Electron transfer events in solution of cyanines. J Photochem Photobiol, A Chem, 1995, 89: 25～29

2 Chen Ciping, Zhou Benmao, Xu Guanzhi, et al. Photoinduced electron transfer of dye on the surface of semiconductors. J Photographic Sci, 1995, 43: 134～135

3 齐小艳,陈次平,周本茂. 卤化银乳化剂颗粒上不对称菁染料 J-聚体的研究. 感光科学和光化学,1996,14(3):250～255

4 Rozantsev E G. Free Nitroxy Radical. New York: Plenum Press, 1970. 215

5 宋小清. 脉冲激光光声技术,见:唐有祺,徐广智主编. 活泼中间体结构研究方法,第一册第四章. 昆明:云南科学出版社,1990. 165～201

6 杨俊林,田　秋,徐广智. 通过 RS-232 接口实现数字存储示波器与微机 486 间的数据传输. 分析仪器,1995,1:30～32

7 何光龙,付乐虞,徐广智,等. 光敏剂分子与氮氧自由基体系的化学诱导动态电子极化研究. 科学通报,1996,41(15):1 389～1 394

8 Lakowicz J R. Principle of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1983. 258～297

9 杨俊林,何光龙,徐广智. 几种光敏剂分子与稳定自由基相互作用的研究. 科学通报,1996,41(7):608～610

10 Suzuki T, Kajii Y, Shibuya K, et al. Calorimetric standards for photothermal methods in ultraviolet and visible spectral regions. Res Chem Intermed, 1991, 15: 261

(1996-05-07 收稿,1996-12-10 收修改稿)