

若丹明 6G- $\beta$  环糊精水溶液体系光物理特性的研究\*

张兴康 陈建新 徐广智

(中国科学院化学研究所)

**提要:** 采用稳态和时间分辨光谱法考察了若丹明 6G- $\beta$  环糊精水溶液体系的光物理特性。讨论了所得的结果。

### Study on photophysical characteristics of R6G- $\beta$ cyclodextrin system in aqueous solution

Zhang Xingkang, Chen Jianxin, Xu Guangzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract:** Photophysical characteristics of R6G- $\beta$  cyclodextrin system in aqueous solution have been examined by means of steady and time resolved fluorescence methods. The obtained results are discussed.

## 一、引言

若丹明 6G(R6G)是近年来广泛采用的一种高效激光染料。水是 R6G 的优良溶剂且具有良好的热性质和折射指数的温度系数较低等优点。但由于 R6G 在水中要发生聚集作用形成二聚或更高的聚集态,这些聚集态的形成能猝灭 R6G 分子的单线激发态到基态的辐射,大大降低 R6G 水溶液的发光效率。因此,在实际应用上均采用 R6G 的醇类溶液作为染料激光器的工作介质。

环糊精(Cyclodextrins)分子在水溶液中作为主体能包接许多有机化合物分子形成包接化合物<sup>[1]</sup>。伴随被包接的有机化合物分子的空间和化学环境的变化,其光物理和光

化学特性出现了明显的改变。有理由设想借助于环糊精分子的独特结构尺寸的腔体,在水溶液中选择地包接 R6G 的单体分子,从而使 R6G 水溶液中单体与聚集态的平衡向有利于生成单体的方向移动,以达到改善 R6G 水溶液发光效率的目的。我们用稳态和时间分辨荧光光谱法研究了 R6G 与  $\beta$ -环糊精(以下简称  $\beta$ CyD)分子在水溶液中的络合作用及其对 R6G 分子光物理特性的影响。

## 二、实验

样品: R6G 是(西德)E. Marck Co. 产品,气相色谱检测未发现其它杂质存在。

收稿日期: 1985 年 11 月 26 日。

\* 中国科学院科学基金资助项目。

$\beta$ CyD 是(美国)SIGMA Chemical Co. 产品, 荧光空白对照实验表明在所研究波长范围内无荧光发射。

以二次蒸馏水配制样品溶液。 $\beta$ CyD 水溶液是在 60°C 下用电磁搅拌器搅拌数小时以保证充分溶解, 冷却后用 5# 砂芯漏斗过滤后待用。

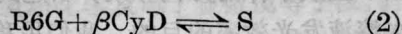
测量方法: 紫外吸收光谱和荧光光谱分别用(东德)Specord UV-VIS 光度计和(日本)日立 MPF-4 型荧光光度计测量。

荧光量子效率测量采用若丹明 B(RB) 水溶液作为标准样品, RB 浓度为  $1 \times 10^{-6}$ , 取  $\Phi_s = 0.76^{[2]}$ 。被测样品相对荧光量子效率  $\Phi$  按下式计算:

$$\frac{\Phi}{\Phi_s} = \frac{A}{A_s} \cdot \frac{(O.D)_s \cdot n_s^2}{(O.D) \cdot n^2} \quad (1)$$

式中  $A$ ,  $(O.D)$  和  $n$  分别为荧光光谱面积、光密度和折射指数; 下标  $s$  表示标准样品的参数。在本测量过程中, 标准和被测样品具有大致相同的发射波长区, 故无需对  $A_s$  和  $A$  值进行光谱响应修正。标准和被测样品的溶剂都是水, 故  $n_s = n$ 。如在相同实验条件下测得  $A_s$  和  $A$ , 可按(1)式计算被测样品的相对量子效率值。

络合常数求值采用荧光光谱法。在较稀溶液中可忽略 R6G 单体的聚集作用。假定 R6G 分子与  $\beta$ CyD 分子形成 1:1 络合物分子 S,



R6G 和 S 的荧光强度与它们的摩尔浓度成正比, R6G- $\beta$ CyD 水溶液的荧光强度是 R6G 和 S 分子荧光发射之和。所以络合常数可写为

$$K = \frac{D - D_0}{(D_\infty - D)C_\beta} \quad (3)$$

式中  $K$  是 R6G- $\beta$ CyD 分子在水溶液中的络合常数( $M^{-1}$ ),  $D_0$ ,  $D$  和  $D_\infty$  分别为  $\beta$ CyD 浓度为零、一定值和无穷大(充分过量)时的荧光强度。 $C_\beta$  是  $\beta$ CyD 克分子浓度(M)。式(3)可改写为

$$D = -K^{-1}X_D + D_\infty \quad (4)$$

式中

$$X_D = \frac{D - D_0}{C_\beta} \quad (5)$$

以  $X_D$  为横坐标,  $D$  为纵坐标在直角坐标系上作图, 由直线斜率即可求得  $K$  值。

荧光寿命测量是以时间相关单光子计数法在 SP/7X 型纳秒荧光光谱仪上进行的。基本原理和装置见文献[3]。充氮低压频闪灯为激发光源, 激发波长为 337 nm, 激发频率 80 kHz, 激发脉冲半宽值为 7 ns。为消除被测样品荧光寿命小于激发脉冲半宽值所引起的荧光衰变曲线畸变, PDP11/05 计算机采用“解卷积”程序给出被测样品真实荧光寿命值。数据误差范围为  $\pm 0.15 \sim 0.20$  ns。

### 三、结果讨论

#### 1. R6G- $\beta$ CyD 水溶液紫外吸收光谱

图 1 是不同  $\beta$ CyD 浓度下 R6G- $\beta$ CyD 水溶液的紫外吸收光谱图。可以看到, 除 532 nm 的主吸收峰, 在 506 nm 处还有一个明显的肩部, 它们分别是单体和二聚体的吸收峰<sup>[4]</sup>。随着  $\beta$ CyD 浓度的增大, 肩部逐渐趋于平缓, 表明溶液中二聚物的浓度下降。同时, 主吸收峰随着  $\beta$ CyD 浓度增大而稍有红移, 最大值约为 4 nm。

#### 2. R6G- $\beta$ CyD 水溶液荧光光谱和荧光量子效率

各种  $\beta$ CyD 浓度的 R6G- $\beta$ CyD 水溶液荧光光谱见图 2。当  $\beta$ CyD 浓度增大时, 样品溶液的荧光光谱图形没有明显的变化, 但亦稍有红移, 与吸收光谱相对应。同时, 样品溶液荧光发射强度随之增大, 表明发荧光的 R6G 单体分子浓度有了明显增加。R6G- $\beta$ CyD 水溶液体系在各种  $\beta$ CyD 浓度下的相对量子效率列于表 1。结果表明当 R6G 浓度为  $1.4 \times 10^{-4}$  M 时, 含有  $7.4 \times 10^{-3}$  M 浓度的环糊精的水溶液 R6G 的相对量子效率要比 R6G 水溶液的增加 1.44 倍。

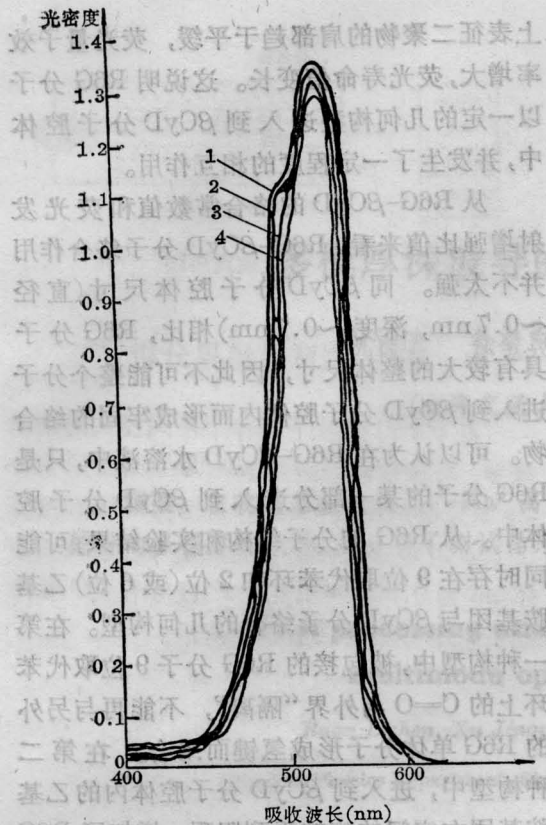


图1 不同  $\beta$ CyD 浓度下 R6G- $\beta$ CyD 水溶液紫外吸收光谱图

R6G 浓度为  $1.5 \times 10^{-4} M$ ,  $\beta$ CyD 浓度 (M) 为 1—0;  
2— $1.2 \times 10^{-3}$ ; 3— $3.7 \times 10^{-3}$ ; 4— $7.5 \times 10^{-3}$

表1 R6G- $\beta$ CyD 水溶液体系相对荧光量子效率值 (R6G 浓度  $1.5 \times 10^{-4}$ )

$\beta$ CyD 浓度 (M)	相对荧光量子效率
0	0.59
$1.2 \times 10^{-3}$	0.66
$2.6 \times 10^{-3}$	0.69
$3.7 \times 10^{-3}$	0.74
$5.6 \times 10^{-3}$	0.74
$7.5 \times 10^{-3}$	0.81

### 3. R6G- $\beta$ CyD 水溶液体系络合常数

将 R6G- $\beta$ CyD 水溶液 (R6G 浓度为  $3.5 \times 10^{-5} M$ ,  $\beta$ CyD 浓度范围  $1.8 \times 10^{-3} M \sim 7.5 \times 10^{-3} M$ ) 的荧光强度测定值, 按 (4) 式在直角坐标上作图 (图 3)。所得的  $D \sim X_D$  为一直线关系, 证明 R6G 和  $\beta$ CyD 分子形成了 1:1 的络合物。由图 3 的直线斜率可计算

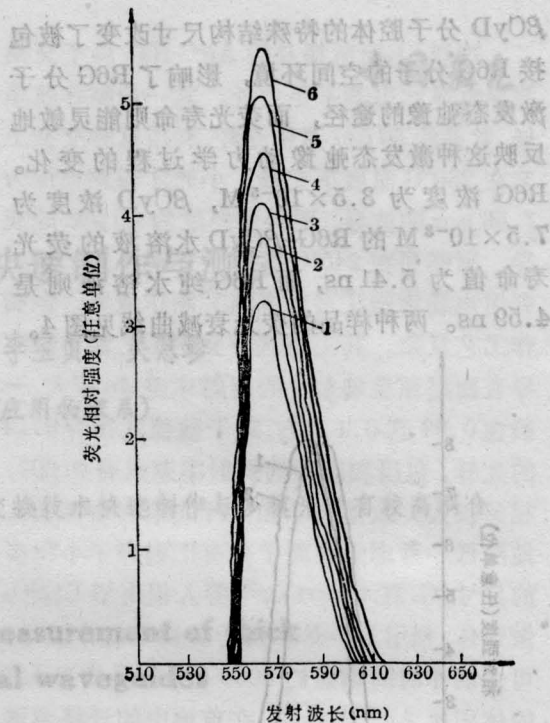


图2 不同  $\beta$ CyD 浓度下 R6G- $\beta$ CyD 水溶液荧光光谱图

$\beta$ CyD 浓度 (M) 为 1—0; 2— $1.2 \times 10^{-3}$ ; 3— $2.5 \times 10^{-3}$ ;  
4— $3.7 \times 10^{-3}$ ; 5— $5.6 \times 10^{-3}$ ; 6— $7.5 \times 10^{-3}$

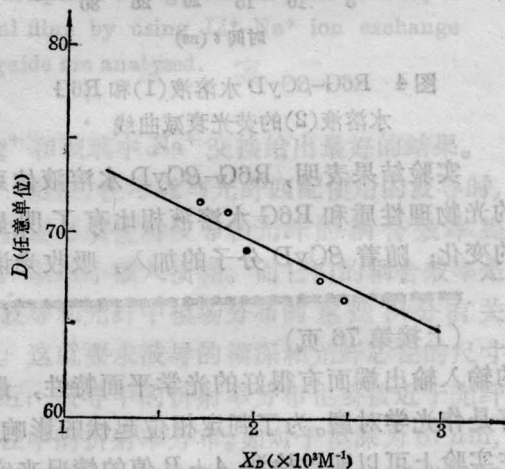


图3 R6G- $\beta$ CyD 水溶液的  $D \sim X_D$  图

得 R6G- $\beta$ CyD 水溶液体系的络合常数  $K$  为 250。

### 4. R6G- $\beta$ CyD 水溶液体系荧光寿命

对具有非刚性结构的 R6G 分子来说, 在  $\beta$ CyD 水溶液中和纯水溶液中荧光寿命的变化可以从另一方面来表征络合过程的特性。



$\beta$ CyD 分子腔体的特殊结构尺寸改变了被包接 R6G 分子的空间环境,影响了 R6G 分子激发态弛豫的途径,而荧光寿命则能灵敏地反映这种激发态弛豫动力学过程的变化。R6G 浓度为  $3.5 \times 10^{-5}$  M,  $\beta$ CyD 浓度为  $7.5 \times 10^{-3}$  M 的 R6G- $\beta$ CyD 水溶液的荧光寿命值为 5.41 ns,而 R6G 纯水溶液则是 4.59 ns。两种样品的荧光衰减曲线见图 4。

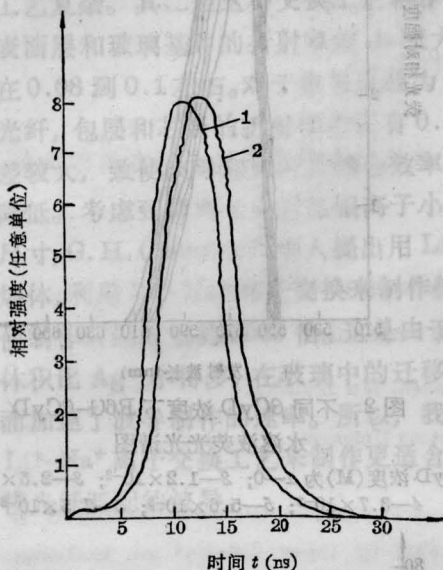


图4 R6G- $\beta$ CyD 水溶液(1)和 R6G 水溶液(2)的荧光衰减曲线

实验结果表明, R6G- $\beta$ CyD 水溶液体系的光物理性质和 R6G 水溶液相比有了明显的变化;随着  $\beta$ CyD 分子的加入,吸收光谱

(上接第 76 页)

的输入输出端面有很好的光学平面特性,最好是作光学对磨。为了判定相位起伏的影响,在实验上可以通过检测  $A+B$  值的情况来实现。如果处于相关检测最佳状态,则  $A+B$  值应像(8)式那样,没有“交流”成分。

使用二维或多维声光调制<sup>[3,9]</sup>可以得到类似结果,但携带的信息将大幅度增加,这是目前通用的调制解调制式无法比美的。进一步研究相干度调制与解调方法,无论从理论上还是从实际应用上来说都是极有意义的。

上表征二聚物的肩部趋于平缓,荧光量子效率增大,荧光寿命值变长。这说明 R6G 分子以一定的几何构型进入到  $\beta$ CyD 分子腔体中,并发生了一定程度的相互作用。

从 R6G- $\beta$ CyD 的络合常数值和荧光发射增强比值来看, R6G- $\beta$ CyD 分子络合作用并不太强。同  $\beta$ CyD 分子腔体尺寸(直径  $\sim 0.7$  nm, 深度  $\sim 0.7$  nm)相比, R6G 分子具有较大的整体尺寸,因此不可能整个分子进入到  $\beta$ CyD 分子腔体内而形成牢固的络合物。可以认为在 R6G- $\beta$ CyD 水溶液中,只是 R6G 分子的某一部分进入到  $\beta$ CyD 分子腔体中。从 R6G 的分子结构和实验结果,可能同时存在 9 位取代苯环和 2 位(或 6 位)乙基胺基团与  $\beta$ CyD 分子络合的几何构型。在第一种构型中,被包接的 R6G 分子 9 位取代苯环上的 C=O 与外界“隔离”,不能再与另外的 R6G 单体分子形成氢键而缔合。在第二种构型中,进入到  $\beta$ CyD 分子腔体内的乙基胺基团在空间的旋转受到阻碍,增加了 R6G 分子“刚性化”程度,导致荧光寿命增长<sup>[4]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] M. L. Bender, M. Komiyama; *Cyclodextrin Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1978.
- [2] J. E. Selwyn, J. I. Steinfeld; *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 30.
- [3] 张兴康等;《化学通报》, 1982, No. 1, 30.
- [4] 张兴康等;《物理化学学报》, 1986, **2**, 493.

李征、夏顺保等同志参加了部分实验

### 参 考 文 献

- [1] 董孝义等;《光学学报》, 1984, **4**, 760.
- [2] Y. Ohtsuka, Y. Imai; *Opt. Acta*, 1982, **29**, 771.
- [3] 董孝义等;《中国激光》, 1986, **13**, 8.
- [4] 徐介平;“声光器件的原理、设计和应用”, 科学出版社, 北京, 1982年, § 2.4, 5.3.
- [5] 斋藤茂; *O plus E*, 1983, No. 43(Nov.), 63.
- [6] 董孝义;《物理》, 1986, **15**, No. 6, 376.
- [7] E. Hecht *et al.*; “Optics”, Addison-Wesley Publishing Company, 1976, Chapter 9, 12.
- [8] H. Takahara, *Opt. Acta*, 1982, **29**, 441.
- [9] 董孝义, 盛秋琴;《中国激光》, 1983, **10**, 97.