

## 若丹明 6G/二甲苯红 B 混合染料体系的研究

李 莉 王文韵

(中国科学院长春应用化学研究所)

### Study of R6G/xylene red B dye mixture system

Li Li, Wang Wenyun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

**提要:** 测量了 R6G/二甲苯红 B 二元混合染料体系的荧光光谱、荧光寿命和激光输出性能。表明它可作激光工作物质。定量地计算了 R6G/二甲苯红 B 分子间的能量转移效率  $E$ 、能量转移速率常数  $R_{et}$  及临界距离  $R_0$ , 研究了分子间能量转移的过程和主要机制。

**关键词:** 染料, 能量转移

### 一、引 言

近年来, 人们选择适当的混合染料溶液作为染料激光器的工作物质, 通过分子间能量转移的作用, 可以提高某些染料的激光输出能量或扩展激光波长覆盖范围<sup>[1~5]</sup>。本工作研究了若丹明 6G/二甲苯红 B(Rhodamine 6G/Xylene Red B, 简称 R6G/RedB)二种混合染料体系的光谱性能和激光性能, 了解到这种体系具有良好的激光输出性能, 可以作为染料激光器的工作物质。

混合染料体系的激光性能得以改善, 其主要原因是由于分子间的能量转移。能量转移过程是给体接受外界的激发辐射后, 再将能量转移给受体, 使受体激发从而向外辐射能量。能量转移的主要机制是 (a) 辐射转移——受体吸收给体的荧光而发射, (b) 碰撞转移——分子无规则运动发生碰撞; (c) 共振

转移——长距离的偶极-偶极作用。(b)和(c)也称作无辐射转移, 因为它们发生在给体发射荧光前。碰撞转移在我们所研究的体系中相对于另外两种要小得多, 可忽略<sup>[6]</sup>。辐射转移过程中, 给体寿命不随受体的加入而变化, 而在共振转移过程中, 给体寿命随受体浓度的增大而减小。由此我们可以仅通过测量荧光发射寿命来探讨分子间能量转移过程和主要机理<sup>[5]</sup>。我们测量了 R6G 的寿命, 并对 R6G/RedB 能量转移过程做了定量的描述。

### 二、实验设备及试剂

1. 染料溶液的荧光光谱和荧光寿命均是采用时间相关单光子计数技术在 SP-70 型纳秒荧光分光光度计上进行的。激发源是充氮脉冲灯, 频率为 40 kHz, 激光波长是 337.1 nm。测量时无散射光本底。

收稿日期: 1987 年 12 月 4 日。

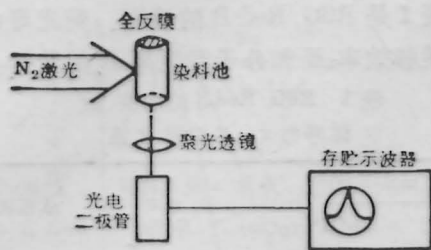


图1 测量 R6G/RedB 超辐射输出的实验装置

2. 测量混合染料溶液的超辐射激光实验装置如图 1 所示。

$N_2$  激光器是 QJD-9 型; 染料池是石英材料加工, 一个端面镀铝膜作为谐振腔的全反镜, 另一端面镀半反半透膜; 然后经聚光透镜后, 用光电二极管接收, 输入到 1744A 型 100 MHz 存储示波器中。

3. 混合溶液的激光调谐曲线在图 2 所示的装置上测量。染料激光输出到 WDS-3 型的光栅单色仪, 用 GDB28B 型光电倍增管接收, 然后输入到 1744A 型 100 MHz 存储示波器。

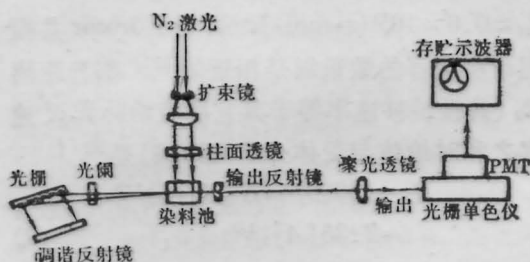
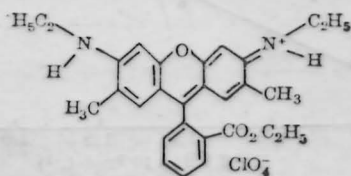


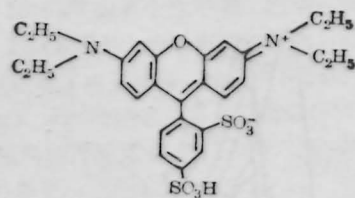
图2  $N_2$  激光泵浦染料激光器测 R6G/RedB 的激光波长调谐范围

4. 染料 R6G 和 RedB 的结构式如下:

I. R6G (M. W. 543.02)



II. RedB (M. W. 558)



溶剂是优级纯的无水乙醇。

### 三、实验结果与讨论

首先测定了单独的 R6G、RedB 溶液的吸收光谱和荧光光谱, 浓度约  $\sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。量子产率以 R6G 的 0.95 作为参比标准, Xylene Red B 是 0.76。图 3 是归一化光谱图。

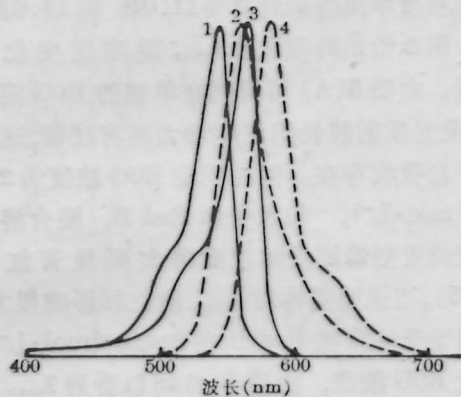


图3 实线 1、3 分别为 R6G、RedB 的吸收谱, 虚线 2、4 分别为 R6G、RedB 的荧光光谱

由图 3 可见 R6G 的荧光发射与 Red B 的吸收谱重叠较多, 且二者量子产率都较大, 因此具备能量转移的良好条件。我们从下列几方面进行了 R6G/Red B 体系的研究。

#### 3.1 R6G/Red B 的荧光光谱特性

图 4 是这一体系溶液系列的荧光光谱图。混合以后, 荧光发射为单峰, 若浓度适当, 其强度不比单独 R6G 的弱, 如曲线 4 的强度与曲线 1 相近, 却比相同浓度单独 RedB 的强度大, 如曲线 2、3 和曲线 4、5 相比。这充分说明了分子间能量转移的存在。

分子间能量转移效率是<sup>[7]</sup>:

$$E = 1 - \tau_D / \tau_D^0 \quad (1)$$

其中  $\tau_D$ 、 $\tau_D^0$  分别是有受体和无受体时的给体寿命。曲线 (2) 和 (4) 所示混合溶液分子间能

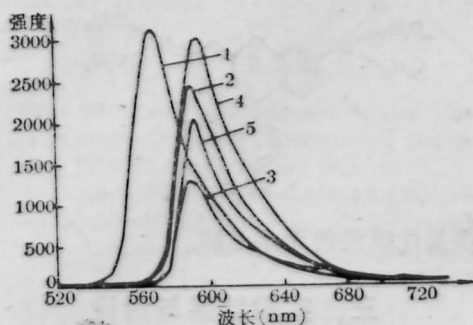


图4 R6G/RedB的光谱图

曲线1,2,4; R6G浓度  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; RedB浓度: (1)0; (2)  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (4)  $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 曲线3, 5: R6G浓度0; RedB浓度: (3)  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (5)  $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

量转移效率由寿命计算得11.0%和14.6%。

图5给出峰值波长  $\lambda_{\text{max}}$  随浓度变化的曲线。由图5(A)可看到在单独的R6G溶液中, 荧光发射波长随浓度增大稍有红移, 这是由于自吸收存在。但在固定R6G浓度为  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 加入受体RedB, 混合溶液的荧光发射峰随受体浓度增大而显著红移(图5)。这说明受体对  $\lambda_{\text{max}}$  的红移影响很大。当固定受体浓度RedB在  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 改变R6G浓度, 由图5(c)可以看到  $\lambda_{\text{max}}$  不随给体R6G的浓度变化, 接近于一条直线。这说明给体的浓度变化不影响  $\lambda_{\text{max}}$  的值。由此可见  $\lambda_{\text{max}}$  主要取决于受体RedB的浓度, 这充分表明混合溶液中受体在起作用。

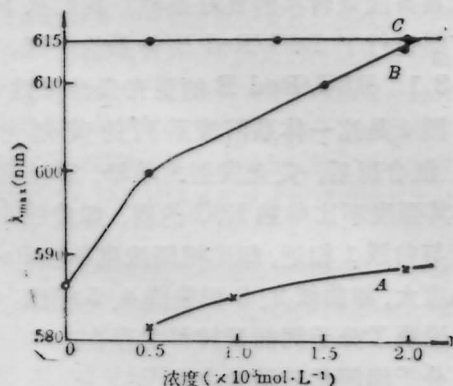


图5 峰波长  $\lambda_{\text{max}}$  与浓度的关系

### 3.2 R6G/RedB的寿命测量及一些定量描述

表1是R6G/RedB的浓度、荧光寿命、能量转移效率  $E$  和分子间距离  $R$  的数据。

表1 R6G/RedB的浓度、给体寿命  $\tau_D$ 、 $E$  值和  $R$  值

浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )		寿命	能量转移效率	给体-受体距离
R6G	RedB	$\tau_D$ (ns)	$E$ (%)	$D-A$ $R$ (nm)
$2 \times 10^{-3}$	0	$13.40 \pm 0.15$		
$2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$7.10 \pm 0.02$	47.0	6.95
$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$6.93 \pm 0.06$	48.3	6.89
$2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.24 \pm 0.05$	53.4	6.67
$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$5.75 \pm 0.06$	57.1	6.50

由寿命可见随着受体RedB浓度增大, R6G寿命值逐渐减小, 且在浓度为  $\sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  量级减小程度显著, 这说明随着溶液浓度增大, 共振转移也逐渐增强。图6给出  $\tau_D^{-1} \sim$  受体浓度的关系曲线, 近似为一条直线, 符合 Stern-Volmer 猝灭定律<sup>[3]</sup>:

$$\tau_D^0 / \tau_D = 1 + k_{et} \tau_D^0 [A] \quad (2)$$

其中,  $\tau_D^0$ 、 $\tau_D$  同关系式(1),  $k_{et}$  是分子间能量转移速率常数;  $[A]$  是受体浓度。由关系式(2)及图6所示实验结果可以求得:

$k_{et} \approx 0.6 \times 10^{11} (\text{s} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 与 Förster 共振理论所预言的数量级是相近的<sup>[3]</sup>。临界距离  $R_0$  (共振转移速率等于其它所有给体猝灭速率之和时给体与受体分子间距离) 是<sup>[3]</sup>:

$$R_0 = (3000 / 4\pi N [A]_{1/2})^{1/3} = 7.35 [A]_{1/2}^{-1/3} \quad (3)$$

由图6我们可以获得半猝灭浓度  $[A]_{1/2}$ , 这

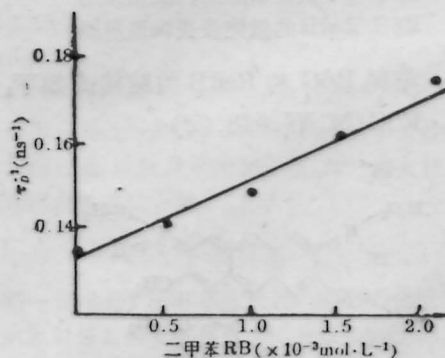


图6 固定R6G浓度在  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\tau_D^{-1}$  随RedB浓度变化的曲线

时  $\tau_D = \frac{1}{2} \tau_D^0$ ,  $[A]_{1/2} \approx 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 因此  $R_0 = 7.35 / (1.25 \times 10^{-3})^{1/3} \approx 6.82 \text{ nm}$ 。

理论上可以从 Förster 共振转移理论推出的公式计算求得<sup>[6]</sup>:

$$R_0 = 9.79 \times 10^3 (J n^{-4} K^2 \Phi_D)^{1/6} \quad (4)$$

式中  $J$  是重叠积分, 反映了给体荧光发射与受体吸收谱覆盖的程度, 数学表示为

$$J = \int_0^\infty F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu$$

$d\nu F_D(\nu)$  是给体归一化荧光强度随波数  $\nu$  变化的函数,  $\varepsilon_A(\nu)$  是波数为  $\nu$  的受体吸收系数。通过计算得  $J \approx 3.88 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ 。  $n$  是溶剂的折射率, 对乙醇是 1.36;  $K^2$  是方位因子, 通常取为 2/3;  $\Phi_D$  是给体量子产率, R6G 是 0.95。故可以求得  $R_0 = 6.312 \text{ nm}$ 。

由实验求得的  $R_0$  与理论计算的结果是相近的, 并且在 Förster 共振理论预言的  $R_0$  范围内。可见在上述溶液系列中, 分子间能量转移的主要机制是共振转移。另外, 由能量转换效率  $E$  和  $R_0$  我们还可以求得每一组溶液中分子间的距离  $R^{31}$ :

$$R = (E^{-1} - 1)^{1/6} R_0 \quad (5)$$

其值列于表 1。

### 3.3 R6G/Red B 混合溶液激光性能

首先我们采用图 1 的光路结构测量了单独的 R6G、Red B 以及二者混合溶液的超辐射模式的激光输出。图 7 给出不同溶液浓度

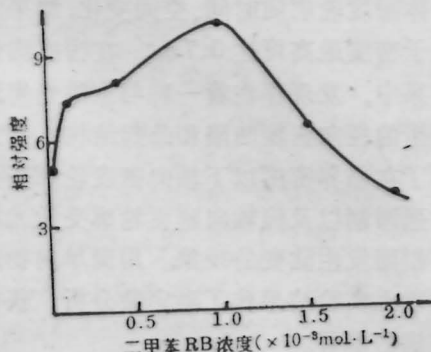


图 7 R6G/RedB 超辐射输出强度随受体浓度的变化曲线

的超辐射输出。可见给体、受体浓度配比近似于 2:1 时, 超辐射输出最强。单独的 Red B 在浓度为  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 同样的激励条件下所测超辐射很微弱, 这说明能量转移是很有效的, 能够改善 Red B 的激光输出性能。

图 8 给出染料激光器上混合的 R6G/Red B 的激光输出及调谐范围。同荧光性质相似, 随着受体浓度增大, 激光峰值红移, 并且一组溶液的调谐范围很宽, 约有 50 nm 的范围。如果使用不同浓度的混合溶液, 可以得到从 570~630 nm 的激光输出。

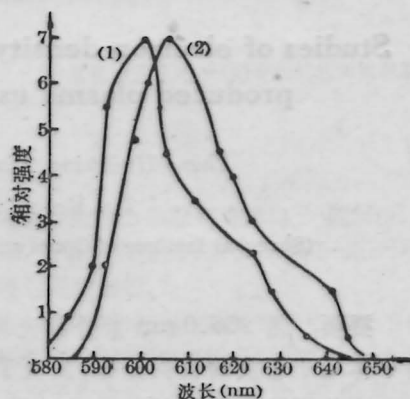


图 8 R6G/RedB 的激光波长与强度的关系  
RedB 浓度 (1)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

R6G/Red B 体系具有良好的激光输出性能, 对激光输出强度和调谐范围都有很好的改善, 可以作为染料激光器的工作物质。

### 参 考 文 献

- 1 A. Diene; *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**(9), 4167(1973)
- 2 A. J. Cox *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **76**(1), 125(1980)
- 3 Chinlon Lin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**(11), 5050(1973)
- 4 Shammai Speiser *et al.*, *Opt. Commun.*, **27**(2), 287(1978)
- 5 N. V. Unnikrishnan *et al.*, *Opt. Acta*, **31**(9), 983(1984)
- 6 T. Förster, *Discuss Faraday Soc.*, **27**(1), 7(1959)
- 7 Raymond F. Chan *et al.*, *Biochemical Fluorescence: Concepts*, **1**: 288.
- 8 Iain D. Campbell *et al.*, *Biological Spectroscopy*, Chapt. 5