

处放一个装有五甲川染料的染料盒,厚度为 0.5 mm。采用流动循环式。1,2-二氯乙烷作

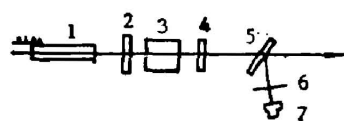


Fig. 2 Experimental setup of fluorescence lifetime measurement
1—1.06 μ m laser; 2—infra-red filter;
3—KDP crystal; 4—M/R=100%;
1.06 μ m); 5—dye-cell; 6—collimating
lens; 7—PIN

为五甲川染料的溶剂。该染料作为饱和吸收体。激光器产生一串列脉冲,间隔为 10 ns,脉宽平均约为 20 ps 的脉冲,经第一类匹配的 KDP 晶体倍频成一系列 5320 \AA 的脉冲后,以双色镜滤去其基频光,直接照射到装有待测的奇通红染料溶液的染料盒*上,被测染料的盒厚为 1mm,斜放。奇通红染料发出的荧光经 HAMAMATSU Ru 1193u-01 光电二极管收集,并在快速示波器上显示。由记录到的荧光信号测出荧光强度从最大值衰变到 $(1/e)$ 的时间,作为荧光寿命。

三、实验结果和讨论

(1) 图 3 为 5320 \AA 脉冲串照射奇通红乙醇溶液 pH=2.0 时所得的相应荧光峰的示波图。图 4 为时间扩展其中两个峰的示波图。作为对照比较,图 5 列出该染料的吸收光谱,荧光发射谱和激发光谱。

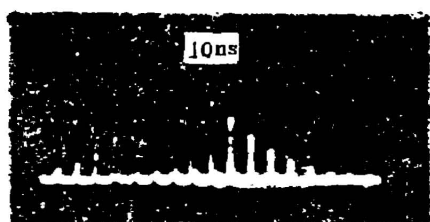


Fig. 3 Oscillograms of mode-locked pulse trains

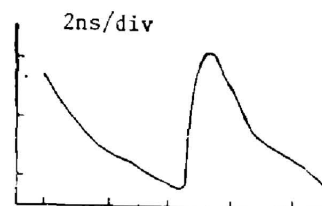


Fig. 4 Oscillograms of fluorescence decay of Kiton red

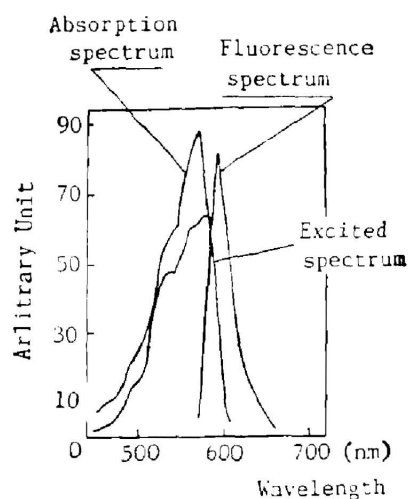


Fig. 5 Absorption spectrum and fluorescence and excited spectrum of Kiton red in alcohol ($1 \times 10^{-5} M$)

* 配制奇通红的甲醇和乙二醇、乙醇的溶液。其中乙醇溶液的 pH 值分别调至 2.0, 10.0 和 12.0。所有溶液浓度均为 $4 \times 10^{-5} M$, 并采用薄壁吸收池测量, 以避免浓度猝灭效应。

(2) 奇通红溶液体系中存在着酮式 \rightleftharpoons 烯醇式的互变异构。这种互变异构的动态平衡在化学中是众所周知的,并据此说明许多有关分子的化学性质。在图 3 和图 4 的荧光衰变测量中,荧光衰变曲线不是单纯的指数形式,而是两个荧光体衰变曲线的叠合,呈现双指数衰减形式。这种双指数衰减形式是互变异构体系中烯醇和酮式结构异构体荧光衰减叠加的结果,并随溶液 pH 的变化,不断改变平衡位置,两者浓度不同而引起荧光强度的相对变化。

(3) 有机分子的荧光寿命测定,本文中是依据荧光强度从最大值衰变到 $(1/e)$ 的时间。但对于处于互变异构平衡中的奇通红染料而言,由于同时存在两种发光体形式——烯醇式和酮式,其混合体的荧光衰变是一个与时间 t 有关的量。

设烯醇式发光粒子数以指数形式 $N_1(t) = N_1(0)\exp(-t/t_1)$ 衰变,酮式发光粒子数以指数形式 $N_2(t) = N_2(0)\exp(-t/t_2)$ 衰变。则某一时刻的总发光粒子数为

$$[N_1(t) + N_2(t)] = [N_1(0) + N_2(0)]\exp(-t/\bar{t}),$$

其衰减速率为

$$\frac{d}{dt} [N_1(t) + N_2(t)] = -\frac{1}{t_1} N_1(t) - \frac{1}{t_2} N_2(t) = -\frac{1}{\bar{t}} [N_1(t) + N_2(t)],$$

$$\frac{1}{\bar{t}} = \frac{[N_1(t)/t_1] + [N_2(t)/t_2]}{N_1(t) + N_2(t)},$$

式中 $(1/\bar{t})$ 是随时间 t 改变的量,仅当 $N_1(t) \approx N_2(t)$ 时, $(1/\bar{t}) = [(1/t_1) + (1/t_2)]/2$ 。上面的结果说明应用指数衰减的方法求该体系的寿命时,方法的根据存在某些问题。尽管衰减的形式仍可用指数衰减表示,但表征平均寿命 \bar{t} 的数量是与时间有关的量。

由于烯醇和酮式是两种异构体形式,可以假设两种互变异构体发色团在平衡中仍维持共轭结构基本不变,因为互变异构只涉及端基质子的位移,假设两种异构体对泵浦光的吸收截面大致相等,在此前提下,消去 $N(t)$ 得到 $(1/\bar{t}) = \{[(1/t_1) + (1/t_2)]/2\}$ 。这样荧光强度衰减到 $(1/e)$ 可以作为一种表观的体系平均寿命,而忽略了互变平均的细节。用这种表观的体系平均寿命 \bar{t} ,可以作为激光染料奇通红评价的依据,与其它激光染料相比较。

(4) 采用双指数拟合实验数据的方法,对本实验结果进行了拟合。首先假设荧光衰减为单指数模型,即 $G(t) = \exp(-t/\tau_c)$,确定双指数拟合的 τ_c 值。再利用叠代卷积法求荧光衰减曲线

$$D(t_i) = \sum_{j=0}^i F(t_i - t_j) G(t_j),$$

式中 $F(\alpha)$ 为仪器函数,将计算所得的 D 值与观测值 D_{obs} 进行比较,用 H 参数评价 $D(t)$ 逼近 D_{obs} 的程度。根据 H 计算结果对 τ_c 修正,使 H_c 最少,相应的 τ_c 为荧光寿命,得到 τ_c 为 4.4 ns;

接着进行双指数拟合,令 $G(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$,选取 (A_2/A_1) 为某值,然后作卷积计算,求得最小二乘参数 H ,反复修正 H 值,直到最佳拟合,由此得到 $\tau_1 = 4.2$ ns, $\tau_2 = 5.0$ ns;

(5) 本测量中快速示波器的响应时间引起的误差 ~ 0.2 ns 左右,对测量结果影响较少;

(6) 在不同溶剂中测试染料的荧光寿命,溶液粘度较大的乙二醇溶液,其荧光寿命较甲醇中染料寿命测试值高。这可以理解为刚性溶剂环境不利于受激态分子和环境交换能量,因而可能有利于延长荧光寿命。

甲醇溶液: $\tau_f = 5.3 \text{ ns}$;

乙二醇溶液: $\tau_f = 6.0 \text{ ns}$ 。

(7) pH 值对体系发光的影响, 显然增大了 pH 值体系向酮式方向平衡移动, 使荧光寿命增大。这表明酮式的荧光寿命较烯醇式高一些, 也说明烯醇式端基的 $-OH$ 比酮式有利于与溶剂环境交换能量, 而降低荧光寿命。

参 考 文 献

- [1] 吴正亮等;《中国激光》, 1983, 10, No. 6 (Jun), 351~353.
[2] 吴正亮等;《光学学报》, 1984, 4, No. 11 (Nov), 990~993.

A study on luminescence of tautomeric laser dye Kiton red

WU ZHENGLIANG, XIE YANYAN AND LIN LIHUANG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 23 April 1987; revised 26 October 1987)

Abstract

This paper reported that PS laser technique was used to measure the fluorescence lifetime of kiton red dye. Experimental results show that fluorescence decay of Kr molecules behaved as double exponential form, which verified the existence of tautomeric equilibrium between enol form and Kito form in the Kiton dye solution.

Key words: laser dye; kito red dye; luminescence.