

## R6G/XRB染料混合胶束体系的 能量转移及其激光特性的研究

侯士法

王文韵

(承德石油高等专科学校, 承德)

(中科院长春应用化学研究所, 长春)

**摘要:** 利用荧光光谱方法研究了若丹明6G、二甲基苯红与表面活性剂之间的作用机理以及混合染料在胶束介质中的能量转移。在 $N_2$ 激光泵浦下, 检测到一个在约 $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 量级该二染料混合胶束体系的高效能量转移超辐射模式的激光输出。

### Study on the energy transfer and lasing characteristics of R6G/XRB mixture system in micellar solutions

Hou ShiFa

(Chengde Petroleum College)

Wang Wenyun

(Changchun Institute of Applied Chemistry)

**Abstract:** The interactive mechanism between rhodamine 6G or xylene red B and several surfactants and energy transfer of this binary dye system in aqueous micellar solutions have been studied by means of fluorescence spectroscopy. When the mixed dye system ( $\sim 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) in micellar matrices is pumped by  $N_2$  laser, a highly efficient energy transfer dye laser is measured in super-radiation mode.

胶束体系中的光化学反应, 由于和使用光化学活性物质以研究和模拟生物反应过程以及和使用染料胶束溶液作为激光活性介质<sup>[1,2]</sup>有关, 而具有很大意义和兴趣。然而, 已有研究表明<sup>[2]</sup>, 胶束水溶液在激光效率上逊于通用醇溶液。这种降低激光效能的主要原因是在胶束溶液中感生的可逆损耗较大。提高染料胶束溶液激光效率的一个主要手段是使用混合染料溶液。在这种活性介质中长波长染料(受体A)的激发不仅藉泵浦光的直接照射, 而且也藉从短波长激发光分子(给体D)的能量转移而实现。D的荧光谱与A吸收谱的重叠是激发能量在D-A对之间有效转移的必要条件。在染料与表面活性剂相互作用下, 利用分子间能

量转移探索新型的染料激光工作介质方面少见报导。本文探讨了若丹明6G (R6G) 和二甲基苯红 (XRB) 胶束水溶液 (AMS) 的光化学和光物理行为。使用了三种不同类型的表面活性剂, 即负离子型的十二烷基硫酸钠 (SDS)、正离子型的溴代十六烷基三甲胺 (CTAB) 和非离子型的Triton X-100 (TRX)。AMS中D-A对间的能量转移过程是用荧光技术研究的, 并且观察了混合染料体系的激光输出性能。

## 一、实 验

### 1. 试剂

R6G为EXCITON激光染料, XRB为分析纯, SDS为化学纯, 经乙醇重结晶两次后使用。CTAB和TRX为分析纯, 水为去离子水。上述试剂经荧光检测均未发现有干扰杂质存在。

### 2. 荧光测量

使用基于时间相关单光子计数的SP-70型毫微米秒荧光分光光度计测量。337nm激发波长由重复频率为50kHz的充氮频闪灯提供。520~700nm范围内的荧光讯号由冷却在-10℃的红敏光电倍增管接收, 输入多道分析器累加后贮存, 在PDP-11/23计算机上进行数据分析后输出绘图。

### 3. 激光相对强度测量

R6G/XRB/AMS的超辐射模式的激光用氮分子激光器 (北京光电技术研究所产品) 泵浦而得, 所用装置和测量技术已在别处<sup>[3]</sup>报导。

## 二、结 果 与 讨 论

### 1. 单一染料胶束溶液的荧光行为

单一R6G或XRB的SDS、TRX和CTAB水溶液的荧光研究表明, 这三种表面活性剂与染料的作用图式是不同的。

对于正离子染料R6G, 初始加入少量SDS到R6G水溶液中导致染料的荧光强度急剧降低, 并伴有荧光峰值向长波位移, 见图1。荧光强度当SDS浓度为1mmol/dm<sup>3</sup>时几乎降至零, 为3mmol/dm<sup>3</sup>时有回升, 直至6mmol/dm<sup>3</sup>时超过原始 (未加SDS时) 水平。继续加入SDS, 荧光强度增加至一极限值。非离子型表面活性剂TRX的加入导致荧光强度具有较小的初始降低, 但随即迅速增强 (图2), 达到SDS对同浓度R6G所增强的相近水平。正离子表面活性剂CTAB与R6G作用对染料溶液的荧光不产生明显的变化。

SDS对XRB的作用与TRX对XRB的作用类似, 但CTAB也增强XRB的荧光强度, 只是比SDS和TRX对XRB的荧光强度增益程度要小得多。

从以上实验可以看出, R6G/SDS体系依赖于SDS的荧光强度变化, 揭露了SDS对染料的两种不同效应: 聚集和解聚。当SDS的浓度远低于临界胶束浓度CMC (对SDS为 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) <sup>[4]</sup>时, R6G正离子与十二烷基硫酸根负离子形成染料-表面活性剂络合物 (或看作“盐”), 导致染料分子的荧光猝灭。当SDS浓度足够高 (接近或超过CMC) 时, 染料正离子与胶束内部的憎水基团作用变为主导, 引起染料聚集态的解聚和荧光增强。中性TRX作用下R6G的荧光增强也是由于染料在AMS的解聚作用, 因为在聚集态形式, 能量系间交叉的可能性大<sup>[5]</sup>, 因此荧光强度不如单体的大。当染料与表面活性剂具有相同电荷

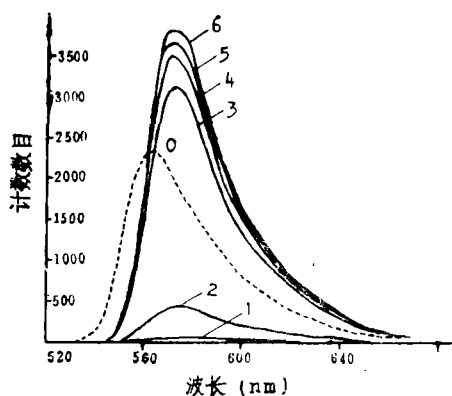


图1 R6G在不同浓度SDS溶液中的荧光光谱

R6G— $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  SDS;  
 0— $0 \text{ mol/dm}^3$  1— $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   
 2— $3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  3— $6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   
 4— $8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  5— $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$   
 6— $2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

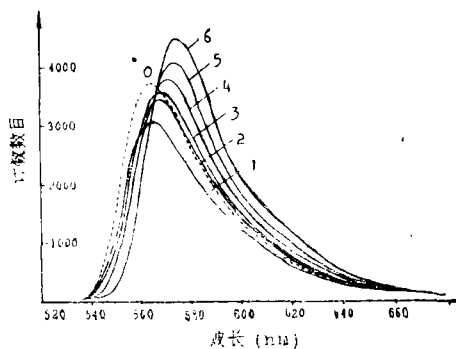


图2 R6G在不同浓度TRX溶液中的荧光光谱

R6G— $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  TRX; 0— $0 \text{ mol/dm}^3$   
 1— $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$   
 2— $3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  3— $4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$   
 4— $6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  5— $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   
 6— $3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

时两者之间产生斥力，因此荧光不增强，R6G与CTAB相互作用正是属于此种情况。

同时，具有正电荷和负电荷而总电荷为零的两性离子XRB主要表现为正离子特性，因为SDS对其引起它的荧光显著增强而与CTAB的效应较弱。

## 2. 混合染料胶束溶液的荧光行为

固定浓度的R6G和XRB混合染料溶液随所含表面活性剂不同浓度所表现的荧光强度变化(以SDS为例，图3)与单一染料的相应变化类似。当SDS的浓度接近和超过CMC时，混合体系的荧光强度随SDS浓度的增长而上升。这一现象清楚表明，给体和受体分子在胶束中的共存是决定能量转移的最重要因素。R6G和XRB在AMS中发生有效的能量转移，因为R6G的初始强荧光在XRB存在下逐步减弱，代之以XRB的荧光相应增强。与水溶液(曲线O)和单一XRB的AMS(曲线XS)相比，给体-受体-表面活性剂三元体系则大大增强了受体荧光，亦即对于在泵浦波长下激发弱的染料(受体)进行了补充激发。因此可对激光波长起到调谐作用。

当固定R6G和SDS而加大XRB的浓度时(图4)，体系的荧光波长也向受体荧光波长位移，同时受体的荧光增强，其效果与图3所示体系一致。

## 3. 混合染料胶束溶液的超辐射模式激光输出

应用氮分子激光泵浦R6G/XRB/TRX体系R6G浓度为 $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ，XRB浓度为 $5.7 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ，TRX浓度为 $0.11 \text{ mol/dm}^3$ ，得到超辐射模式激光的强度是相同浓度XRB/TRX体系的三倍，所观察到的辐射为红色，表明受体发光占主导地位，这主要由受体获得来自给体的激发能量而发射。氮分子激光泵浦的染料激光器一般使用 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 浓度的染料醇液。本工作显示较低的染料浓度( $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ )可用来得到激光输出，表明混合染料胶束溶液作为染料激光活性介质可能会有一些优越性而得到发展利用。

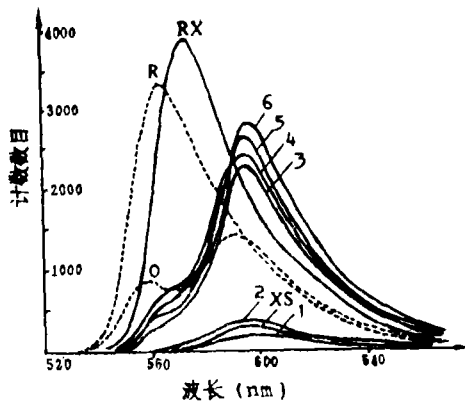


图3 R6G/XRB混合染料在不同SDS浓度时的荧光光谱

曲线	R6G浓度 $10^{-5}$ mol/ dm <sup>3</sup>	XRB浓度 $10^{-5}$ mol/ dm <sup>3</sup>	SDS浓度 $10^{-3}$ mol/ dm <sup>3</sup>
0	5.1	1.2	0
1	5.1	1.2	1
2	5.1	1.2	3
3	5.1	1.2	6
4	5.1	1.2	8
5	5.1	1.2	15
6	5.1	1.2	20
R	5.1	0	0
RX	5.1	0	8
XS	0	1.2	8

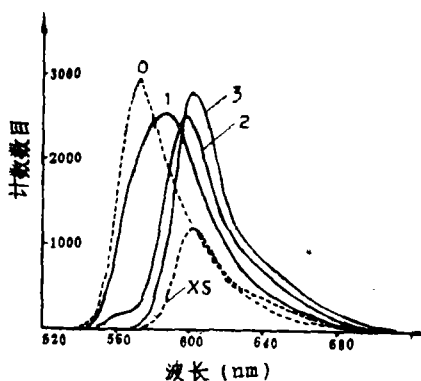


图4 SDS溶液中不同受体浓度的混合染料的荧光光谱

R6G浓度:  $5.1 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>,  
SDS浓度:  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>  
XRB浓度: 0—0  $1-4 \times 10^{-6}$   
mol/dm<sup>3</sup> 2— $2.1 \times 10^{-5}$  mol/  
dm<sup>3</sup> 3— $5.2 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>  
XS— $5.2 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> (R6G  
不存在)

#### 参 考 文 献

- [1] Levin M B, Cherkasov A S, Krasnov I V, Opt. Spectrosc. (USSR), 1985, 60, 448
- [2] Levin M B, Sregov M I, Cherkasov A S, Opt. Spectrosc. (USSR), 1987, 62, 81
- [3] 李莉, 王文韵, 中国激光, 1989, 16, 330
- [4] Jones G, Jackson W R, Kanoktanapora S et al., Photochem. Phtobiol., 1985, 41, 477
- [5] Kapoor R C, J. Indian Chem. Soc., 1986, 53, 541

作者简介: 侯士法, 男, 1961年8月出生。讲师。现从事仪器分析和光谱分析方面的教学工作。

王文韵, 女, 1932年4月出生。研究员。1960年获苏联科学院元素有机化合物研究所副博士学位。主要技术成果有光声光谱仪研制和应用研究以及激光血卟啉治疗恶性肿瘤研究等。现在从事激光光谱和激光化学研究工作。

收稿日期: 1989年10月23日。