

SDS 增溶 DCM 水溶液的荧光特性研究

梁慧敏, 罗时荣*, 王治华, 左浩毅, 王宏波, 赵晓燕, 杨经国

四川大学物理系, 四川 成都 610064

摘要 研究了十二烷基硫酸钠(SDS)增溶 DCM 水溶液的荧光光谱特性。随着 SDS 浓度的增加, DCM 在水中的溶解度大大增加, 荧光强度增强; 当 SDS 浓度从 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光峰值相对强度增强 95 倍。用 532 nm 激光激发 SDS 增溶 DCM 水溶液获得 648 nm 的强染料激光输出, 其波长相对于由 DCM 乙醇溶液获得的 635 nm 染料激光红移 13 nm。利用该溶液荧光对苯的受激拉曼散射(SRS) Stokes 波长选择增强。作为对比, 用 DCM 乙醇溶液的荧光对苯受激拉曼散射进行选择增强, 结果显示二者对苯的二、三、四阶 Stokes 波均可产生放大, 但前者最大放大波长位于第三阶 Stokes 线(632 nm)处, 放大因子 8.5, 后者最大放大波长位于第二阶 Stokes 线(595 nm)处, 放大因子为 2.5。另外分析讨论了 SDS 增溶 DCM 水溶液和荧光增强的机制及其应用前景。

关键词 荧光; DCM; SDS; 染料激光; 受激拉曼散射荧光增强

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-0332-03

引言

DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 是一种常用的红波段激光染料, 荧光波长较长, 具有较高的荧光转化效率和较宽的染料激光调谐范围^[1, 2]。DCM 难溶于水, 一般用 DMSO(dimethyl sulphoxide)或乙醇等作为溶剂。由于荧光光谱位置随溶剂的极性增大而红移^[3], 水分子的极性较乙醇大, 使用 DCM 水溶液可能得到波长更长的荧光和染料激光。文献[4]提出当表面活性剂水溶液浓度超过临界胶团浓度时能使不溶或微溶于水的有机化合物溶解度显著提高, 文献[5, 6]曾研究了表面活性剂 SDS 对 R6G(若丹明 6G)水溶液的荧光增强及其荧光光谱和染料激光光谱红移现象。可以预期, SDS 的加入可以增加 DCM 在水中的溶解度, 增强其荧光强度并使荧光和染料激光光谱红移。本文研究了 SDS 增溶 DCM 水溶液的荧光增强特性, 用 532 nm 激光激发 SDS 增溶 DCM 水溶液获得了 648 nm 波长染料激光输出, 并在苯的受激拉曼散射(SRS) Stokes 波选择性增强中得到应用。

1 SDS 增溶 DCM 水溶液荧光特性

DCM 难溶于水, 加入 SDS 后, DCM 在水中的溶解度显

著增加。当体积均为 5 mL 不同浓度的 SDS 水溶液中各加入 0.3 mg DCM, 测得 SDS 增溶 DCM 水溶液荧光光谱如图 1 所示(测量仪器为 970CRT 型荧光分光光度计, 激发光波长为 532 nm)。图中曲线 1, 2, 3, 4, 5, 6 分别代表 SDS 浓度为 0.003, 0.025, 0.05, 0.08, 1.0 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时过饱和 DCM 水溶液荧光光谱。由图 1 可知, SDS 增溶 DCM 水溶液荧光光谱半高宽为 585~681 nm, 峰值波长 636 nm, 且随着 SDS 掺杂量增加荧光强度增加, 当 SDS 浓度达到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光强度达到最大, 进一步增加 SDS 浓度, 荧光强度反而下降。荧光峰值相对强度随 SDS 浓度变化而变化规律如图 2 所示。图 2 表明 SDS 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的荧光峰值

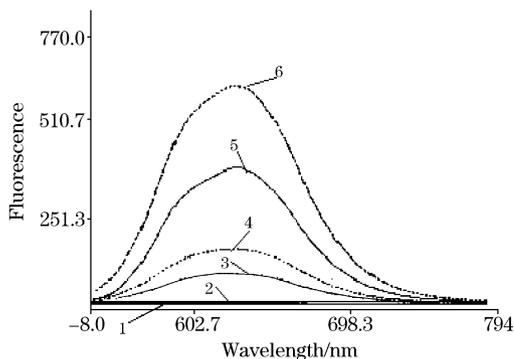


Fig. 1 The fluorescence spectra of DCM in water with SDS

收稿日期: 2005-11-06, 修订日期: 2006-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(60078020, 60478044)资助

作者简介: 梁慧敏, 1979 年生, 四川大学物理科学与技术学院硕士研究生

* 通讯联系人

e-mail: shirongluo@sohu.com

相对强度是 SDS 浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时相对强度的 95 倍。

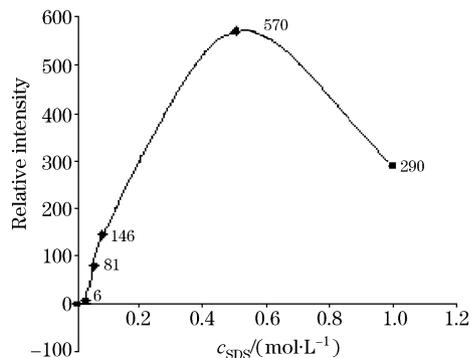


Fig. 2 The fitting curve of the maximum relative fluorescence intensity with various SDS concentrations

2 SDS 增溶 DCM 水溶液染料激光产生

使用调 Q Nd:YAG 激光倍频光 532 nm 作激发光源, 以 SDS 增溶 DCM 水溶液为激光染料, 得到了强的染料激光输出。图 3 给出了最佳浓度 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) SDS 增溶 DCM 水溶液的染料激光光谱, 染料激光输出波长 648 nm 。作为对比, 图 4 为 DCM 乙醇溶液 (浓度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 染料激光光谱, 激光波长为 635 nm 。由此可知 SDS 掺杂 DCM 水溶液的染料激光相对于 DCM 乙醇溶液的染料激光红移 13 nm , 且强度相当。

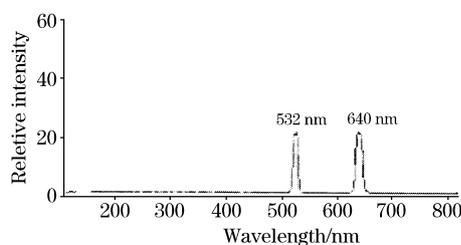


Fig. 3 Dye laser spectra of DCM in water with SDS excited by 532 nm

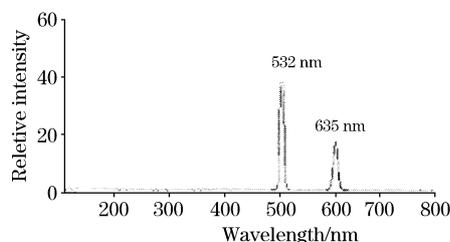


Fig. 4 Dye laser spectra of DCM in ethanol

3 SDS 增溶 DCM 水溶液选择增强苯的 SRS Stokes 波

利用 SDS 增溶 DCM 水溶液的荧光特性, 进行了对苯的 SRS Stokes 波选择性增强实验。作为对比, 同时进行了乙醇

溶液对苯的 SRS 的 Stokes 波的增强实验。图 5 为 C_6H_6 的 SRS 谱图, 图 6 和图 7 分别为 DCM 乙醇溶液和 SDS 增溶 DCM 水溶液对 C_6H_6 的 SRS Stokes 波的增强谱。实验结果显示 SDS 增溶 DCM 水溶液对苯的二、三、四阶 Stokes 波均可产生放大, 但其最大放大波长位于第三阶 Stokes 线 (632 nm) 处, 放大因子 (出射 Stokes 线相对强度与入射 Stokes 线相对强度之比) 达到 8.5。而 DCM 乙醇溶液主要放大波长为 595 nm 的第二阶 Stokes 线, 放大因子为 2.5。DCM 水溶液和乙醇溶液对苯的 Stokes 波的不同放大作用起因于其荧光谱的不同特性, 若某种拉曼散射介质的某阶 Stokes 波线落入某种染料荧光的谱带内, 则染料荧光可选择增强相应波长的 SRS Stokes 波。

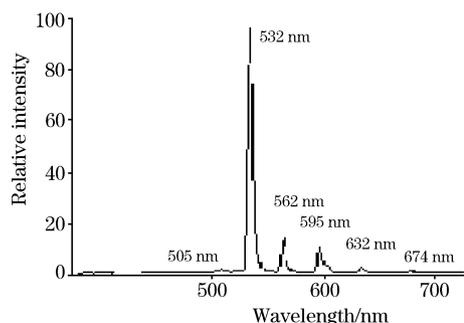


Fig. 5 SRS spectra of C_6H_6 excited by 532 nm laser without enhancement

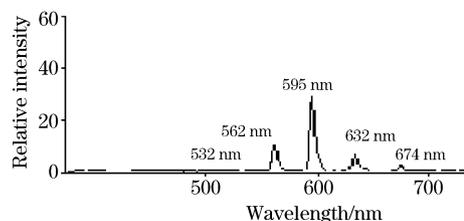


Fig. 6 SRS spectra of C_6H_6 enhanced by DCM in ethanol excited by 532 nm laser

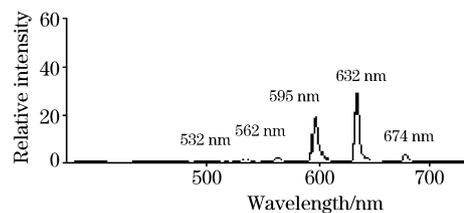


Fig. 7 SRS spectra of C_6H_6 enhanced by DCM in water with SDS excited by 532 nm laser

4 结论和讨论

随着 SDS 浓度的增加, DCM 在水中的溶解度大大增加, 荧光强度显著增强; 当 SDS 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时荧光强度达到最大; 进一步增加 SDS 浓度, 荧光强度下降。SDS 增溶 DCM 水溶液的原因可从 SDS 的属性得到解释。SDS 中的

硫酸根具有良好的亲水性, 它的长链十二烷基具有亲脂性, 亲脂基团与 DCM 分子有良好的亲和力而亲水基团则与水有良好的亲和力^[7]。SDS 的这 2 个基团协同作用将水分子与 DCM 分子结合在一起从而使 DCM 溶于水, 其机理示意图如图 8 所示。又由于 SDS 的临界胶团浓度为 $0.023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4], 只有当 SDS 浓度高于此值时才会形成胶束。随 SDS 浓度增加而胶束量增加, 相应的 DCM 在水中的溶解度也增加导致了荧光的增强。同时胶束的形成造成溶液的折射率不

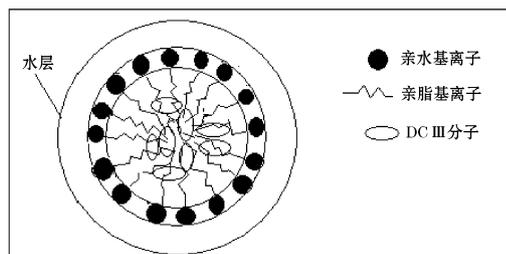


Fig. 8 Schematic of dye DCM solution in SDS

均匀, 由于水的折射率比胶团的折射率小, 激发光经胶束折射到其中的染料分子使其激发, 增大了染料分子有效吸收截面, 也导致荧光增强。然而 SDS 浓度进一步增加, 胶束分布密集, DCM 分子周围溶剂环境的折射率趋于均匀, 使得 DCM 分子的有效吸光截面不再随 SDS 浓度的增加而增加^[5], 甚至减小, 所以当 SDS 浓度超过最佳浓度时, 荧光强度随 SDS 浓度的增加反而降低。

SDS 增溶 DCM 水溶液相对于 DCM 乙醇溶液的荧光峰值波长红移, 一方面是水较乙醇的极性大, 荧光光谱波长随溶剂的极性增大而红移^[3], 同时 DCM 与 SDS 缔合形成较稳定的胶束缔合物, 体系位能下降, DCM 分子激发态的电子能级下移同样导致荧光峰值波长红移^[6]。

上述效应不仅为选择性增强 SRS Stokes 波, 尤其是对拉曼频移较大的拉曼介质的 SRS Stokes 波的增强提供了可能性, 而且拓展了染料激光在红光波段的调谐范围。SDS 增溶 DCM 水溶液的荧光特性的研究结果还可以在化学和生物样品的荧光检测等领域得到应用。

参 考 文 献

- [1] Hsing Kang Z, et al. Journal of Photochemistry, 1985, 29(3): 397.
- [2] Hammond R. Optics Communications, 1979, 29(3): 331.
- [3] CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, ZHENG Zhu-zi, et al(陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等). Fluorescence Analytical Method(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1990.
- [4] LI Ling(李 玲). Surfactant and Nano-Technology(表面活性剂与纳米技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.
- [5] ZHONG Xian-qiong, YANG Jing-guo, HA Yuan-qing, et al(钟先琼, 杨经国, 哈元清, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 450.
- [6] HE Ying-hong, CHENG Juan, ZUO Hao-yi, et al(贺应红, 程 娟, 左浩毅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 648.
- [7] CHU Rong-bang(储荣邦). Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 2004, 24(5): 13.

Study on Fluorescence Property of DCM with SDS in Water Solution Excited by 532 nm Laser

LIANG Hui-min, LUO Shi-rong*, WANG Zhi-hua, ZUO Hao-yi, WANG Hong-bo, ZHAO Xiao-yan, YANG Jing-guo
Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract The fluorescence property of DCM in water solution with added different concentration of SDS is reported. With increasing the concentration of SDS in water, the solubility of DCM and the fluorescence intensity increase. When the concentration of SDS increases from 0.025 to $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the maximum fluorescence relative intensity is enhanced by a factor of 95. A powerful dye laser at wavelength of 648 nm was generated in the solution of DCM in water with SDS excited by a 532 nm laser. It shifts 13 nm compared with the dye laser wavelength of the solution of DCM in ethanol. And enhancement of SRS of C_6H_6 was achieved both in the solution of DCM in water with SDS and in the solution of DCM in ethanol. The result is that the second, the third and the fourth order Stokes of C_6H_6 are all enhanced. But the former mainly enhances the fourth order Stokes(632 nm) and the enhancement gain coefficient is 8.5, while the latter mainly enhances the third order Stokes(595 nm) and the enhancement gain coefficient is 2.5. The mechanism of solubility, fluorescence enhancement and its possible application are discussed.

Keywords Fluorescence; DCM; SDS; Dye laser; Fluorescence enhancement of SRS

* Corresponding author

(Received Nov. 6, 2005; accepted Feb. 18, 2006)