

DCM 衍生物双光子吸收截面的溶剂效应

苏文杰¹, 姚宜山², 李满宇¹, 谭 回¹, 付立民¹, 艾希成¹, 王雪松², 张建平¹

(1. 中国人民大学理学院化学系, 北京 100872; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要 考察了以三苯胺基为给电子基团的 4 种不同 DCM 衍生物在有机溶剂中的单光子光物理性质(基态和激发态永久偶极矩差、光学跃迁偶极矩以及跃迁能量等), 并利用双光子诱导荧光法考察了溶剂对其双光子吸收截面(δ_{pm})的影响. 研究表明, DCM 衍生物的光学跃迁具有显著的分子内电荷转移特性, 不同末端取代基主要影响其稳态光谱性质, 而分支结构数目主要影响其双光子吸收截面. 研究结果还发现, 双光子吸收截面随分子结构的变化趋势符合双能级模型, 拉电子基团为丙二腈和 1,3-茛二酮的 DCM 衍生物的双光子吸收截面随溶剂介电常数的增加呈现不同的变化趋势.

关键词 双光子吸收; 溶剂效应; 分子内电荷转移

中图分类号 O644.18

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0355-05

随着双光子吸收(TPA)材料在双光子显微荧光成像^[1]、光存储^[2]、光动力学医疗^[3]、微加工与微机械^[4]等方面应用的逐渐深入, 新型有机双光子吸收材料的开发及应用研究受到广泛关注. 近年来, 人们利用分子内电荷转移跃迁、提高分子维度和分子结构数目以及改变分子空间构象等手段在大双光子吸收截面的有机功能材料设计方面取得了进步^[5,6]. 2004年, Porrès 等^[7]研究了三苯胺衍生物中不同受体结构对双光子吸收截面的影响发现, 三苯胺核心电子给体和外围刚性或者半刚性亚苯基-乙炔撑及亚苯基-乙烯撑受体基团之间的分子内电荷转移使该类分子的双光子吸收截面显著增大, 密度泛函方法计算结果显示, 三苯胺给体核心为螺旋桨式结构, 共轭分支的扭转角约为 40°. 目前, 新型的三支八极矩分子, 在近红外区已经达到了很大的双光子吸收截面, 其中三苯胺衍生物类分子的双光子吸收截面可达到 10000 GM 以上^[8].

双光子吸收材料在应用中涉及到介质和溶剂环境, 而分子结构和由于结构对环境的响应又进一步影响分子双光子吸收性质. 如, 双光子吸收材料的分子内电荷转移(ICT)跃迁的幅度会受到溶剂极性的影响, 从而导致双光子吸收截面的变化^[9]. Kogej 等^[10]通过用内有限场方法来模拟环境溶剂极性, 通过改变 1,2-二苯乙烯末端的给体、受体取代基, 研究了其分子结构与双光子吸收性质之间的关系发现, 双光子吸收截面与 Bond Order Alternation 和一阶超极化率(β)密切相关. Luo 等^[11]通过理论计算研究了溶剂极性对推拉电子多烯的非线性光学性质的影响也获得了类似的结果. 在低极性溶剂区域双光子吸收截面随溶剂极性的增加呈线性增加的趋势, 而在高极性溶剂区域双光子吸收截面逐渐达到饱和. Wang 等^[12]利用时间相关密度泛函理论研究了一种典型的 D- π -A 结构分子 4-*Trans*-[*p*-(*N,N*-Di-*n*-butylamino)-*p*-stilbenyl vinyl] pyridine (DBASVP), 利用双能级模型, 通过对光诱导分子内电荷转移态的计算研究了双光子吸收截面数值随溶剂极性的变化规律, 发现在介电常数 $\epsilon = 20.7$ 时双光子吸收截面达到极大值. 证实了在极性溶剂中基态和分子内电荷转移态的电荷分离以及电子结构的变化是影响双光子吸收截面的主要原因. Woo 等^[9]对二苯二乙烯基苯衍生物的实验研究发现, 双光子吸收截面数值随溶剂极性的变化是非单调性的, 在四氢呋喃($\epsilon = 7.52$)中达到最大, 而溶剂极性的进一步增加会导致双光子吸收截面的降低.

由于具有电子给体(D)- π -电子受体(A)结构单元的化合物是目前发光和光电功能材料的重要核心功能单元. 例如, DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-[4-(dimethylaminostyryl)]-4H-pyran) 即为一

收稿日期: 2008-04-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673144, 20703067)资助.

联系人简介: 付立民, 男, 博士, 讲师, 主要从事功能材料时间分辨光谱研究. E-mail: flm@chem.ruc.edu.cn

类以苯胺基为电子给体,以吡喃为电子受体的典型 D- π -A 结构特征的红光发射材料^[13,14].王雪松等^[15]利用给体端的苯胺基构筑了多分支结构,获得了具有非平面立体结构的 DCM 衍生物.利用空间结构的位阻效应对浓度猝灭的抑制作用显著提高了 DCM 衍生物在高浓度以及固体状态下的荧光发射效率.DCM 衍生物的强分子内激发态电荷转移效应使以三苯胺为核心电子给体的多分支结构材料具有优良的双光子荧光性能.本文在不同溶剂中研究了不同受体基团和不同分支结构的 DCM 衍生物的稳态吸收和荧光光谱以及双光子吸收光谱.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃等 11 种溶剂均为光谱纯.

称量天平 (AB135-S, Mettler Toledo, Switzerland); 紫外-可见吸收光谱仪 (Cary-50, Varian, USA); 荧光光谱仪 (LS55, Perkin Elmer, USA); 飞秒激光振荡器 (Tsunami, Spectra Physics, USA); 多色仪 (Spectrapro-2300i, Acton, USA); CCD 探测器 (SPEC-10-256E/LN, Roper Scientific, USA).

1.2 实验过程

1.2.1 样品的制备 图 1 为 DCM 衍生物 BDCM-A, TDCM, BIN 和 TIN 的分子结构,合成方法参照文献^[15].

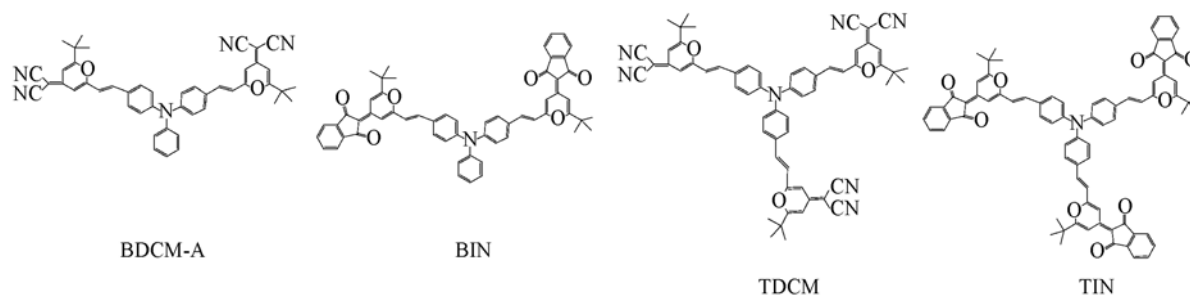


Fig. 1 Chemical structures of BDCM-A, TDCM, BIN and TIN

1.2.2 稳态光谱测量 稳态吸收和荧光光谱分别由 Varian Cary-50 型紫外可见吸收光谱仪和 PE LS55 荧光光谱仪测得.用于紫外-可见吸收光谱和荧光光谱测量的样品首先用 THF 为溶剂配制成原始溶液,分别移取 10 mL 至 25 mL 的容量瓶中,在 25 °C 下减压抽干,最后用不同的溶剂溶解并定容,最终溶液浓度约为 5×10^{-6} mol/L.稳态吸收和荧光光谱测量使用的溶剂均为光谱纯.荧光量子产率利用相对比较法测定^[16],基准物为 DCM 的乙腈溶液^[17].

由于样品的吸收谱在溶剂极性变化过程中振动能级的分裂程度和相对高度的比值都有所变化,因此以样品在甲苯溶剂中的最低电子吸收峰为基点,利用吸收谱半峰高位置吸收波长之间的相对差值确定样品在不同溶剂中的吸收波长.荧光发射谱均无振动能级结构,发射波长直接利用发射谱峰值位置的波长.

1.2.3 双光子光谱测量 激发光源为锁模钛蓝宝石飞秒激光振荡器,其波长调谐范围为 690 ~ 1000 nm.双光子诱导荧光检测由多色仪及其配套的液氮制冷 CCD 探测器完成,用于双光子荧光测试的样品浓度为 1×10^{-4} mol/L.双光子吸收截面的测量采用相对比较的双光子诱导荧光法^[18],参比物为罗丹明 B^[19].

2 结果与讨论

2.1 稳态吸收和荧光光谱

图 2 给出了 BDCM-A, TDCM, BIN 和 TIN 4 种化合物在四氢呋喃中的归一化稳态吸收光谱和荧光光谱.由图 2 可见,分支结构对吸收光谱和荧光光谱影响较小,而不同的取代基则使 BDCM-A, TDCM 与 BIN, TIN 的吸收光谱峰值之间产生了约 20 nm 的位移,说明拉电子端的取代基对分子的电子结构和光谱性质起决定作用,而分支之间共轭效应的影响相对较小.1,3-茚二酮基体系的共轭长度大于丙

二腈基体系,是导致 BIN, TIN 的跃迁能量低于 BDCM, TDCM 的主要原因.

对于具有 ICT 特性的 D- π -A 型分子,溶剂效应除了影响稳态吸收的能量之外,还会对荧光发射的能量产生更大的影响,体现为斯托克斯位移随着溶剂极性的增大而逐渐增加^[20]. 在将溶剂中的分子近似为连续均一电介质中偶极分子条件下, D- π -A 分子的斯托克斯位移决定于分子与介质的偶极相互作用,其中起决定作用的是分子激发态和基态之间的静态偶极矩之差 ($\Delta\mu$). 偶极矩差越大,分子激发态达到热力学平衡时向溶剂环境传递的能量也越大,表现为斯托克斯位移增加. 并可通过 Lippert 公式^[21]进行拟合,求得 $\Delta\mu$ 值为 $8.34 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ (BDCM-A), $9.04 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ (TDCM), $9.34 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ (BIN) 和 $1.04 \times 10^{-28} \text{ C} \cdot \text{m}$ (TIN). 这说明取代基和分支结构对 4 种样品的静态偶极矩差都有一定的影响.

2.2 双光子吸收光谱

图 3 给出了 DCM 衍生物 BDCM-A, TDCM, BIN 和 TIN 分子在 4 种不同溶剂中的双光子吸收截面,其中横坐标为激发波长,纵坐标为双光子吸收截面值 (δ),甲苯、四氢呋喃、丙酮和 DMF 的介电常数分别为 2.385, 7.52, 21 和 38.25. 样品的双光子吸收光谱可以分为两个部分,850 ~ 980 nm 段的双光子吸收光谱对应于样品的线性吸收谱,表明样品的光学跃迁既是单光子吸收允许的,又是双光子吸收允许的. 而 740 ~ 850 nm 段的双光子吸收截面大于 850 ~ 980 nm 段,并对应于单光子吸收较弱的波长区域. 说明 DCM 衍生物还存在某些单光子吸收较弱但是双光子吸收较强的光学跃迁.

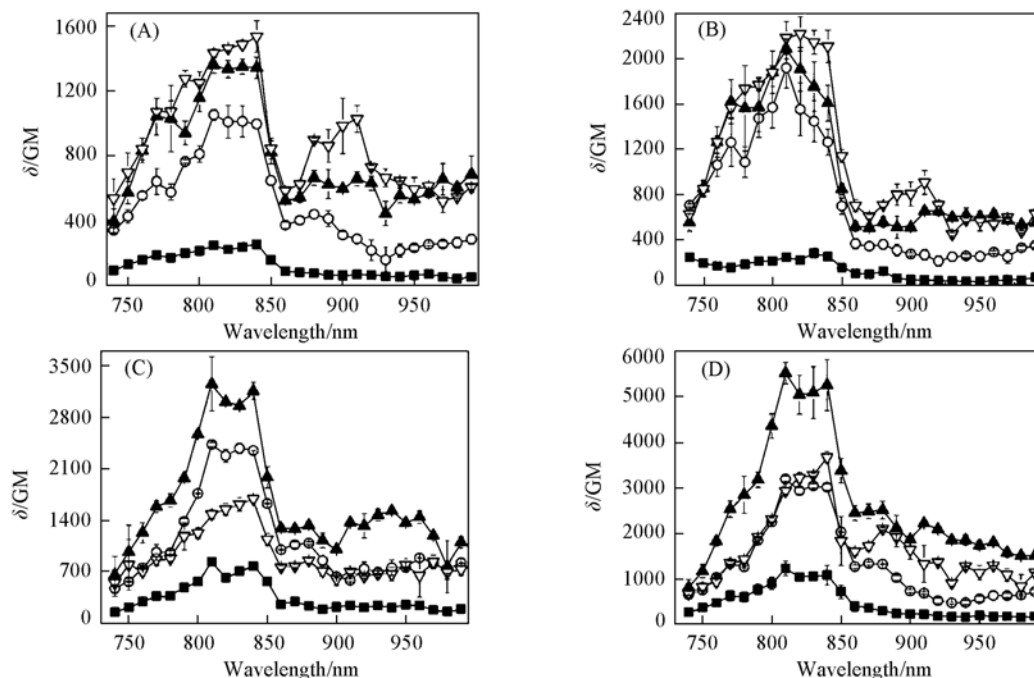


Fig. 3 TPA spectra of fluorophores BDCM-A (A), TDCM (B), BIN (C) and TIN (D) in four different solvents toluene (■), THF (○), acetone (▲) and DMF (▽)

由图 3 可以看出,三分支结构相对双分支结构,其双光子吸收截面增大了约 50%,但是双光子吸收谱的峰值和形貌都没有发生明显的变化. 这说明分支数的增加可以显著增大分子的双光子吸收截面. 而拉电子取代基的改变不仅影响双光子吸收截面,同时也影响双光子吸收光谱,这与线性吸收和荧光光谱中的实验现象一致.

图 4 示出了 4 种样品在 810 nm 处双光子吸收截面值随溶剂介电常数的变化规律. 对于样品

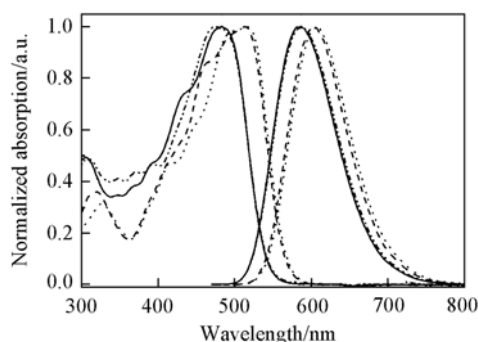


Fig. 2 Normalized absorption and emission spectra of fluorophores BDCM-A (—), TDCM (---), BIN (····) and TIN (— ···) in THF

BDCM-A 和 TDCM, 当溶剂从甲苯变成四氢呋喃时, 双光子吸收截面发生了一个比较明显的增加 (BDCM-A 的 δ 值从 264 GM 增加到了 1017 GM, TDCM 的 δ 值从 246 GM 增加到了 1919 GM), 但随着溶剂介电常数的进一步增加, 它们的双光子吸收截面虽然继续增加, 但是变化幅度明显减小, 最大的 δ 值分别为 1408 和 2183 GM. 样品 BIN 和 TIN 的双光子吸收截面在一个较大的范围内随着溶剂介电常数的增加而增加, 在丙酮溶液中达到最大值后, 又随着溶剂介电常数的增加而下降. BDCM-A 和 TDCM 的双光子吸收截面随溶剂介电常数的变化趋势与 Luo 等^[11]的理论研究结果接近, 而 BIN 和 TIN 的实验结果则与 Wang 等^[12]和 Woo 等^[9]的研究结果类似.

对于具有电荷转移的 D- π -A 分子体系, 双光子吸收截面可以利用简单的双能级模型进行估算^[22]. 该模型中除了分子的基态之外, 双光子吸收所涉及的具有 ICT 性质的激发态可以简化为贡献相同的单一激发态. 双能级模型的表达式^[12]如下:

$$\delta_{\text{tpa}} \propto \left(\frac{\Delta\mu \cdot \mu}{\omega} \right)$$

式中, δ_{tpa} 为双光子吸收截面, $\Delta\mu$ 为基态和激发态之间偶极矩之差, μ 为基态到激发态的跃迁偶极矩, ω 为基态到激发态的激发能量.

利用稳态光谱数据 (以溶剂为 THF 为例) 获得的双光子吸收截面相对比例为: δ_{tpa} (BDCM-A) : δ_{tpa} (TDCM) : δ_{tpa} (BIN) : δ_{tpa} (TIN) = 1 : 1.30 : 1.73 : 2.81, 这与实验中测得的双光子吸收谱数据基本相符 (见表 1). 由图 4 可见, BDCM-A 和 TDCM 在 10~40 的溶剂介电常数范围内 δ 值变化较小, 而 BIN 和 TIN 则在 2~20 的溶剂介电常数范围内, δ 值的近似线性范围内增加了 4 倍. 表明双光子吸收截面的差异主要来源于分子主体末端取代基的不同. 但是由于采用的分子基态和激发态之间静态偶极矩差 ($\Delta\mu$) 估算的斯托克斯位移是一个一级近似结果, 与实验结果有一定的偏离.

Table 1 Difference of static dipole moment ($\Delta\mu$), transition dipole moment (μ), and two-photon absorption cross-section (δ_{tpa}) at 810 nm for BDCM-A, TDCM, BIN and TIN

Sample	$10^{29} \Delta\mu / \text{C} \cdot \text{m}$	$10^{29} \mu (\text{THF}) / \text{C} \cdot \text{m}$	ω^a / eV	$\delta_{\text{tpa}}^a / \text{GM}$
BDCM-A	8.332	6.008	2.331	1052
TDCM	9.039	6.312	2.331	1919
BIN	9.341	6.760	2.234	2433
TIN	10.427	7.678	2.222	3195

3 结 论

通过 DCM 衍生物在不同溶剂中稳态吸收、荧光光谱以及双光子吸收谱的研究发现, 对于以三苯胺基为给电子核心的多分支 D- π -A 分子, 末端取代基的对单光子与双光子吸收性质具有重要影响, 不同的取代基可以产生较为明显的吸收/荧光光谱位移以及荧光量子产率的变化. 而从二分支变为三支结构, 稳态吸收光谱位移很小, 但双光子吸收截面则增加了 50% 左右, 说明分支结构更有利于提高双光子荧光性能. TIN 的双光子吸收截面 (δ) 在四氢呋喃中达到 3251 GM, 荧光量子产率为 0.49, 其双光子荧光作用截面 ($\delta \cdot \Phi$) 可达到 1593 GM, 表明该类分子是一类性能优异的双光子荧光材料. 另外, DCM 衍生物分子因末端取代基的不同, 在不同溶剂中双光子截面的变化趋势也不同. 对于末端取代基为丙二腈的 BDCM-A, TDCM 来说, 随着溶剂介电常数和溶剂极性的增大, 其双光子截面呈现出递增的趋势, 在介电常数大于 7 之后趋于饱和. 而对于末端取代基为 1,3-茛二酮的 BIN 和 TIN 来说, 随着溶剂的介电常数和溶剂极性的增大, 其双光子截面呈现出先增加后减小的趋势, 在中等极性的溶剂丙酮

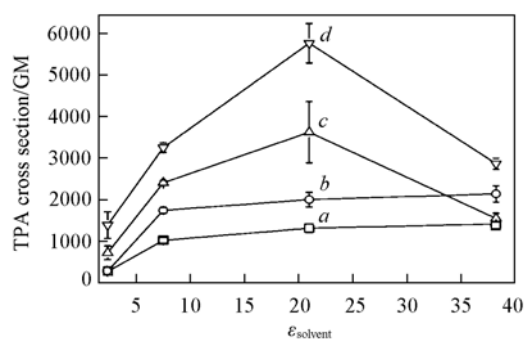


Fig. 4 TPA cross section in 810 nm of BDCM-A (a), TDCM (b), BIN (c) and TIN (d) versus solvent polarity

$\epsilon_{\text{toluene}} = 2.385$, $\epsilon_{\text{THF}} = 7.52$, $\epsilon_{\text{acetone}} = 21$, $\epsilon_{\text{DMF}} = 38.25$.

中双光子截面达到最大,这可能是由于1,3-茛二酮的共轭程度比丙二腈更大的缘故,从而使得末端取代基为1,3-茛二酮的分子具有更大的分子内电荷转移特性。

参 考 文 献

- [1] Cai M. Y., Stankova M., J. K. Pond S., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 7160—7161
- [2] Sun H. B., Suwa T., Takada K., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **85**: 3708—3710
- [3] Arnbjerg Jacob., Jim nez-Banzo A., J. Paterson M., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 5188—5199
- [4] Kawata S., Sun H. B., Tanaka T., *et al.*. Nature [J], 2001, **412**: 697—698
- [5] Albota M., Beljonne D., Br das J. L., *et al.*. Science [J], 1998, **281**: 1653—1656
- [6] Pati S. K., Marks T. J., Ratner M. A. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 7287—7291
- [7] Pors L., Mongin O., Katan C., *et al.*. Org. Lett. [J], 2004, **6**: 47—50
- [8] Katan C., Tretiak S., H. V. Werts M., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2007, **111**: 9468—9483
- [9] Woo H. Y., Liu B., Kohler B., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 14721—14729
- [10] Kogej T., Beljonne D., Meyers F., *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 1998, **298**: 1—6
- [11] Luo Y., Norman P., Macak P., *et al.*. J. Phys. Chem. A [J], 2000, **104**: 4718—4722
- [12] Wang C. K., Zhao K., Su Y., *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 2003, **119**: 1208—1213
- [13] Zhang X. H., Chen B. J., Lin X. Q., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2001, **13**: 1565—1569
- [14] Ma C. Q., Zhang B., Liang Z., *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**: 1671—1675
- [15] Yao Y. S., Xiao J., Wang X. S., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2006, **16**: 709—718
- [16] Demas J. N., Crosby G. A. J. Phys. Chem. [J], 1971, **75**: 991—1024
- [17] Bourson J., Valeur B. J. Phys. Chem. [J], 1989, **93**: 3871—3876
- [18] Rumi M., Ehrlich J. E., Heikal A. A., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 9500—9510
- [19] Xu C., Webb W. W. J. Opt. Soc. Am. B [J], 1996, **13**: 481—491
- [20] Lee H. J., Sohn J., Hwang J., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 456—465
- [21] Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy [M], New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999: 187—189
- [22] Wang C. K., Macak P., Luo Y., *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 2001, **114**: 9813—9820

Solvent Effects on the Two-photon Absorption Cross Section of DCM Derivatives

SU Wen-Jie¹, YAO Yi-Shan², LI Man-Yu¹, TAN Hui¹, FU Li-Min^{1*},
AI Xi-Cheng¹, WANG Xue-Song², ZHANG Jian-Ping¹

(1. Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The One-photon photo-physical properties (difference in static dipole moments, transition dipole moment, transition energy, *etc.*) of four DCM derivatives, which contain triphenylamine centre, were investigated in a series of organic solvents, and the solvent effects on their two-photon absorption cross-sections (δ_{tpa}) were measured by means of two-photon induced fluorescence method. Steady spectra indicated that the excited states of these samples possess notable intramolecular charge transfer (ICT) character, and electron-withdrawing end groups had exerted large influences on the spectroscopic properties of these molecules, while the number of branch mainly influence the value of TPA cross-section. The differences in δ_{tpa} of the four samples can be well fitted by two-state expression of TPA. The trends of δ value with the increasing of solvent's dielectric constant are different by changing electron-withdrawing end groups.

Keywords Two-photon absorption; Solvent effect; Intra-molecular charge transfer

(Ed.: S, I)