

新咪唑类化合物的短波长双光子荧光物理特性^{*}

李 娜¹, 范海华¹, 汪河洲¹, 钟增培²

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 报道短波长双光子吸收的新咪唑类化合物的光物理特性与结构的关系。实验研究表明: 蓝光波段的双光子吸收有机分子通常共轭链短, 增强端基拉电子基的强度是增大双光子吸收的关键。即电荷转移偶极矩的大小决定了分子双光子吸收的强弱。实验还研究了这批新分子的蓝光荧光量子产率与结构的关系。这批新蓝光发射化合物中, 最大的双光子吸收截面高达 252 1GM; 最大的荧光量子产率高达 96.5%。

关键词: 超快速激光光谱; 双光子诱导荧光; 有机杂环化合物; 结构—性能关系

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 01-0041-04

双光子吸收是指在强光激发下, 介质分子同时吸收 2 个光子, 从基态跃迁到两倍光子能量的激发态的过程。早在 1963 年, 人们就开始对有机化合物的双光子诱导荧光光物理特性进行研究^[1]。但是, 由于一般有机化合物的双光子吸收截面很小, 人们更多关注的是物理过程与机制。1990 年, 美国康奈尔大学的 Denk 等^[2] 提出将双光子激发现象应用到共焦激光扫描显微镜中, 开辟了双光子荧光显微和成像这个崭新的领域, 为研究氨基酸、蛋白质和神经递体 (neuro transmitter) 等提供了独特而有效的方法。因此, 近年来有机双光子吸收材料在诸多领域、尤其是双光子荧光显微和成像中的应用得到了广泛的关注。

同时, 吸引了大量的相关研究, 许多行之有效的的设计和合成策略得到发展, 并合成了许多高效双光子荧光分子^[3-4]。

在过去一段时间, 红光发光和激射的双光子吸收化合物的发展很迅速, 相对之下, 蓝光发光化合物的报道较少, 但它在生物系统双光子荧光显微与成像中的生物细胞分子标记和减少生物体荧光显微与成像中的自发荧光中很有意义, 对短波长多光子激射等也有应用价值。所以其研究受到重视。其中, 有机杂环结构是设计和合成蓝光双光子诱导上转换荧光有机分子的有效结构^[5-7]。然而, 这方面的研究刚处于发展初期。

在本文中, 我们以光谱学实验为手段研究了有机双光子蓝光发射的新咪唑类有机化合物的结构与

光物理特性关系, 总结了对发展强双光子吸收诱导蓝光发射化合物有指导作用的规律。

1 实 验

1.1 化合物的分子结构

本文研究的有机化合物的分子结构式示于表 1, 其结构经核磁共振、元素分析证实。如果将杂环基 (heterocycle) 上连同两个苯环看成一个电子受体 A (Acceptor), 那么这类分子可看成是典型的 A— π —A' 型结构, 中间的苯环作为 π 共轭体 (π -conjugation), 右端为另一个电子受体 A'。由表 1 可见, 这些化合物只是在端基部分存在结构差别, 这些结构差别对分子共轭链长度的影响不大。我们知道, 有机化合物的荧光发射光谱峰值波长主要由共轭结构的长度决定, 共轭结构越短, 其峰值发射波长越短, 增长共轭链, 其峰值波长将发生红移^[8], 因此, 本研究选用短链有机化合物, 其荧光峰值波长可保证在蓝光区域。另外, 这些化合物在多种有机极性溶剂中均有很好的溶解度, 本实验以氯仿为溶剂。

1.2 实验仪器与方法

线性吸收光谱是使用 Shimadzu UV-1601PC UV-Vis NIR 分光光度计测得。

单光子荧光光谱和荧光量子产率是在 Hitachi model F-4500 荧光分光光度计上测得。本文所研究的几个有机化合物的荧光量子产率是采用稀溶液荧光比较法^[9], 以香豆素 (Coumarin) 120 的甲醇溶

* 收稿日期: 2004-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19934002, 10274108); 广东省自然科学基金资助项目

作者简介: 李娜 (1980 年生), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 汪河洲; E-mail: stswzh@zsu.edu.cn

液作为标准参比物^[10]（该溶液的荧光量子产率为 77%）测定的。

双光子诱导上转换荧光光谱的激发源是一台锁模飞秒钛蓝宝石激光器（spectra physics, 100 fs, 82 MHz）和一台飞秒激光器（hurricane, spectra-physics, 150 fs, 1 kHz）泵浦 OPA（OPA 800C）系统（平均输出功率是 10 mW）。在实验中，飞秒激光的中心输出波长分别被调节到 750 nm 和 700 nm。上转换荧光是由光学多道分析仪进行检测。

双光子吸收截面的实验测量装置类似于 Xu 等^[11, 12]报道的装置。简言之，出射的飞秒激光首先通过中性滤波片，然后分为两束。弱的一束作为参考光，直接进入功率计（Coherent, Field Master NO. 33 0506）的一个探头以监测激发光的功率。强的一束光经透镜聚焦于样品溶液中。溶液的荧光通过一组望远镜系统进行收集。为了减小重吸收效应的影响，激发光被调节到尽可能靠近样品池的前壁。上转换荧光由一个光电倍增管（hamamatsu R928）进行检测，为了消除激发光的散射光的影响，探头前应放置一个盛有 1 mol/L 硫酸铜水溶液的 1 cm 厚玻璃池^[11]。信号由锁相放大器（EG & G 5210）读出。

2 结果与讨论

图 1 给出几个有机化合物在浓度为 1×10^{-5} mol/L 时用 1 cm 比色皿测得的线性吸收谱，其峰值波长总结于表 1。可见，在 500 nm 以长波段，几个化合物的线性吸收均接近零。这些有机化合物吸收峰波长都较短。化合物 2 的硝基具有最强的拉电子能力，相对于化合物 1，化合物 2 的线性吸收峰出现了最大的红移，这说明拉电子基团能使分子的线性吸收峰发生红移，其中这系列分子拉电子基团对整个分子的 π 共轭，这系列分子正好对应拉电子基越强红移越大。

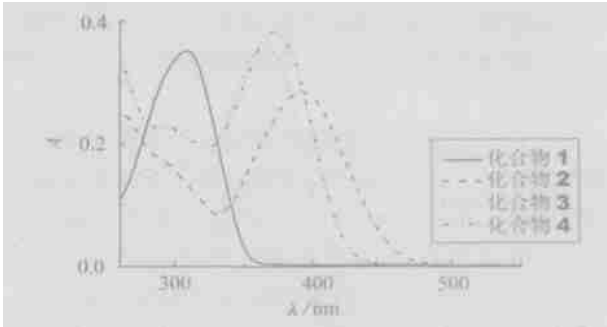


图 1 化合物的线性吸收谱 (1×10^{-5} mol/L)
Fig. 1 Linear absorption spectra

表 1 有机化合物的分子结构、光谱特性、荧光量子产率和双光子吸收截面

Tah 1 Structures spectral properties quantum yields and two-photon absorption cross sections of the new molecules

化合物	分子结构式	名称	$\lambda_{A\ max}/\ nm$	$\lambda_{E\ max}/\ nm$	$\Phi_F/\%$	$\sigma_2/GM^{1)}$
1		2,4,5-triphenyl-1H-imidazole	306	390	2.42	1.65(750 nm)
2		2-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole	393	567	2.2	252.1(750 nm)
3		4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzaldehyde	365	482	96.1	41(750 nm) 84.7(700 nm)
4		4-(4,5-di-p-tolyl-1H-imidazol-2-yl)benzaldehyde	372	490	47.4	123.8(700 nm)

1) 括号内表示在此波长激发下测量的双光子吸收截面

图 2 是本文所研究的化合物在浓度为 1×10^{-5} mol/L 时的荧光谱。由图 2 可知，化合物 1 这种短共轭结构能有效地保证其荧光发射在短波长范围。

添加拉电子基团后的化合物 3 和 4 的发射峰仍落在蓝光区，是很好的蓝光发射材料。只有化合物 2 因为硝基的影响而出现了双荧光峰结构，主峰落到黄

光区域，但由于硝基减弱了发光效率，此分子主要起作用的是大的短波长双光子吸收，具体的内容在随后讨论。

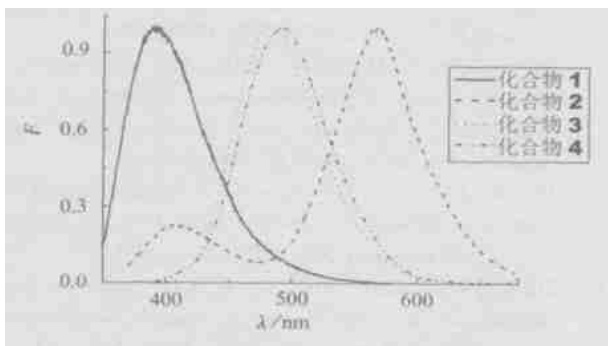


图 2 化合物的荧光谱

Fig 2 Molecular fluorescences

当使用中心波长为 750 nm 的飞秒激光泵浦浓度为 5×10^{-4} mol/L 的有机化合物溶液时，均可观察到较强的上转换荧光发射。

采用飞秒双光子诱导荧光方法，以若丹明 (Rhodamine) 6G 的甲醇溶液作为标准参比物，测量了所研究的前 3 个有机物的双光子吸收截面 σ_2 ，另外还测量了中心波长为 700 nm 的飞秒激光泵浦下化合物 3 和化合物 4 的双光子吸收截面。其计算方法公式为^[11, 12]：

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_{\text{TPE}}}{\eta} \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{TPE}} = \sigma_{\text{cal}}^{\text{TPE}} \frac{c_{\text{cal}} n_{\text{cal}} S}{c n S_{\text{cal}}} \quad (2)$$

公式中的 c 为溶液的浓度，在测量时，所有溶液的浓度均配制为 5×10^{-4} mol/L。 n 是溶液的折射率。 S 是上转换荧光强度，由实验测得。 σ_{TPE} 是双光子荧光激发截面。下标 cal 表示参比溶液的物理量。参比物为若丹明 6G^[13]。

经测量和计算，化合物的双光子吸收截面 σ_2 数值如表 1。此外，在相同浓度下 (5×10^{-4} mol/L)，我们还测量了上转换荧光强度与激发光强度的依赖关系，实验结果的拟合结果表明，这几个化合物荧光发射强度均的激发光强度的平方成正比例关系。这表明所观察到的上转换荧光是双光子吸收诱导的上转换荧光。图 3 是化合物 4- (4, 5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)-benzaldehyde 的代表性的平方依赖关系曲线。图中虚线是通过 $y = ax^2$ 拟合出来的曲线。

在本文报道的这些化合物中，化合物 2, 3, 4 是在化合物 1, {即 2, 4, 5-三苯基咪唑 (2, 4, 5-triphenyl-1H-imidazole)} 的基础上增加不同的拉电子基团。从表 1 可见，化合物 1 因电荷分离偶极矩很

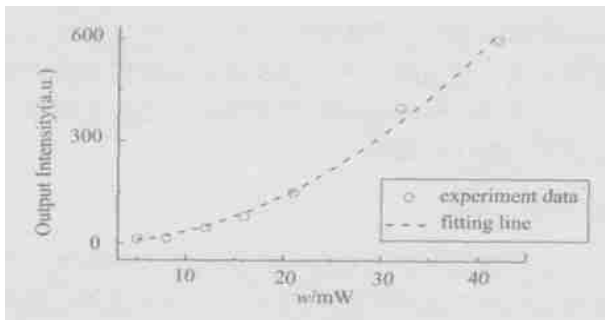


图 3 上转换荧光强度对激发光强度的依赖关系

Fig 3 The dependence of the up-converted fluorescent intensity on the excitation intensity (compound 3)

小，所以双光子吸收截面很小。化合物 2, 3, 4 是在化合物 1 的分子共轭链端添加拉电子基团，大大提高分子的双光子吸收特性。其中，化合物 2 的硝基具有很强的拉电子能力，因而拥有很高的双光子吸收截面，达到 252 GM。化合物 3 中电子受体的拉电子能力比硝基弱，因而表现出比化合物 2 弱的双光子吸收特性。化合物 4 是在化合物 3 分子的 4, 5 两苯基上连上推电子基团甲基。根据表 1，从化合物的荧光发射特性可知，化合物 4 共轭链变长了，电荷转移偶极矩随之增大，双光子吸收截面增大为 123.8 GM。

总结上述三分子的双光子吸收截面与结构的分析结果明显看出，电荷转移偶极矩的大小对双光子吸收截面的影响起关键作用。

以下分析这些分子的结构与荧光量子产率的关系：化合物 2 的硝基结构具有很强的消光效应，所以它的荧光量子产率很低。化合物 3 具有相当高的荧光量子产率，达到 96.1%。化合物 3 与化合物 1 和 2 的差别仅在改变一端基。

化合物 4 是在化合物 3 分子的 4, 5 两苯基上连上推电子基团甲基。根据表 1，从化合物的荧光发射特性可知，化合物 4 共轭链变长了，它相应的荧光发射峰值波长发生了相应的红移。化合物 4 也具有相当高的荧光量子产率 (47.4%)，但相对于化合物 3 来说，它的荧光量子产率明显降低。这是因为化合物 4 分子中甲基的 sp^3 杂化轨道引起 4, 5 苯基强烈扭曲，使分子的共平面性减小，从而减少荧光效率。本来共平面性减小应也减小双光子吸收截面，然而，化合物 4 比化合物 3 有更强的双光子吸收特性，双光子吸收截面为 123.8 GM。这是因为化合物 4 分子共轭链变长了，电荷转移偶极矩随之增大，虽然分子的共平面性减小使其分子的共轭度有所减小（共轭度的减小会减小分子的双光子吸收截面），但电荷转移偶极矩的增大对分子的双光子

吸收截面提高远比共轭度的影响大, 所以总效果是双光子吸收截面增大了。这说明电荷转移偶极矩对双光子吸收截面的影响起关键作用, 它的影响常比分子的共轭度的影响大。

3 结 论

本文通过对具有特殊共轭结构的新咪唑类化合物的推拉电子基强度变化对化合物荧光光谱, 荧光量子产率和双光子吸收截面等特性的影响的研究, 得到如下关系:

(1) 电荷转移偶极矩的大小对双光子吸收截面的影响起关键作用。其中化合物 2 具有高达 252.1 GM 的双光子吸收截面。

(2) 分子的共平面性和端基共同决定分子的荧光量子产率。其中化合物 3 具有高达 96.1% 的荧光量子产率。

(3) 比较几个分子的结构与荧光量子产率和双光子吸收截面的关系, 发现电荷转移偶极矩的大小和分子的共平面性共同决定分子的双光子吸收截面, 本研究结果说明适当地改变端基结构, 增大分子的电荷转移偶极矩, 将会大大提高化合物的双光子吸收截面, 同时又能保证分子的发光在蓝光区域, 为发展具有高双光子吸收截面和高荧光量子产率的双光子吸收蓝光发射材料提供依据。

参考文献:

[1] PITICOLAS W L, GOLDSBOROUGH J P, RIECKHOFF K E. Double photon excitation in organic crystals[J]. Phys Rev Lett, 1963, 10(2): 43—45.

[2] DENK W, STRICKLER J H, WEBB W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy[J]. Sci, 1990, 248: 73—76.

[3] ALBOTA M, BELJONNE D, BRÉDAS J L, et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections[J]. Science, 1998, 281: 1653—1656.

[4] VENTELON L, CHARIER S, MOREAUX L, et al. Nano-scale push-push dihydrophenanthrene derivatives as novel fluorophores for two-photon excited fluorescence[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(11): 2098—2101.

[5] HUANG Z L, LI N, LEI H, et al. Two-photon induced blue fluorescent emission of heterocycle-based organic molecule[J]. Chem Commun, 2002, 20: 2400—2401.

[6] HUANG Z L, LEI H, LI N, et al. Novel heterocycle-based organic molecules with two-photon induced blue fluorescent emission[J]. J Mater Chem, 2003, 13(4): 708—711.

[7] 黄振立, 李娜, 汪河洲. 苯并噻唑衍生物的合成及结构—双光子吸收光物理特性关系[J]. 化学学报, 2003, 61(11): 1734—1728.

[8] VAIEUR B. Molecular fluorescence principles and applications[M]. Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2002: 48—71.

[9] DEMAS J N, CROSBY G A. The measurement of photoluminescence quantum yields. a review[J]. J Phys Chem, 1971, 75: 991—1024.

[10] FLETCHER A N, BLISS D E. Laser dye stability. Part 5. Effect of chemical substituents of bicyclic dyes upon photodegradation parameters[J]. Appl Phys, 1978, 16: 289—295.

[11] XU C, WEBB W W. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm[J]. J Opt Soc Am B, 1996, 13(3): 481—491.

[12] ALBOTA M A, XU C, WEBB W W. Two-photon fluorescence excitation cross sections of biomolecular probes from 690 to 960 nm[J]. Appl Opt, 1998, 37(31): 7352—7356.

Structure Dependent Two photon Induced Blue Emission Properties of New Imidazole Organic Molecules

LI Na¹, FAN Hai hua¹, WANG He zhou¹, ZHONG Zeng pei²

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,

Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou, 510275, China)

Abstract: The structure dependent two photon absorption and emission properties of new imidazole organic molecules are reported. Experimental results show that the short π conjugation structure of imidazole organic molecules benefits blue emission, and indicate that two photon absorption cross section is mainly dependent on the strength of charge transfer dipole moment, i. e. with same π conjugated center, the two photon absorption cross section will change violently with the donor acceptor end group. Furthermore, the quantum yield also change violently by the modifications of end group. A two photon absorption cross section of 252.1 GM and a quantum yield of 96.1% have been obtained in this work.

Key words: ultrafast laser spectroscopy; two photon induced fluorescence; organic heterocycle-based molecule; structure property relation