

钌络合物的非线性光学性质和与 DNA 结合的光谱研究

罗 挺

(后勤工程学院自动化系, 重庆, 400042)

颜星中 李润华 周建英 余振新

吴建忠

(中山大学超快速光谱国家重点实验室, 广州, 510275)

(中山大学化学系, 广州, 510275)

摘要: 报导对一组 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ 络合物的光谱特性和非线性光学性质的研究。其中 $\text{bpy} = 2, 2\text{-bipyridine}$, $\text{L} = \text{imidazo}[f]1, 10\text{-phenanthroline}(\text{IP})$, or $2\text{-phenylimidazo}[f]1, 10\text{-phenanthroline}(\text{PIP})$ or PIP 的衍生物。采用时间分辨的 ns 激光对这组 Ru 络合物在含水溶液中和与 DNA 结合的发光特性进行研究。实验结果表明, 当在 L 上结合不同电子施主或受主基时, 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ 的 MLCT 的发光强度和寿命都有很大的影响, 同样 DNA 的插入也对此有影响。采用四波混频方法对其非线性光学特性进行了测量, 由此推算出三阶极化系数和分子的三阶超极化系数。并讨论了不同配体对三阶非线性光学系数的影响。

关键词: 电荷转移 钌络合物 发光光谱 四波混频 三阶非线性光学系数

Study of the nonlinear optical properties of ruthenium(II) complexes

Luo Ting

(Dept. of Automation, Rear-service Engineering College, Chongqing, 400042)

Yan Xingzhong, Li Runhua, Zhou Jianying, Yu Zhenxin

(State Key Lab. of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Wu Jianzhong

(Dept. of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Abstract: We report the spectroscopic study and nonlinear optical properties for a series of novel mixed-ligand $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ complexes. Here $\text{bpy} = 2, 2\text{-bipyridine}$, L is $\text{imidazo}[f]1, 10\text{-phenanthroline}(\text{IP})$, $2\text{-phenylimidazo}[f]1, 10\text{-phenanthroline}(\text{PIP})$ and the derivatives and their complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$. The effects of different electron donor and acceptor groups on the absorption and emission spectra are studied with nanosecond resolution. Time-resolved luminescence studies reveal that the addition of calf thymus DNA into the complex solution results in increases both the emissive intensities and excited state lifetimes and indicates that the electron group on L has no significant effect on the intercalation binding mode between DNA and the complexes. The nonlinear optical of ruthenium complexes with good charge transfer properties were studied by degenerate four-wave mixing (DFWM) at 450nm. The third-order nonlinear optical susceptibilities and the third-order hyperpolarizabilities of molecules, and the influence on the nonlinear optical coefficients of compounds were discussed.

Key words: charge-transfer Ru complexes luminescence spectra four-wave mixing nonlinear optical coefficients

引 言

Ru 络合物的结构及动力学性质一直是一个颇受关注和广泛研究的课题^[1, 2], 过渡金属 Ru 因为它的 d^6 电子结构在低自旋时不易发生消旋化, 所以具有很强的金属-络合物电荷转

移(MLCT)光谱带及发光光谱,这就提供了有效而方便的光谱测试手段,配体(phen)及其衍生物具有较大的芳香刚性平面环状结构,具有很好的光谱性质,又是二齿络合物,与 Ru²⁺ 形成配合物时有很强的金属电荷转移光谱带,因而利用 Ru 络合物的光物理特性识别 DNA 有第二级结构是目前广泛使用的探针方法^[3]。对于 [Ru(bpy)₃]²⁺ 络合物的光物理特性的研究主要集中在 MLCT 的光谱,对该激发态和衰减机理的性质一直存在争议。但激发态由三重态的³MLCT 跃迁组成,这主要由包括在吸收过程中的单重态聚集来,³MLCT 具有相对慢的非辐射跃迁,于是表现出长寿命和强的光发射。

我们主要报导对一组 [Ru(bpy)₂L]²⁺ 络合物的光谱特性和非线性光学性质的研究。其中 bpy = 2, 2-bipyridine, l = imidazo[f] 1, 10-phenanthroline (IP), or 2-phenylimidazo[f] 1, 10-phenanthroline (PIP) or PIP 的衍生物,其分子结构如图 1 所示。由于 Ru (⊕) 络合物的独特性质,使其容易在其中一个配合物(L)上结合一个电子施主基或受主基。从而使其 MLCT 的发光特性和寿命发生变化。此外,通过改变其中 L 上的施受基对于 L 与双螺旋的 DNA 的某些特殊部分的结合具有重要的价值。我们首次采用时间分辨的 ns 激光对这组 Ru 络合物在含水溶液中和与 DNA 结合的发光特性进行研究。实验结果表明,当在 L 上结合不同电子施主或受主基时,对 [Ru(bpy)₂L]²⁺ 的 MLCT 的发光强度和寿命都有很大的影响,同样 DNA 的插入也对此有影响,采用四波混频方法测量了 Ru 络合物在 450nm 处的三阶非线性光学系数,并对 L 上的推电子基非线性光学性质的影响进行了讨论,该类材料可望在太阳能存储,光化学和分子光电子器件领域内得到应用。

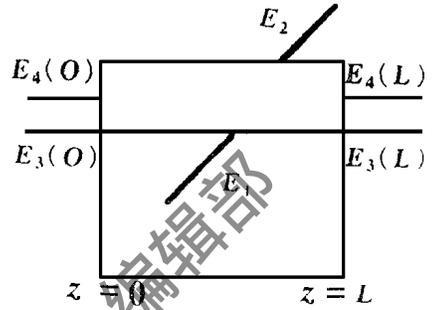


Fig. 1 Schematic representation of the four beams for degenerate four-wave mixing

一、理论考虑

在慢变振幅近似及忽略泵浦波损耗条件下,可得到描写探测光 E₃ 和共轭信号光 E₄ 之间的耦合方程为:

$$dE_3^* / dz = -i\gamma e^{-\alpha L/2} E_4 - (\alpha/2) E_3^* \tag{1}$$

$$dE_4 / dz = -i\gamma^* e^{-\alpha L/2} E_3^* + (\alpha/2) E_4 \tag{2}$$

式中, α 为线性吸收系数,耦合系数为: $\gamma^* = [3\omega / (4cn)] \chi^{(3)} E_1 E_2$

泵浦波可以表示为:

$$E_1(z) = E_1(0) e^{-\alpha z/2} \tag{3}$$

$$E_2(z) = E_2(0) e^{-[\alpha(L-z)]/2} \tag{4}$$

式中, L 为介质长度。

利用边界条件 $E_3(0) = E_3, E_4(L) = 0$

可得到方程(1)的解。

1. 当 $(\alpha/2)^2 < |\gamma|^2 e^{-\alpha L}$, 令 $\lambda = |\gamma|^2 e^{-\alpha L} - (\alpha/2)^2$, 可得(1)的解为:

$$E_3(z) = E_3 \{-\text{asin}[\lambda(z-L)] + 2\lambda \cos[\lambda(z-L)] \text{asin}(\lambda L) + 2\lambda \cos(\lambda L)\} \tag{5}$$

$$E_4(z) = 2i\gamma^* E_3 \text{sin}[\lambda(z-L)] e^{\alpha L/2} \text{asin}(\lambda L) + 2\lambda \cos(\lambda L) \tag{6}$$

定义共轭反射率为:

$$R = |E_4(0)|^2 / |E_3(0)|^2 = [4|\gamma|^2 \text{tg}^2(\lambda L) e^{-\alpha L}] / [\text{atg}(\lambda L) + 2\lambda]^2 \tag{7}$$

在小信号近似条件下, $\text{tg}(\lambda L) \approx \lambda L$, 所以 $R = |\gamma|^2 [2L / (\alpha L + 2)] e^{-\alpha L}$ (7)

由(2)和(7)式可得三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 为: $\chi^{(3)} = [(2n^2 c^2 \epsilon_0) / (3\omega I_1)] R$ (8)

式中, $l = [2L / (\alpha L + 2)] e^{-\alpha L / 2}$ 称为有效作用长度, 同时假设 $I_1 = I_2$ 。上式对于测定非线性相互作用较长(如光波导)的介质中的三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 的计算中常有用。

(2) 当 $(\alpha/2)^2 > |\gamma|^2 e^{-\alpha L}$ 时, 令 $\lambda = (\alpha/2)^2 - |\gamma|^2 e^{-\alpha L}$, 同理可得共轭反射率为:

$$R = [|\gamma|^2 e^{-\alpha L} (1 - e^{-2\lambda L})^2] / [(\alpha/2 + \lambda) - (\alpha/2 - \lambda) e^{-2\lambda L}]^2 \quad (9)$$

对于吸收介质, 一般情况下, $\alpha^2 \gg |\gamma|^2 e^{-\alpha L}$, 即 $\lambda \approx \alpha/2$, 则吸收介质的三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 为:

$$\chi^{(3)} = [(2n^2 c^2 \epsilon_0) / (3\omega I_1 L)] [(\alpha L e^{-\alpha L}) / (1 - e^{-\alpha L})] R \quad (10)$$

在实际实验中, 为避免对上述几个物理量的绝对测量的困难以及测量误差。常采用与标准样品(如 CS_2) 进行比较, 从而得出样品 $\chi^{(3)}$ 系数的测量公式:

$$\chi^{(3)} = (n/n_{\text{CS}_2})^2 I_s / I_{\text{CS}_2} (L/L_{\text{CS}_2}) [(\alpha L e^{\alpha L/2}) / (1 - e^{\alpha L/2})] \chi_{\text{CS}_2}^{(3)} \quad (11)$$

式中, n, n_{CS_2} 为样品和 CS_2 的线性折射率, I_s, I_{CS_2} 为样品和 CS_2 的共轭信号, L_{CS_2}, L 为 CS_2 和测量样品的样品池厚度, 对于我们的实验方案, $L_{\text{CS}_2} = L = 10\text{mm}$ 。

二、测量样品和实验方法

1. 发光谱的测量方法

Ru 络合物的合成方法分为二步, 首先制备出配合物, 然后再与 $\text{Ru}(\text{II})$ 合成形成 $\text{Ru}(\text{II})$ 络合物, 详细的合成方法见文献[4]和[5]。这些络合物的结构可用基本的分析测试方法如核磁共振, X 射线等方法测定。样品的制备方法是: 将 $\text{Ru}(\text{II})$ 络合物溶于含水溶液中, 其浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, 然后再加入 5mmol 的 Tris buffer, 50mmol 的 NaCl 中, 所有的光谱都是在室温下测量的。

Ru 络合物的光物理特性用 ns 激光进行分析研究, 激光测量系统采用 Lamda Physik 公司的脉冲准分子激光(脉宽 16ns , 波长 = 308nm) 泵浦一台可调谐染料激光器, 染料激光入射到一个 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的石英样品池中, 发光用一个 $f/0.8$ 的大口径透镜收集后, 再由一个 $f/3.5$ 的小透镜准直至 -0.5 的光栅单色仪上, 在单色仪出射狭缝处加放两块截止波长 510nm 的高通滤光片, 光电倍增管产生的信号经 Boxcar 平均后由计算机采样并处理记录, 染料激光能量由经校准的 RJ-7200 Energy Ratiometer 能量计监测。

2. 简并四波混频测量方法

图 2 给出 Ru 络合物的配体分子结构。在室温条件下, 将 Ru 络合物溶解在甲醇溶液中, 配制浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的溶液样品, 其中溶液的折射率 $n = 1.329$ 。

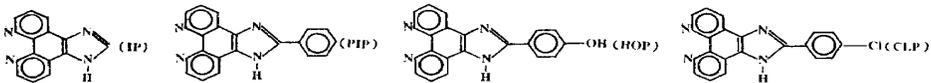


Fig. 2 The structure formulae and abbreviations of the ligand L for the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$

四波混频的测量装置如图 3 所示, 所用的激光装置与上述测发光谱的相同。图 3 中, 激光束经分束器 BS_1 和 BS_2 分别形成探测光 I_p , 前向泵浦光 I_f 和后向泵浦光 I_b , 前向与后向泵浦

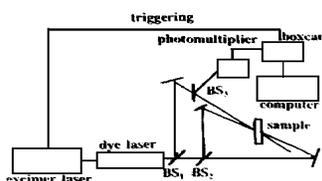


Fig. 3 Schematics of a laser system of nanosecond degenerate four wave mixing studies. BS₁, BS₂, BS₃, beam splitter

光强度相等但传播方向相反,前向泵浦光与探测光之间的夹角约 3° 左右,探测光强度约为泵浦光强度的十分之一。当这三束光同时入射到厚度为 10mm 的石英样品池时,则产生与探测光反向传播的信号光 I_s ,由分束器 BS₃ 取出共轭信号光 I_s ,由光电倍增管接收,经 Boxcar 积分平均,输入到计算机上显示并处理。

对于吸收样品,由简并四波混频理论可知,共轭光是每一泵浦光通过由介质记录另一泵浦光与探测光干涉形成的实时光栅上衍射形成。在小信号的情况下,采用耦合波方程的慢变波包络近似方法,可得到共轭光和泵浦光,探测光与三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 的关系式。在实际实验中,运用相对测量法,以 CS₂ 作为对比,可得出样品 $\chi^{(3)}$ 的测量公式(11)。

$$\chi^{(3)} \text{ 与分子的三阶超极化系数 } \gamma \text{ 的关系式可表示为: } \chi^{(3)} = N[(n^2 + 2)/3]^4 \gamma \quad (12)$$

式中, N 为溶液中介质的分子密度。

三、实验结果与讨论

用 ns 激光系统对 Ru 络合物的发光光谱进行了研究,染料激光的输出波长被调节到 450nm,此波长正对应于 Ru 络合物的 MLCT 跃迁吸收最大值附近。[Ru(bpy)₃]²⁺ 及其络合物的最大光强发射带对应的波长、强度和发射寿命如表 1 所示,所有测量值都用 [Ru(bpy)₃]²⁺ 进行标定的,即假定 [Ru(bpy)₃]²⁺ 的发光积强度为 1 个单位。从表 1 的值可以看出, [Ru(bpy)₃]²⁺ 在与 DNA 结合前以及与 DNA 结合后的发光强度和寿命几乎是相同的。这是由于联吡啶(bpy)在 6 和 6' 位上氮原子相互作用和具有一个较小的 π 电子体系,因而不呈平面,而且在 6 和 6' 位上碳原子无双键结合,此时由于非插入配体的悬挂 4 和 4' 位氮原子阻碍了配体与碱基对的接触,从而使 [Ru(bpy)₃]²⁺ 和 DNA 的结合比较松散,不能以插入的方式结合^[7]。对于在 L 配体上结合电子施主基这类 [Ru(bpy)₂L]²⁺ 络合物,我们将 calf thymus DNA 加入到 [Ru(bpy)₂L]²⁺ 的含水溶液中,用 ns 系统对其发射谱测量发现, DNA 的加入使络合物的发光强度和寿命增加。有时在实验中还发现, DNA 的加入量越多,其发光强度和寿命也随之逐渐增加,最后达到饱和。表 1 列出了 Ru/DNA = 47 的情况。这说明配体 L 主要以比较紧密的插入方式与 DNA 结合,使 L 受到水分子的淬灭程度减小,因而发光强度增加,寿命延长^[8]。

Table 1 Emission properties of [Ru(bpy)₂L]²⁺

L	bpy	IP	PIP	CLP	HOP
λ_{\max} (nm)	617	625	615	616	606
I_0	1	2.62	2.64	2.27	3.02
τ_0 (ns)	410	556	462	585	450
I_D	1.09	5.14	5.99	5.55	5.94
τ_D (ns)	418	1383	1456	1586	975

I_0 and τ_0 , I_D and τ_D denote the integrated luminescence intensity and lifetime at emission maximum (λ_{\max}) with DNA (DNA/Ru = 47) and without DNA, respectively. The values of I_0 and I_D are ratios to that of [Ru(bpy)₃]²⁺ by assuming I_0 of the latter in the absence of DNA as 1

对于 [Ru(bpy)₂NOP]²⁺, 我们用 ns 系统没有观察到发光光谱,是受主基 -NO₂ 对光发射的淬灭作用导致的,即在配体 L 上接入 NO₂ 使激态的寿命变短,从而用 ns 系统观察不到光发射。我们用 ps 系统对该络合物的瞬态发射光进行了研究。结果表明,由于 ps 系统的探测灵敏度比 ns 高得多,我们探测到很弱的发射光谱,同时观察到最大发射波长有很大的红移,约 680nm。我们认为这种红移是由于 L 配合物上结合了 NO₂ 基使配合物 π^* 轨道降低而产生的。

我们用 ps 系统对该络合物的瞬态发射光进行了研究。结果表明,由于 ps 系统的探测灵敏度比 ns 高得多,我们探测到很弱的发射光谱,同时观察到最大发射波长有很大的红移,约 680nm。我们认为这种红移是由于 L 配合物上结合了 NO₂ 基使配合物 π^* 轨道降低而产生的。

我们用 ps 系统对该络合物的瞬态发射光进行了研究。结果表明,由于 ps 系统的探测灵敏度比 ns 高得多,我们探测到很弱的发射光谱,同时观察到最大发射波长有很大的红移,约 680nm。我们认为这种红移是由于 L 配合物上结合了 NO₂ 基使配合物 π^* 轨道降低而产生的。

利用图 3 的实验装置, 以 CS₂ 作为参考样品, 我们对 [Ru(bpy)₂L]²⁺ (L= IP, PIP, CLP 和 HOP) 的三阶非线性极化率进行了测量, 结果如表 2 所示。

Table 2 Values of the $\chi^{(3)}$ and γ determined from DFWM measurements for a series of molecules

complexes	concentration (10 ⁻⁴ mol/L)	absorption α (450nm)	$\chi^{(3)}$ (10 ⁻¹³ esu)	γ (10 ⁻³⁰ esu)
Ru(bpy) ₂ IP	1.16	1.50	5.16	2.97
Ru(bpy) ₂ PIP	1.04	1.39	5.56	3.58
Ru(bpy) ₂ HOP	1.05	1.94	7.76	4.95
Ru(bpy) ₂ CLP	1.00	2.35	9.40	6.26

从表 2 可以看出, [Ru(bpy)₂L]²⁺ 表现较大的三阶非线性, 这是由于 Ru²⁺ 独特的电子构型, 具有定域于氮原子上的 σ 给体轨道和或多或少离域于芳香环上的 π 给体和 π^* 受体轨道。从金属轨道到配体轨道激发一个电子给出金属-配体间电荷转移 (MLCT) 激发态。由此看来, 在光场作用下, Ru 络合物中发生金属-配体间电荷转移使分子中 π 电子结合发生变化从而诱导出大的非线性光学响应。同时从表 2 还可以看出, 配体 L 结构的变化也引起三阶极化系数 $\chi^{(3)}$ 和三阶超极化系数 γ 的变化。以 L= CLP 为例, 由于 L 配体上结合电子施主基后, 络合物的电荷转移特性发生了变化, 即 π 电子的离域程度加大, 引起三阶非线性光学系数增加。但是在光场作用下, 苯环容易发生光致异构, 使其形成比较大的位阻, 使 π 电子的离域程度受到很大限制, 同时苯环的异构也引起 π 电子的畸变, 这些因素都限制了三阶非线性极化系数的增加, 比较表 2 中各络合物 $\chi^{(3)}$ 和 γ 值就可明显看出这一点。

值得注意的是, 本文中所测量的络合物样品的线性吸收系数比较大, 因而在光场作用下, 除了电子过程对三阶非线性光学极化系数的影响外, 共振吸收的影响 (即热效应) 也是不能忽略的。有关这方面定量的分析, 还需更进一步的实验研究。

Ru 络合物是一种具有独特性质的一类分子, 它能较容易在其配体上接入其它分子基团甚至络合物, 分子的可塑性很大, 可溶性好, 结构稳定。同时由于 Ru 络合物较大的 π 电子结构和强的电子离域性以及优良的电荷转移特性, 可望合成出具有较大非线性光学系数的聚合物材料, 使其在分子光电子学, 光化学等领域得到广泛的应用。

本工作部分得到香港中山大学高等学术中心冼为坚基金的资助, 作者表示感谢。

参 考 文 献

- Morgan R J, Chatterjee S, Baker A D *et al.* Inorg Chem, 1991; 30: 2687~ 2692.
- Eriksson M, Leijon M, Hirt C *et al.* J Amer Chem Soc, 1992; 114: 4933~ 4934
- Haq I, Lincoln P, Suh D *et al.* J Amer Chem Soc, 1995; 117: 4788~ 4796
- Wu J Zh, Wang L, Yang G *et al.* Chinese Chemical Letters, 1995; 6(10): 893~ 896
- Wu J Zh, Wang L, Yang G *et al.* Chinese Chemical Letters, 1995; 6(11): 999~ 1002
- Prasad P N, Willoams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1991
- Kumar C V, Barton J K, Turro N J. J Amer Chem Soc, 1985; 107: 5518~ 5527
- Friedman A E, Chambron J C, Sauvage J P *et al.* J Amer Chem Soc, 1990; 112: 4960~ 4962

* * *

作者简介: 罗 挺, 男, 1960 年 2 月出生。博士后, 副教授。现从事分布式光纤传感器和红外防护涂料等领域的研究工作。