

文章编号: 1001-3806(2014)02-0205-05

两种新型茈类衍生物的三光子吸收特性研究

陈浩毅¹, 刘军辉¹, 李了艳², 黄明举^{1*}

(1. 河南大学 物理与电子学院, 开封 475004; 2. 河南大学 化学化工学院, 开封 475001)

摘要: 为了研究分子结构对三光子吸收的影响, 合成了两种新型茈类衍生物, 分别是 2,7-二(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-茈(A)和 2-溴-7-(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-茈(B), 采用 1064nm 的 Nd:YAG 激光器测试其三光子吸收截面的方法, 得到了它们的三光子吸收截面分别高达 $(6.03 \pm 0.6) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2/\text{photon}^2$ 和 $(4.25 \pm 0.4) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2/\text{photon}^2$ 的结果, 在高斯 03 软件下, 用密度泛函方法对这两个分子进行了结构优化, 并用含时密度泛函理论计算了它们的激发态能量和电子轨道。结果表明, 分子内电荷转移方向对三光子吸收存在影响。

关键词: 非线性光学; 三光子吸收截面; 光限幅; 茈类衍生物

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.02.013

Three-photon absorption characteristics in two novel fluorine-based derivatives

CHEN Haoyi¹, LIU Junhui¹, LI Liaoyan², HUANG Mingju¹

(1. School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: In order to study effect of molecular structure on three-photon absorption(3PA) characteristics, two novel fluorene-based derivatives: 2,7-bis(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)-9,9-dioctyl-9H-fluorene (A) and 2-bromo-7-(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)-9,9-dioctyl-9H-fluorene (B) were synthesized. The 3PA cross-sections of both the compounds were tested by using a Q-switched Nd:YAG laser at 1064nm. The 3PA cross-sections were obtained, i.e., $(6.03 \pm 0.6) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2/\text{photon}^2$ and $(4.25 \pm 0.4) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2/\text{photon}^2$ respectively. The geometries in the ground states and electronic structures of both the compounds were investigated by density functional theory methods and time-dependent density functional theory methods of Gaussian 03, and the impact on the three-photon absorption characteristics was analyzed.

Key words: nonlinear optics; three-photon absorption section; optical limiting; fluorine-based derivatives

引言

三光子吸收属于多光子吸收中的一种, 具有大的三光子吸收截面的材料在很多领域拥有巨大的潜力, 例如精密加工^[1]、荧光成像^[2]、上转换荧光激发^[3]、光动力疗法^[4]、光限幅^[5]、生物医学^[6]等。自从 1964 年三光子吸收诱导的荧光^[7]被发现以来, 引起了人们对三光子吸收材料研究的极大热情。但是

到目前为止, 只有少数的关于三光子吸收的系统的实验和理论研究被报道。如何设计具有大的三光子吸收截面的分子的标准并没有出现。因此, 关于分子结构和三光子吸收特性的关系需要更多的研究。

本课题组合成了两种新型的茈类衍生物 2,7-二(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-茈(A)和 2-溴-7-(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-茈(B)。本文中报道了它们的合成、表征以及在氯仿中的紫外吸收光谱、荧光发射光谱。测试了它们的三光子吸收引起的光限幅特性, 并通过拟合计算得到了它们的三光子吸收系数和三光子吸收截面。结合高斯量子计算, 从理论上分析了它们对三光子吸收影响的差异。

1 实验

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11004048; 61177004)

作者简介: 陈浩毅(1987-), 男, 硕士研究生, 现从事非线性光学方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: hmingju@163.com

收稿日期: 2013-04-09; 收到修改稿日期: 2013-05-05

1.1 实验仪器

采用德国 Bruker 公司的 AVANCE 400 型核磁共振谱仪测得两种化合物的氢谱和碳谱,用美国 NICOLET 公司的 AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪测得红外吸收光谱,用法国 VARIALL 公司的 cary-5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测得紫外吸收光谱,用美国 Perkinelmer 公司的 FluoroSENS 荧光光谱仪测得荧光发射光谱,用美国 Continuum 公司的 PY61-10 型 Nd:YAG 皮秒激光器对样品进行的光限幅测试。

1.2 新物质的合成

利用一种高效的钯催化偶联反应^[8],合成了两种新型的茈类衍生物。将一个溶剂储存瓶用充氮气和减压抽真空 3 次循环的方法排掉瓶中的空气,在氮气保护下加入 11mg 的醋酸钯、26mg 的三苯基膦、2mL 的乙腈和 0.2mL 的蒸馏水,在室温下搅拌 10min;取另一个溶剂储存瓶用充氮气和减压抽真空 3 次循环的方法排掉瓶中的空气,在氮气保护下加入 137mg 的 9,9-二辛基-2,7-二溴基茈、0.05mL 的 4-甲氧基苯乙炔、40mg 的四丁基硫酸氢铵、0.1mL 的三乙胺、3mL 的乙腈和 0.3mL 的蒸馏水,并在常温下搅拌 10min;然后将第 1 个溶剂储存瓶中的反应物在氮气的保护下加入到第 2 个烧瓶中,在室温下反应 1d 的时间。反应结束后,用分液漏斗萃取分离,然后洗涤、浓缩、干燥得到粗产物,再通过硅胶柱层析法分离,得到两种白色固体 A 和 B,分别为 36mg 和 21mg。

产物经过了核磁共振氢谱和碳谱以及红外光谱进行结构表征。

2,7-二(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-茈:¹H NMR(400Hz, CDCl₃): δ 7.64 ~ 7.68(d, J = 3.6, 4H, Ph-H), 7.45 ~ 7.55(m, 8H), 6.90-6.93(d, J = 8.8, 4H, Ph-H), 3.55 ~ 3.60(s, 6H, OCH₃), 1.95 ~ 2.02(m, 4H, CH₂), 0.8 ~ 1.27(m, 30H);¹³C NMR(400Hz, CDCl₃): δ (10⁻⁶) 14.073, 22.593, 23.704, 29.251, 29.711, 30.028, 31.790, 40.042, 41.983, 55.190, 55.282, 89.675, 114.025, 115.465, 119.840, 122.163, 125.761, 130.539, 133.016, 140.444, 151.013, 159.589; IR(KBr, cm⁻¹) ν : 3020, 2927, 2854, 1510, 1385, 1216, 771。

2-溴-7-(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-茈:¹H NMR(400Hz, CDCl₃): δ (10⁻⁶) 7.62 ~

7.66(d, J = 7.6, 1H, Ph-H), 7.44 ~ 7.58(m, 7H, Ph-H), 6.88 ~ 6.94(d, J = 8.8, 2H, Ph-H), 3.84 ~ 3.87(s, 3H, OCH₃), 1.91 ~ 1.98(m, 4H, CH₂), 0.84 ~ 1.28(m, 30H);¹³C NMR(400Hz, CDCl₃): δ (10⁻⁶) 14.056, 22.579, 23.645, 29.191, 29.695, 29.926, 31.758, 40.262, 55.294, 55.440, 88.969, 89.676, 114.030, 115.401, 119.676, 121.246, 121.396, 122.296, 125.770, 126.149, 130.045, 130.588, 133.016, 139.522, 139.950, 150.360, 153.202, 159.618 IR(KBr, cm⁻¹) ν : 3020, 2928, 2855, 1511, 1384, 1216, 771, 670。

2 结果与讨论

2.1 新型化合物的紫外吸收光谱和荧光发射光谱

将 A、B 两种化合物配制成 1×10^{-5} mol/L 氯仿溶液,分别测试了它们的紫外吸收光谱和荧光发射光谱,如图 1 所示。

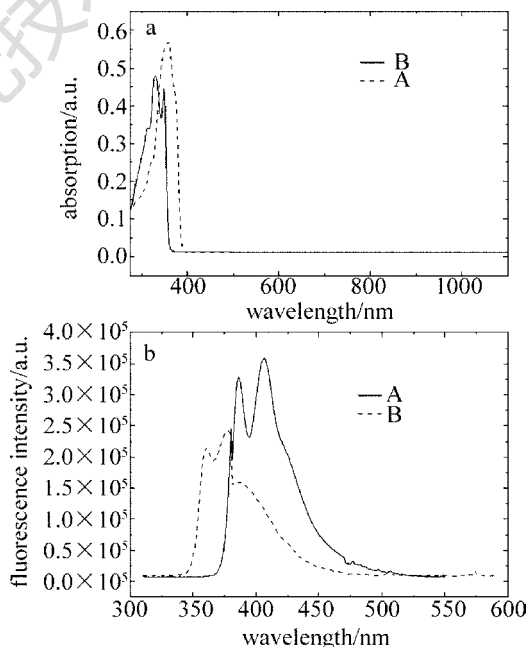


Fig. 1 a—linear absorption spectra of A in CHCl₃ at a concentration of 1.0×10^{-5} mol/L b—linear absorption spectra of B in CHCl₃ at a concentration of 1.0×10^{-5} mol/L

从图 1a 中可以看出,化合物 A 的紫外吸收范围在 275nm ~ 400nm 之间,化合物 B 的紫外吸收在 280nm ~ 380nm 之间,均对应的电子从基态 S₀→S₁ 跃迁,在其它波长处均没有吸收,1064nm 波长的 3 个光子辐射能量正好落在化合物 A、B 的紫外吸收范围内。因此后面测试的光限幅特性,应该是由它们的三光子吸收引起的。

从图 1 中可以看出,化合物 A 的荧光峰值较化合物 B 有 27nm 的红移,作者认为这是由它们的分子内电荷转移不同引起的。

2.2 新型化合物的光限幅特性和三光子吸收截面

将化合物 A、B 分别配制成 5×10^{-3} mol/L 和 1.5×10^{-3} mol/L 的二甲基甲酰胺溶液,装入 10mm 光程的比色皿中,用 1064nm 的 Nd:YAG 皮秒激光器测试了它们的光限幅特性,如图 2 所示。

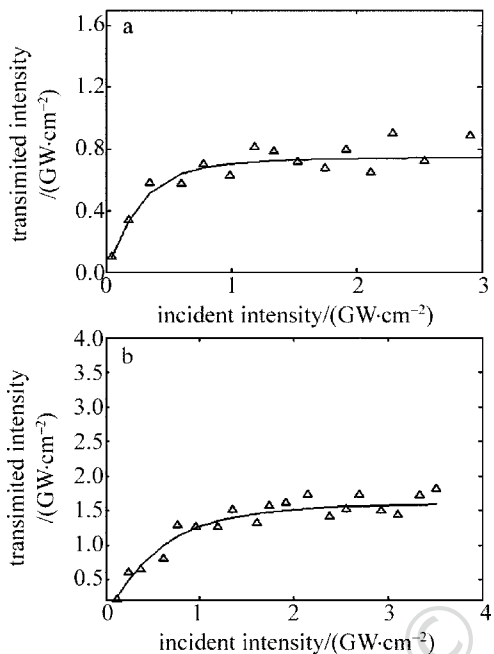


Fig. 2 a—transmitted intensity versus incident intensity of the compound A b—transmitted intensity versus incident intensity of the compound B

图中三角形代表观测的实验数据,实线代表最佳的拟合曲线。显然,从图 2a 和图 2b 可以知道,透射光随入射光的增强而非线性降低,化合物 A 和 B

明显具有良好的光限幅特性,例如图 2a 中:入射光强从 0.1 GW/cm^2 增加到 3 GW/cm^2 ,而透射光强仅从 0.1 GW/cm^2 增加到了 0.8 GW/cm^2 。

根据三光子吸收理论,假设光在样品中的传播距离是 z ,忽略掉单光子和双光子吸收,通过样品的光强可表示为^[9-10]:

$$dI(z)/dz = -\gamma I^3(z) \quad (1)$$

式中, γ 是三光子吸收系数, $I(z)$ 是透射光强,解该方程可以得到:

$$I(z) = I_0 / \sqrt{1 + 2\gamma z I_0^2} \quad (2)$$

式中, I_0 是入射光强。

利用(2)式对数据拟合可以得到化合物 A 和 B 的三光子吸收系数分别为 $5.2 \times 10^{20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ 和 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ 。

三光子吸收系数与溶液的浓度存在以下关系:

$$\sigma_3' = \frac{\gamma}{N_A \cdot d_0 \times 10^{-3}} \left(\frac{hc}{\lambda}\right)^2 \quad (3)$$

式中, N_A 是阿伏伽德罗常数, d_0 是溶液的浓度, $(hc)/\lambda$ 入射光子的能量。

将得到的 γ 数据代入(3)式,就能得到化合物 A 和 B 的三光子吸收截面分别为 $(6.03 \pm 0.6) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2/\text{photon}^2$ 和 $(4.25 \pm 0.4) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2/\text{photon}^2$,达到了 10^{-76} 的数量级,吸收截面较大,在光限幅领域具有很大的潜力。

2.3 新型化合物的激发态和分子轨道

使用 Gaussian 03 软件对合成的两种化合物进行理论计算,由于己环上的 2 个辛基对分子的光学特性提供的效应非常小,几乎可以忽略,因此用甲基对它们进行了替换。先用 chem3D 对分子结构进行优化,然后再将其导入到 Gaussian 03 中,用密度泛

Table 1 Electronic transition data of the two compounds

	electronic transition	excitation energy/eV	calcd absorption wavelength/nm	oscillator strength <i>f</i>	transition electric dipole moments/a. u.		
					<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
A	$S_0 \rightarrow S_1$	3.1335	395.67	2.5775	-5.7944	-0.0131	-0.0005
	$S_0 \rightarrow S_2$	3.7357	331.89	0.0182	0.0137	0.4463	0.0032
	$S_0 \rightarrow S_3$	4.0801	303.88	0.0551	-0.0199	-0.0199	-0.0042
	$S_0 \rightarrow S_4$	4.1909	295.84	0.0006	-0.0769	0.0148	0.0003
	$S_0 \rightarrow S_5$	4.4329	279.69	0.0098	0.0574	0.2945	-0.0006
B	$S_0 \rightarrow S_1$	3.4922	355.03	1.8175	-4.6061	0.1650	-0.0004
	$S_0 \rightarrow S_2$	4.2821	289.54	0.0020	-0.1380	0.0116	-0.0003
	$S_0 \rightarrow S_3$	4.3886	282.52	0.0649	-0.7732	-0.0761	0.0005
	$S_0 \rightarrow S_4$	4.5358	273.35	0.0146	-0.0462	0.3601	0.0051
	$S_0 \rightarrow S_5$	4.5809	270.65	0.0002	-0.0036	-0.0053	-0.0424

函数对它们进行结构优化,先用 DFT/B3LYP/3-21G 方法对它们进行优化,将得到的优化结构作为输入文件,再用 DFT/B3LYP/6-31G 的方法对它们进行优化,最后将得到的优化结构作为输入文件,用 DFT/B3LYP/6-311G 的方法对它们进行优化,得到最终的优化结构。这种优化方法比直接用 DFT/B3LYP/6-311G 对它们直接优化得到的结构更加精确,有利于分析。

将最终的分子优化机构作为输入文件,在含时的密度泛函理论^[11-12]算法下得到了两种化合物的激发态和分子轨道信息。

结合化合物的紫外吸收光谱,从表 1 中可以看出,化合物 A、B 的电子跃迁方式均为基态到第一激发态的跃迁,吸收的能量与 3 个 1064nm 的光子的能量接近,其它的跃迁方式均不满足三光子吸收的条件。化合物 A 的基态到第一激发态跃迁的振子强度($f=2.5775$)和 x 方向上的电子偶极距($\mu_x = -5.7944$)分别是化合物 B 的 1.418 倍和 1.258 倍,在实验所得的俩化合物的三光子吸收截面的比值的误差范围内。

分子的优化结构和前线轨道如图 3 和图 4 所示。

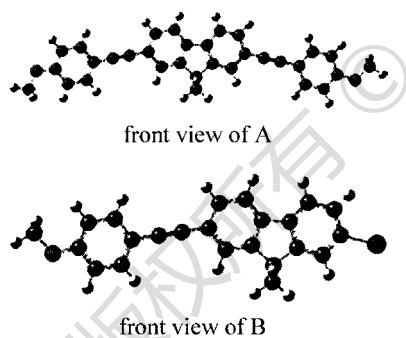


Fig. 3 The optimized structure of the two compounds in the ground states

图 3 表现了这两种化合物具有良好的平面性,有利于分子内电荷的转移。从图 4 中可以看出,从最高占据轨道到最低占据轨道的跃迁过程中,电子离域变化不大,可电子在分子内发生了明显的转移,在化合物 A 的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)上的电子集中在苈核,而最低未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)上的电子集中在了一端的甲氧基上,在化合物 B 的最高占据轨道上的电子集中在苈核苯环与三键之间,而最低未占轨道上的电子明显向苈核中心转移了。众所周知,有效的分子内电荷转移能提高

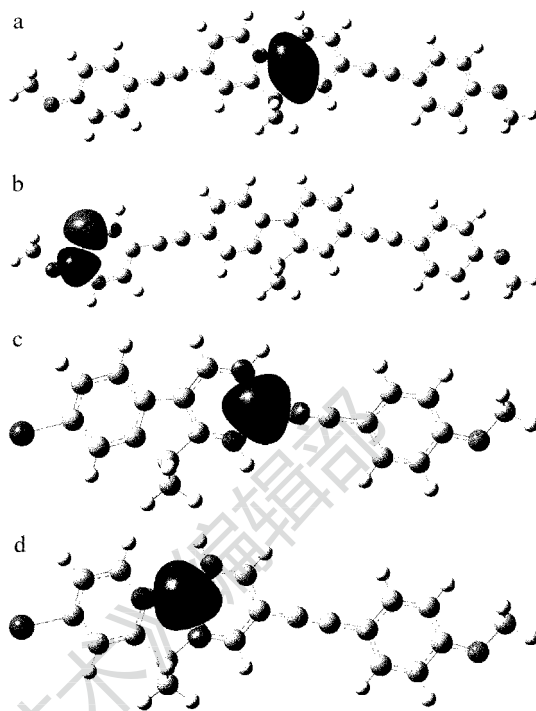


Fig. 4 The frontier orbitals of the two compounds

a—the highest occupied molecular orbital (HOMO) of compound A
b—the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of compound A
c—the highest occupied molecular orbital (HOMO) of compound B
d—the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of compound B

三光子吸收截面,而电子转移的方向和方式是否对三光子吸收截面有影响需要继续深入研究。

3 结 论

报道了两种新型苈类衍生物 2,7-二(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-苈和 2-溴-7-(2-(4-甲氧基苯基)乙炔基)-9,9-二辛基-9H-苈的合成,它们都表现出了很强的三光子吸收特性,三光子吸收截面分别高达 $(6.03 \pm 0.6) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2 / \text{photon}^2$ 和 $(4.25 \pm 0.4) \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2 / \text{photon}^2$ 。通过量子计算分析这两种化合物对三光子吸收影响的差异,发现它们的分子内电荷转移的方向和方式可能对三光子吸收存在一定的影响。这两种苈类衍生物可以作为性能优异的三光子吸收材料,在光限幅方面具有巨大的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] WANG I, BOURIAU M, BALDECK P L, *et al.* Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser [J]. *Optics Letters*, 2002, 27 (15): 1348-1350.
- [2] MAITI S, SHEAR J B, WILLIAMS R M, *et al.* Measuring serotonin distribution in live cells with three-photon excitation [J]. *Science*, 1997, 275(5299): 530-532.

- [3] FENG X J, WU P L, LI K F, *et al.* Highly efficient multiphoton-absorbing quadrupolar oligomers for frequency upconversion [J]. Chemistry (Weinheim An Der Bergstrasse, Germany), 2011, 17(8): 2518-2526.
- [4] PRASAD P N. Emerging opportunities at the interface of photonics, nanotechnology and biotechnology [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2006, 446(1): 1-10.
- [5] WANG D Y, ZHAN C L, CHEN Y, *et al.* Large optical power limiting induced by three-photon absorption of two stilbazolium-like dyes [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 369(5): 621-626.
- [6] COHANOSCHI I, ECHEVERRIA L, HERNANDEZ F E. Three-photon absorption measurements in hematoporphyrin IX: ground-breaking opportunities in deep photodynamic therapy [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 419(1/3): 33-36.
- [7] SINGH S, BRADLEY L T. Three-photon absorption in naphthalene crystals by laser excitation [J]. Physical Review Letters, 1964, 12(22): 612-614.
- [8] NGUEFAK J F, BOLITT V, SINOUE D. An efficient palladium-catalysed coupling of terminal alkynes with aryl halides under jeffery's conditions [J]. Tetrahedron Letters, 1996, 37(31): 5527-5530.
- [9] LIU J H, LI G F, WANG Y X. Impact of electron acceptor on three-photon absorption cross-section of the fluorene derivatives [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2012, A116(28): 7445-7451.
- [10] LIU J H, WANG Y X. Three-photon-absorption-induced optical stabilization effects in a bifluorenylidene derivative [J]. Optical Express, 2012, 20(13): 14596-14603.
- [11] ÖSTERMAN T, PERSSON P. Excited state potential energy surfaces of bistridentate Ru^{II} complexes-A TD-DFT study [J]. Chemical Physics, 2012, 407: 76-82.
- [12] SHALABI A S, ABDEL AAL S, ASSEM M M, *et al.* Metallophthalocyanine and metallophthalocyanine-fullerene complexes as potential dye sensitizers for solar cells DFT and TD-DFT calculations [J]. Organic Electronics, 2012, 13(10): 2063-2074.