

二甲氨基苯腈双荧光现象的实验研究

刘成有

(日本理化学研究所 仙台)

摘要 对二甲氨基苯腈, 'Dimethylaminobenzonitril' (DMABN) 由于双光子吸收所导致的双荧光现象进行了实验研究, 实验所得到的单光子与双光子作用下双荧光光谱基本相似, 从而说明由基态到激发态的跃迁不受对称性选择定则的限制。

关键词 二甲氨基苯腈(DMABN) 双荧光 双光子吸收

芳香族有机化合物通常具有较强的电子施主与受主取代基, 人们对这些化合物的光物理学与光化学特性进行了大量的研究工作^[1-5]其中一部分化合物由于较大的非线性光学特性已广泛应用于光电器件中。其中研究的较为深入且具有代表性的是二甲氨基苯腈, 英文名称 Dimethylaminobenzonitril, 缩写为 DMABN, 在极性溶液中它的荧光光谱呈现出二个荧光带, 即所谓的双荧光现象, 二荧光带之间具有较大的斯托克斯移动。

为了解释这一实验现象, 人们进行了大量的理论与实验研究工作。Lippert^[1]等人提出了双激发态的理论。McGlynn 等人提出了激发物形成的理论^[6]。Kosower 等人探讨了激发态正电荷转移的可能性^[7]。而 Visser 等人则对溶液及环境的影响作了仔细的讨论^[8]。现在这一领域的研究工作仍十分活跃, 相关的化合物及理论模型也不时地被提出。

迄今为止, 人们普遍接受的观点认为, 首先化合物本身必须要求电子施主与受主部分以单键连接, 以便二者的相对位置可以单键为轴发生转动, 其次双荧光的两个荧光带分别来自于两个不同的激发态 A 及 B。处于 A 态的分子通过无辐射跃迁至 B 态, 然后回到基态, 形成双荧光光谱中的 F_b 带或高能带, 这一能态不涉及分子结构的变化, 与分子内部电荷转移无关, 与一般有机化合物荧光光谱相似, 峰值大约在 360nm 左右。双荧光中的另一低能带称为 F_a 带, 它起源于分子内部电荷转移而导致的势能表面弯曲。与化合物电子施主相对于受主部分的相对转动息息相关。由这一相对转动而导致的电荷转移称为 TICT (twisted internal charge transfer)。双荧光辐射势能图见图 1 所示。

为了更加深入了解电荷转移态的性质,我们完成了 DMABN 样品以二丁醇为溶剂的双光子吸收实验。

实验所用样品的浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M/L}$ 。光源由 YAG 激光器输出三次谐波 255nm 泵浦 OPO 激光系统提供。OPO 输出光脉冲重复频率 10Hz。脉宽 3ns, 信号光范围 400 ~ 650nm 连续可调。单脉冲最大能量 20mJ。

实验装置如图 2 所示。其中巴俾涅补偿器可使得入射光的偏振状态发生变化。石英样品池通光方向长 50mm, L_1 为焦距 500mm 透镜, L_2 为一组收集荧光的望远物镜。由单色仪, 光电倍增管, 光子计数器构成的测量系统由微机控制, 实验在室温下进行。

在入射到样品池中光 570nm, 能量 6mJ 时, 实验所得到的非共振双光子荧光光谱如图 3 所示。

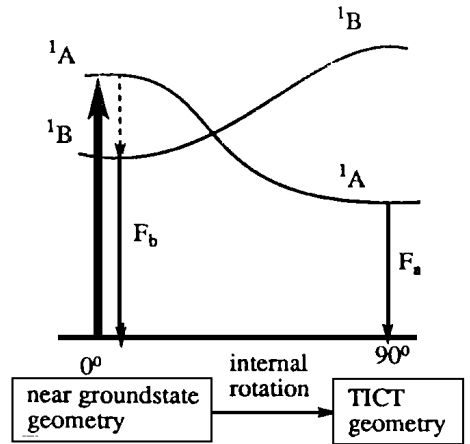
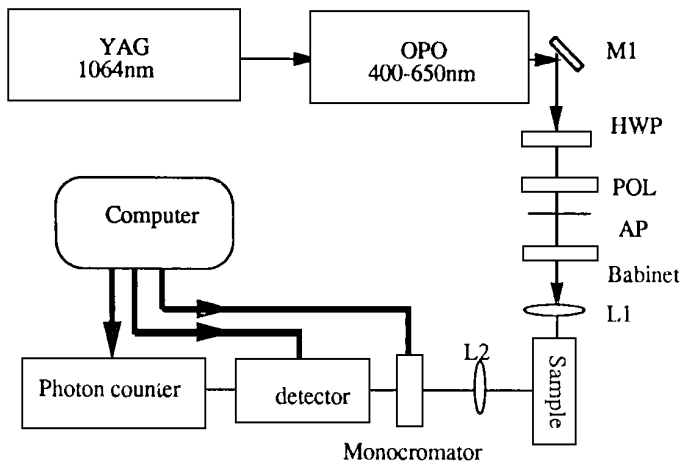


Fig. 1 The principle diagram of TICT potential curve and dual fluorescence



HWP: half-wave plate; POL: polarizing filter;
Ap: diaphragm; babinet: babinet compensator;
L1, L2: lens

Fig. 2 Experimental provision

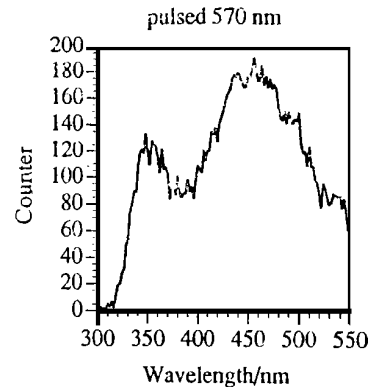


Fig. 3 The spectrum of two-photon fluorescence

由图 3 可见双荧光现象十分清楚, 其中高能带荧光最大值出现在 350nm 附近, 另一与 TICT 对应的低能量最大值位于 470nm 左右。

为了考察两个荧光带的双光子吸收情况, 我们测量了双荧光的波长依赖特性。实验中分别将单色仪设定在 350nm 及 450nm, 保持入射到样品池中的激励光能量不变, 调整 OPO 的输出光波长, 测量结果如图 4(a) (b)

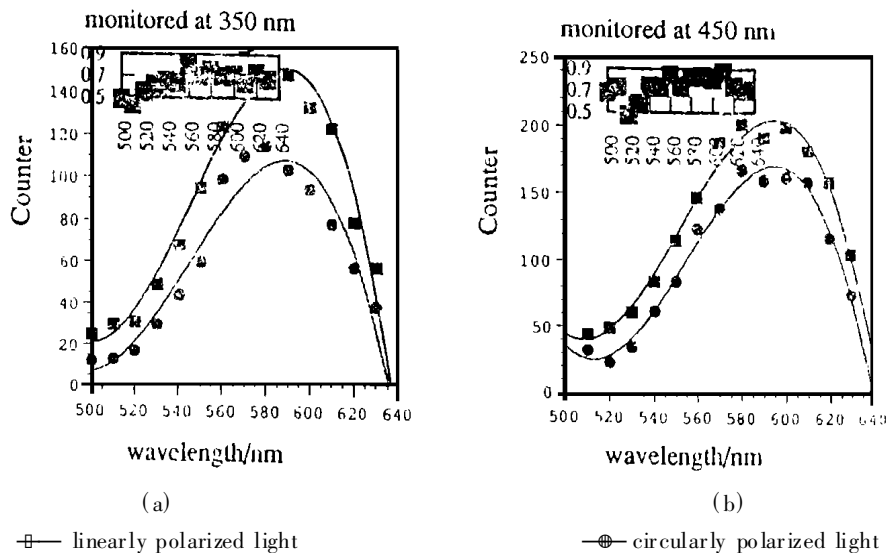


Fig. 4 The wavelength independence characteristics of dual fluorescence

相同波长范围, 相同能量情况下, 改变励起光的偏振特性, 即调整巴俾补偿器以获得圆偏振光, 所得实验结果见图 4 中另一条曲线。两种偏振状态下的荧光光子数比见图左上角。双光子偏振比 $\Omega < \frac{3}{2}$ 。由 Thomas 等人^[8] 的讨论知这一吸收过程确为双光子作用所致。

另外我们也完成了双光子荧光的功率依赖关系的测量结果如图 5。

由双光子吸收理论可知, 荧光效率应与功率平方成正比, 实验结果指出在对数坐标下两曲线的斜率均为 2.0, 由此进一步证明了图 2 曲线确由双光子吸收而为。

相同实验条件下, 同一样品的单光子吸收荧光光谱如图 6 所示, 其中 a 由水银灯发出的光经分光后以 267nm 光作用于样品的结果, b 为 OPO 输出 570nm 光脉冲, 经 KDP 晶体倍频后所得到的二次谐波 285nm 光作用的实验结果。

以上我们完成了 DMABN 化合物双光子荧光的实验, 由实验结果可知, 单光子与双光子荧光光谱基本相似, 由群的理论可知, 许多有机化合物的分子结构与一定的点群相对应。每一能级都具有一定的对称性, 从基态到激发态的激发必须遵循对称性要求的选择定则。其中有些能态的获得仅能通过单光子或双光子激发来完成, 而上面的实验结果说明, DMABN 形成双荧光的激发态不受对称性选择定则的限制。即可由单光子激发又可由双光子激发来完成。

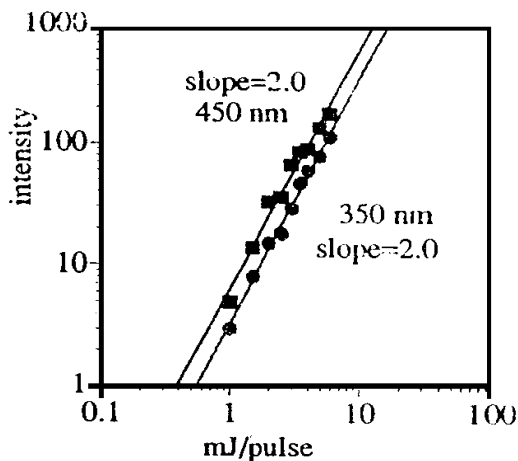


Fig. 5 The curve of incident light intensity via two-photon absorption

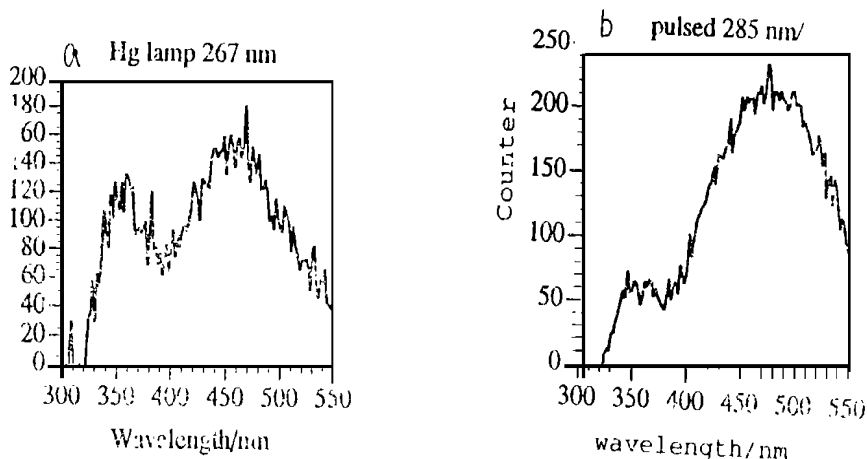


Fig.6 The dual fluorescent spectrum excited by one photon

参 考 文 献

- 1 Lippert E, L der W, Boss H. In: Adv. in Molec Spectroscopy. Oxford: Mangini, Rergamon Press, 1962, 1: 443.
- 2 Lippert E, Rettig W. J Mol Structure, 1978, 45: 373
- 3 Khalil O S. Chem Phys Lett, 1975, 35: 172
- 4 Grabowski Z R, J Dobkowski. Pure Appl Chem, 1983, 55: 245 ~ 252
- 5 Andres L S, Merchan M, Roos B O, Lindh R. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3189 ~ 3204
- 6 Khalil O S, Hofeldt R H, McGlynn S P. Chem Phys Lett, 1972, 17: 479
- 7 Kosower E M, Dodivk H J, J Am Chem Soc, 1976, 98: 924
- 8 Visser R J, Varma C A, J Chem Soc, Faraday Trans , 1980, 76: 453; Weisenborn P C M, Varma C A, de Haas M P, Warman J M. Chem Phys Lett, 1986, 129: 560
- 9 Thomas M S, Thomas A P, McClain W M. J Chem Phys, 1977, 66(10) : 4540 ~ 4543

The Dual Fluorescence of Dimethylaminobenzonitril Excited by Two-photon Absorption

LIU Cheng-You

(The Institute of Physical and Chemical Research 19- 1388
Koeji Nagamachi, Aoba, Sendai 980, Japan)

Abstract

We described the dual fluorescence of DMABN excited by two-photon absorption. The experimental results are the same with the one photon absorption's. That means from ground state to excited state isn't forbidden even consider the symmetrical selection rules.

Key words: Dimethylaminobenzonitril, Dual fluorescence, Two-photon absorption

刘成有 男, 1959年3月生。1989年7月长春光机所硕士研究生毕业, 现在日本理化学研究所从事光物性、光化学研究工作。