

# 稀土镧离子对 1, 10-二氮杂菲紫外荧光的增强效应\*

孙真荣 杨希华 丁良恩 秦莉娟 王祖庚

(华东师范大学物理系, 国家教委华东师范大学量子光学开放研究实验室, 上海 200062)

**摘 要** 测量了 1, 10-二氮杂菲和硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液的单光子和双光子激发紫外荧光光谱。研究表明: 镧离子的配位对 1, 10-二氮杂菲的紫外荧光效率具有显著的增强作用, 镧离子的桥梁作用增强了 1, 10-二氮杂菲之间的耦合, 并引起 1, 10-二氮杂菲紫外荧光光谱的红移。  
**关键词** 紫外荧光, 双光子, 1, 10-二氮杂菲, 镧离子。

## 1 引 言

近年来, 有机及高分子材料的非线性多光子过程的研究受到了人们的广泛重视<sup>[1]</sup>。其中多光子上转换激光技术在拓展激光波长方面具有广阔的应用前景<sup>[2, 3]</sup>。然而, 多光子激发荧光效率较低, 至今尚未见其应用的成功报道。因此, 研究增强有机及高分子材料的多光子激发荧光效率具有一定的实际意义。

本工作合成了硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧], 测量并研究了 1, 10-二氮杂菲和硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液的单光子和双光子激发紫外荧光光谱。

## 2 实验与结果

采用文献[4]描述的类似方法合成了硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]化合物, 经多次重结晶提纯, 纯样品由元素分析和红外光谱方法确证后, 配制成甲醇溶液。

### 2.1 单光子激发紫外荧光

图 1 是在室温条件下岛津荧光仪测得的 1, 10-二氮杂菲和硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液的紫外荧光光谱。激发谱由固定探测荧光波长( $\sim 360$  nm)而扫描激发波长测得[如图 1(a)所示]; 荧光谱则由固定激发波长( $\sim 325$  nm)而扫描荧光波长测得[如图 1(b)所示]。由图可见: 硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液的单光子激发的紫外荧光强度要比 1, 10-二氮杂菲甲醇溶液的单光子激发的紫外荧光强度强 3 倍多, 且激发谱和荧光谱峰值都产生了红移。

\* 国家教委专项基金资助项目。

收稿日期: 1998-03-19; 收到修改稿日期: 1998-05-05

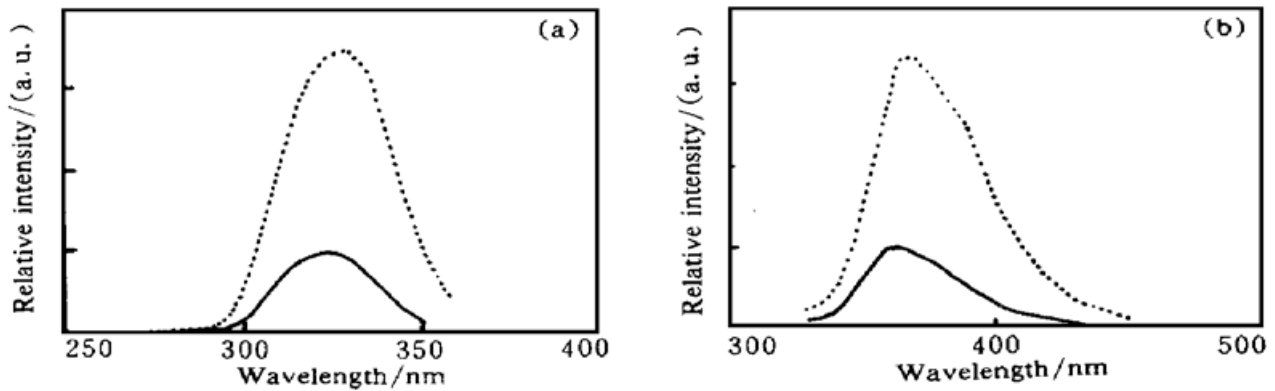


Fig. 1 One-photon-excited UV excitation spectra and fluorescence spectra for the methanol solutions of 1, 10-phenanthroline ( $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L, solid line) and [bis(1, 10-phenanthroline) lanthanum] nitrate ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L, dash line). (a) Excitation spectra, (b) Fluorescence spectra

## 2.2 双光子激发紫外荧光

用纳秒脉冲可调谐染料激光(脉宽为 10 ns, 重复频率为 10 Hz)作为激发光源, 得到室温下 1, 10-二氮杂菲和硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液样品的紫外荧光光谱(如图 2 所示)。激发谱由固定探测荧光波长( $\sim 360$  nm)而扫描激发波长测得[如图 2(a)所示]; 而荧光光谱则由固定激发激光波长( $\sim 650$  nm)而扫描单色仪测得[如图 2(b)所示]。由图可见, 前述的两个样品荧光强度的差别及峰值红移现象依然存在。需要指出的是, 可见区激光激发产生了紫外区的荧光辐射, 且其荧光强度与激发激光强度呈近平方关系。因此, 可以确定这是一个双光子激发而产生紫外荧光的过程。

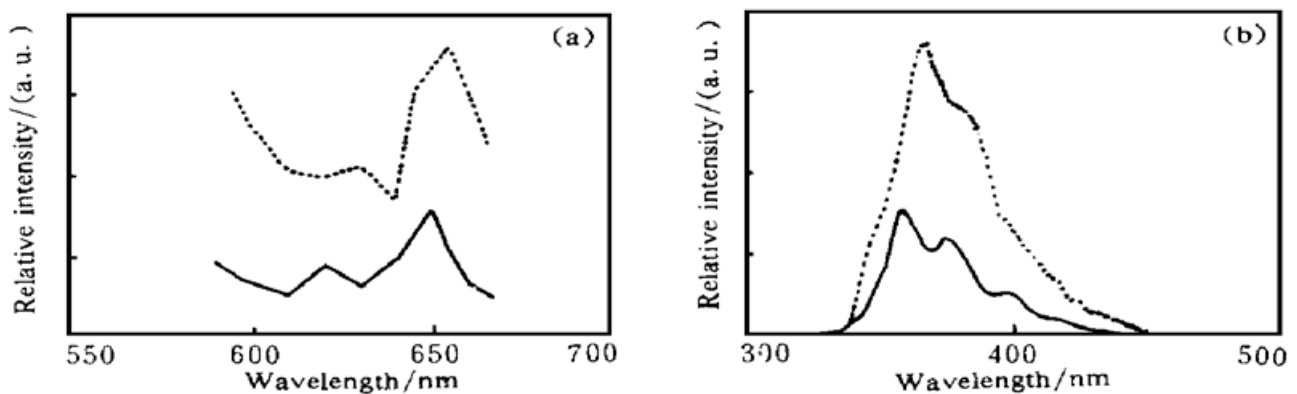


Fig. 2 Two-photon-excited UV excitation spectra and fluorescence spectra for the methanol solutions of 1, 10-phenanthroline ( $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L, solid line) and [bis(1, 10-phenanthroline) lanthanum] nitrate ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L, dash line). (a) Excitation spectra, (b) Fluorescence spectra

## 3 讨 论

由图 1 和图 2 可见, 1, 10-二氮杂菲和硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]在激发光的作用下可辐射较强的紫外荧光, 且其紫外荧光光谱相似。这表明 1, 10-二氮杂菲和硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]的紫外荧光都源于配体 1, 10-二氮杂菲的受激电子辐射跃迁。对于单光子激发而言, 处于基态的分子吸收一个紫外光子, 受激跃迁到单光子跃迁允许的高位单重态, 而后无辐射弛豫到第一单重激发态, 进而跃迁到基态并辐射出紫外荧光; 对于双光子激发而言, 处于基态的分子吸收两个可见区光子, 受激跃迁到单光子跃迁禁阻而双光子跃迁允

许的高位单重激发态,而后无辐射弛豫到第一单重激发态,进而跃迁到基态并辐射紫外荧光,另有部分分子则通过无辐射弛豫至基态。

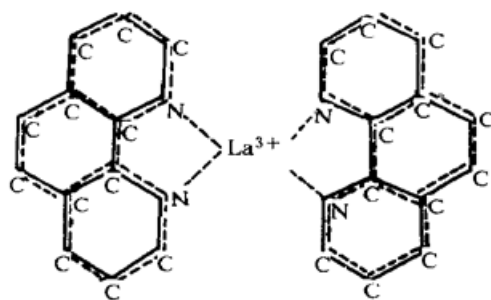


Fig. 3 The structure of [bis(1, 10-phenanthroline) lanthanum]<sup>3+</sup>

当镧离子与 1, 10-二氮杂菲形成配位离子[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]<sup>3+</sup>(如图 3 所示),其金属镧离子起桥梁作用,使配位离子内两个 1, 10-二氮杂菲产生耦合,导致 1, 10-二氮杂菲最高电子占据轨道与最低电子空轨道之间的能隙,也即相应的电子跃迁能量略有降低。从而导致硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]的紫外荧光产生红移(如图 1 和图 2 所示)。这也是镧离子增强 1, 10-二氮杂菲三阶非线性效应的重要原因<sup>[5]</sup>。

在配位离子[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]<sup>3+</sup>中,镧离子的配位使得 1, 10-二氮杂菲结构的刚性增强,导致无辐射弛豫几率降低,从而提高了其紫外荧光效率。此外,1, 10-二氮杂菲的荧光效率还与荧光猝灭效应有关,其中主要是分子之间和分子与溶剂之间的碰撞引起的猝灭。从所测得的样品浓度与荧光强度之间的关系曲线(图 4)可以看出:在低浓度时,两种样品的荧光强度相差不大,但随着样品浓度的增加,硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液所辐射的荧光强度迅速增加,而 1, 10-二氮杂菲所辐射的荧光强度变化却较小。这表明 1, 10-二氮杂菲紫外荧光猝灭的主要原因是其自身分子之间的碰撞。镧离子与 1, 10-二氮杂菲配位形成的[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]<sup>3+</sup>离子带有三价电荷,这使得 1, 10-二氮杂菲分子之间的碰撞几率大大降低,其荧光猝灭几率大大减小,从而使荧光强度增强;随着浓度的进一步降低,[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]<sup>3+</sup>离子逐步离解,镧离子对 1, 10-二氮杂菲紫外荧光增强效应逐渐消失。因此,硝酸[二-(1, 10-二氮杂菲)合镧]甲醇溶液的紫外荧光强度要比 1, 10-二氮杂菲甲醇溶液的紫外荧光强度强(如图 1 和图 2 所示),稀土金属 La<sup>3+</sup>离子对 1, 10-二氮杂菲的紫外荧光具有显著的增强作用。

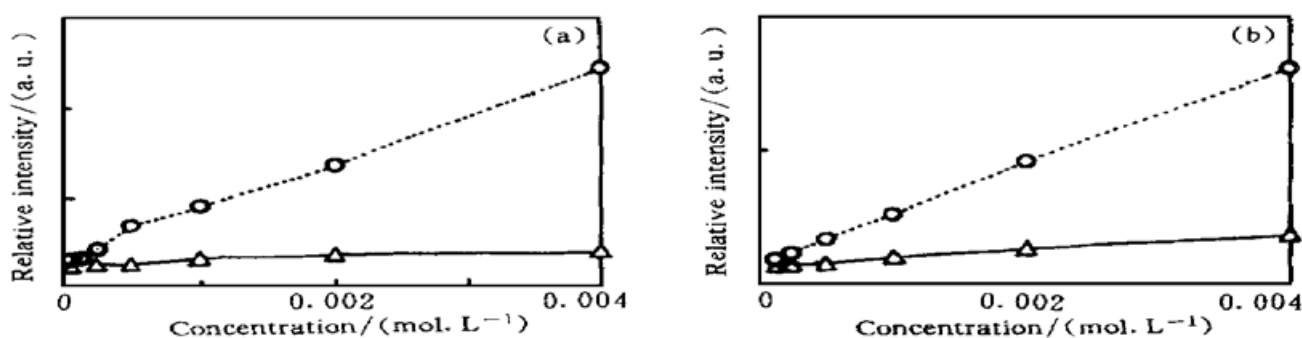


Fig. 4 The relation between UV fluorescence intensity and concentration of the methanol solutions of 1, 10-phenanthroline (solid line) and [bis(1, 10-phenanthroline) lanthanum] nitrate (dash line) (a) one-photon, (b) two-photon

**结 论** 1, 10-二氮杂菲具有较高的紫外荧光效率,镧离子配位显著增强了 1, 10-二氮杂菲的紫外荧光效率,并引起其紫外荧光谱的红移。

## 参 考 文 献

- [1] Bhawalkar J D, He G S, Prasad P N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**(9) : 1041~ 1070
- [2] Mukherjee A. Two-photon pumped unconverted lasing in dye doped polymer waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(26) : 3423~ 3425
- [3] He G S, Bhawalkar J D, Prasad P N. Three-photon-induced fluorescence and optical limiting effects in an organic compound. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(14) : 1524~ 1526
- [4] 日本化学会. 无机化合物合成手册, 第 3 卷. 曹惠民译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 52~ 76
- [5] Sun Zhenrong, Wang Shenyi, Huang Yanping *et al.*. Third-order optical nonlinearities for lanthanum (Ⅲ) complexes with 1, 10-phenanthroline components. *Chin. Sci. Bull.*, 1998, **43**(5) : 399~ 402

## UV Fluorescence of 1, 10-Phenanthroline Enhanced by Lanthanum Ions

Sun Zhenrong    Yang Xihua    Ding Liang'en    Qin Lijuan    Wang Zugeng  
(Department of Physics, East China Normal University, Laboratory for Quantum Optics,  
East China Normal University, National Education Commission, Shanghai 200062)  
(Received 19 March 1998; revised 5 May 1998)

**Abstract** The one-photon and two-photon excited UV fluorescence spectra of 1, 10-phenanthroline and [bis(1, 10-phenanthroline)lanthanum] nitrate are observed in the methanol solution. It is found that the UV fluorescence intensity of 1, 10-phenanthroline is obviously enhanced by virtue of its coordination with  $\text{La}^{3+}$ , and the effect of  $\text{La}^{3+}$  as the role of a bridge improves the coupling process between two 1, 10-phenanthrolines in a complex, which results in the movement of the UV fluorescence peaks to longer wavelength.

**Key words** UV fluorescence, two-photon, 1, 10-phenanthroline,  $\text{La}^{3+}$ .