

两种新型苝类衍生物的三光子吸收特性研究*

马文波^{1)†} 吴谊群^{1)‡} 韩俊鹤³⁾ 顾冬红¹⁾ 干福熹¹⁾

¹⁾中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

²⁾黑龙江大学功能材料实验室, 哈尔滨 150080)

³⁾河南大学物理系, 开封 475001)

(2004 年 9 月 20 日收到, 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

研究了两种新型苝类衍生物 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二吡唑-9H-苝(简记为 DCZF)和 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二(2-(4-甲氧基)苯-2,1-乙烯基)苝(简记为 BMOSF)在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的线性吸收和单光子荧光行为,并用脉冲宽度为 38 ps,重复频率为 10 Hz 的 1064 nm Nd:YAG 脉冲激光研究了两种化合物的三光子吸收性质.结果表明:两种新材料的最大线性吸收峰分别位于 330 和 380 nm,吸收区域覆盖了 270—420 nm 波段.两种化合物的荧光带位于蓝-紫区,中心波长为 369 和 442 nm,都具有较小的斯托克斯位移.化合物 DCZF 和 BMOSF 的三光子吸收系数分别为 $\gamma_{\text{DCZF}} = 6.78 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ 和 $\gamma_{\text{BMOSF}} = 5.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$.同时,两种新材料还表现出明显的三光子吸收光限幅效应,当入射光强分别为 8 和 6 GW/cm^2 时,非线性透过率分别达到 30% 和 45%.

关键词:苝类衍生物,三光子吸收,光限幅,非线性透过率

PACC:4270,4265

1. 引言

随着双光子吸收有机材料在三维存储和成像等领域中的巨大应用前景,研究并开发具有多光子吸收现象的有机材料成为学术界的一个研究热点^[1-3].特别是三光子吸收过程,由于可以使用波长更长的激发光源进行激发,提高了在吸收材料中的穿透力,实现了材料的更深层观察.另外,由于三光子过程与入射光强的三次方成正比而具有更高的空间调制性能,可以获得更高的图像对比度.因此,开拓基于三光子激发的技术应用越来越引起人们的广泛关注.早在 1995 年,He 等^[4]就注意到了噻吩类分子中的三光子吸收特性.2003 年,中国科学院化学研究所的王夺元等^[5]也在一组类似于苯乙烯基吡啶盐的分子中观察到了由三光子吸收引起的光限幅效应.但是,这类化合物中存在易受空气中氧气分子攻击的碳碳双键或三键而可能导致材料的稳定性下降^[6].理论研究表明^[7],对称电荷转移结构(例如

D- π -D 结构, D 为电子给体, π 为共轭中心环)有助于提高分子的高阶光学非线性,有关双光子吸收的研究已经证实了这一点^[8].苝类衍生物是一类具有高的热稳定性、光化学稳定性和容易极化的共轭体系^[9,10].若在苝环 2-,7-的位置上进行化学修饰形成 D- π -D 结构,可能会使材料分子稳定性提高的同时,提高分子的高阶光学非线性,增大多光子吸收截面.研究表明^[11-13]苝类衍生物具有良好的双光子吸收特性,但有关苝类衍生物更高阶的非线性吸收过程的研究报道甚少.因此,本文选择以苝环作为 π 中心环,分别以吡唑基和甲氧基作为电子给体以增加对称电荷转移的能力,合成了两种尚未见报道的 D- π -D 型苝类衍生物 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二吡唑-9H-苝(简记为 DCZF)和 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二(2-(4-甲氧基)苯-2,1-乙烯基)苝(简记为 BMOSF),采用 1064 nm,38 ps 的脉冲激光光源对两种新材料的线性及非线性光学特性进行了研究,以期具有优异多光子吸收特性、高稳定性新型有机高阶非线性光学材料的探索奠定基础.

* 上海市科学技术发展基金(批准号 012261068)和国家自然科学基金(批准号 60207005)资助的课题.

† E-mail: ma_wenbo@siom.ac.cn

2. 实 验

2.1. 材料的合成

茆类衍生物 DCZF 和 BMOSF 由本实验室合成^[14,15] 其化学结构如图 1 所示. 从图 1 可见, 在茆环的两侧分别对称地连有电子给体(D)卟啉基和甲氧基, 形成对称电荷转移 D- π -D 结构. 产物经红外光谱 (DCZF: 3050 cm^{-1} (CH_{Ar}), $2953, 2855\text{ cm}^{-1}$ (CH_{al}),

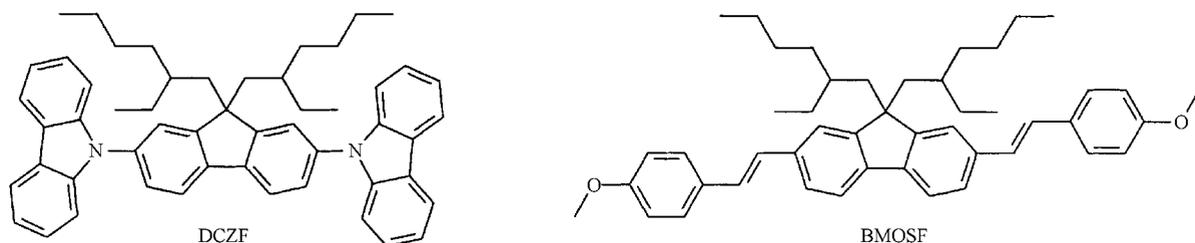


图 1 化合物 DCZF 和 BMOSF 的分子结构图

2.2. 线性吸收谱和单光子荧光光谱测量

两种化合物在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的线性吸收谱和单光子荧光光谱分别采用由美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 9 UV/VIS/NIR 型光谱仪和日本 Jasco 公司生产的 FP-6500 型荧光光谱仪进行测试, 溶液浓度均为 $1.5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$.

2.3. 光限幅性能测试

将浓度为 0.028 mol/L 的 DCZF 和 0.03 mol/L 的 BMOSF 的 DMF 溶液置于长度为 1 cm 的石英池中, 光源为调 Q Nd:YAG 脉冲激光系统, 输出波长为 1064 nm , 脉冲宽度为 38 ps , 重复频率为 10 Hz . 激光束通过一个分束镜分为两束, 弱的一束通过一个光电二极管 PD1 用于监测入射光的能量, 强的一束通过透镜 ($f = 25\text{ cm}$) 聚焦到样品池上作为激发光

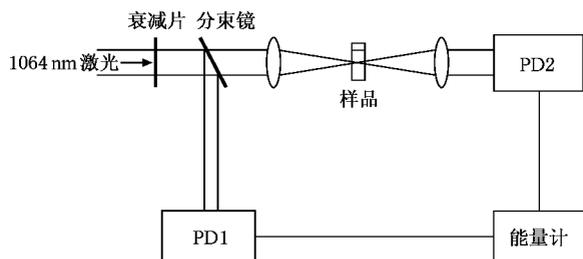


图 2 三光子吸收诱导光限幅效应实验装置示意图

1596 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$); BMOSF: $2955, 2854\text{ cm}^{-1}$ (CH_{al}), 1603 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1510 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 1249 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{as}}$), 1032 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{sy}}$)). 质谱 (DCZF: m/z : 720 (M, 100%); BMOSF: m/z : 654 (M, 100%)) 元素分析 (DCZF 理论值为 C 88.33%, H 7.78%, N 3.89%, 实验值为 C 88.17%, H 7.92%, N 3.91%; BMOSF 理论值为 C 86.24%, H 8.87%, 实验值为 C 86.18%, H 8.92%) 紫外-可见光谱以及荧光光谱证实后使用.

束透过样品后的出射光由另外一个光电二极管 PD2 收集. 两个光电二极管都连接到双探头能量计 (Molelectron EPM 2000 型) 上, 同时检测输入和输出光的能量. 输入光的能量可以通过连续旋转一个衰减片使入射能量由低到高变化, 由此可以得到不同入射能量下的透过能量, 实验装置如图 2 所示.

3. 结果及讨论

3.1. DCZF 和 BMOSF 的线性吸收谱和单光子荧光谱

DCZF 和 BMOSF 在 DMF 溶液中的线性吸收光谱见图 3, 样品池和溶剂 DMF 的影响均已扣除. 从图 3 可以看出, 两种材料在 420 nm 以上波段无线性吸收, 最大吸收峰分别位于 330 和 380 nm , 它们均由整个分子内大 π 共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收引起. 与 DCZF 相比, BMOSF 的最大吸收峰红移了 50 nm , 这是由于分子共轭长度的增加引起的. 两种化合物的吸收区域覆盖了 $270-420\text{ nm}$ 波段, 1064 nm 辐射的三光子能量正好位于这个区间内, 因此用 1064 nm 激光进行激发, 可能会出现三光子吸收现象. 两种化合物的单光子荧光光谱也同时在图 3 中给出. 从图 3 还可以看出, 两种化合物的荧光带都位于蓝-紫区, 中心波长位于 369 和 442 nm , 由于两种化合物都

是对称型结构,在被激发到激发态时偶极矩变化很小,因此都具有较小的斯托克斯位移.

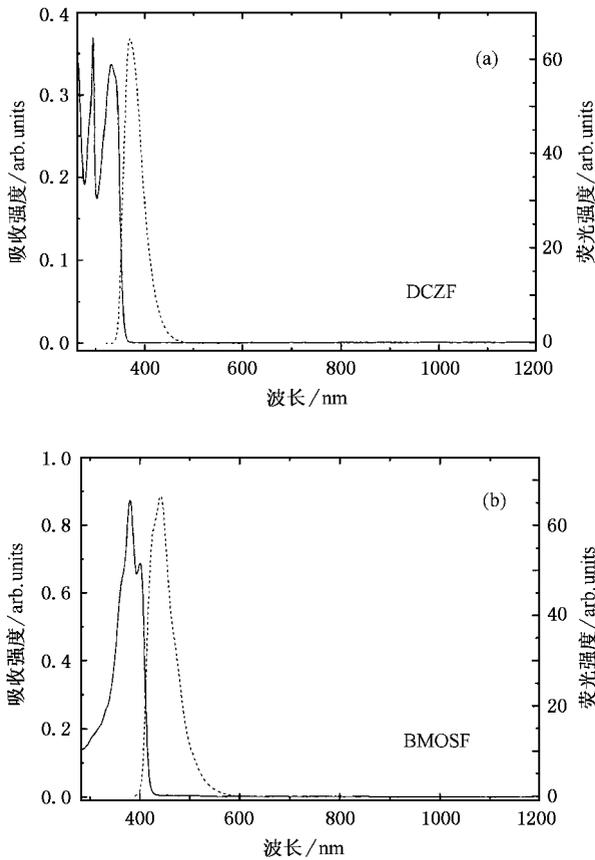


图3 化合物 DCZF (a) 和 BMOSF (b) 在 DMF 溶液中 (浓度为 1.5×10^{-5} mol/L) 的线性吸收谱 (实线) 和单光子荧光光谱 (虚线)

3.2. DCZF 和 BMOSF 的三光子吸收特性

用脉冲宽度为 38 ps, 重复频率为 10 Hz 的 Nd:YAC 脉冲激光所测量的 DCZF 和 BMOSF 的 DMF 溶液对 1064 nm 透过光强随入射光强改变的变化曲线如图 4 所示, 图中空心圆代表测量数据. 透过光强随入射光强的改变清楚地表明两种化合物具有明显的非线性光学特性.

根据三光子吸收的理论, 沿入射方向 (z 轴) 激发光束强度的改变可以表示为^[4]

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\gamma I^3(z). \quad (1)$$

这里 γ 为所给样品的三光子吸收系数. (1) 式的解可以表示为

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

这里, I_0 为入射光束的强度, z 为穿过样品的距离.

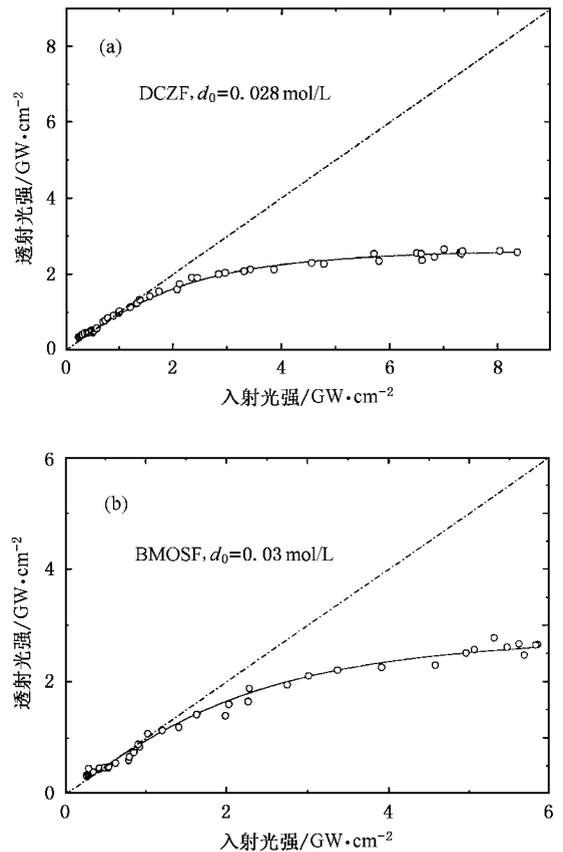


图4 在 1064 nm 激光激发下, 0.028 mol/L 的 DCZF (a) 和 0.03 mol/L 的 BMOSF (b) 的透射光强随入射光强的变化曲线. 空心圆为两种化合物溶液的测量数据, 实线为用最佳拟合参数 $\gamma_{\text{DCZF}} = 6.78 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ (a) 和 $\gamma_{\text{BMOSF}} = 5.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ (b) 得到的理论拟合曲线, 虚线为纯 DMF 溶液的测量数据

图 4 中的实线是根据 (2) 式得到的理论拟合曲线. 从图 4 中可以看出, 理论拟合曲线与实验测试结果 (空心圆) 非常符合, 这表明实验观测到的非线性光学性质由三光子吸收引起. 由此可计算出两种样品的三光子吸收系数分别为 $\gamma_{\text{DCZF}} = 6.78 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ 和 $\gamma_{\text{BMOSF}} = 5.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$.

我们知道, 对于一个给定溶液样品的 γ 值, 它与样品浓度 d_0 (单位为 mol/L) 的关系为

$$\gamma = \sigma_3 N_A d_0 \times 10^{-3}, \quad (3)$$

式中, σ_3 表示为分子的三光子吸收截面 (单位为 cm^6/W^2), N_A 为阿伏伽德罗常数. 另外, 分子的三光子吸收截面也可以表示为

$$\sigma'_3 = \sigma_3 (h\nu)^3, \quad (4)$$

式中, $h\nu$ 为入射光束的单个光子的能量, σ'_3 的单位为 $\text{cm}^6 \text{ s}^2$. 基于我们已经拟合出的 γ 值, 可以通过计算得到 DCZF 和 BMOSF 的三光子吸收截面 σ'_3 分别

为 1.4×10^{-76} 和 $1.14 \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \text{ s}^2$. 从以上数据可以看出, 在皮秒脉冲条件下, 两种化合物具有大的三光子吸收截面, 达到 $10^{-76} \text{ cm}^6 \text{ s}^2$ 数量级. 这个数值与王夺元等^[2]报道的类似于苯乙烯基吡啶盐分子具有相同的数量级, 并且明显高于 Naskrecki 等^[16]报道的有机分子的吸收截面. 由此说明这两种对称型 D- π -D 结构的茆类衍生物是一类新的具有大三光子吸收截面的有机材料.

根据双光子吸收理论, 共轭长度的增加有利于提高分子的双光子吸收截面, 从文献 [17] 中给出的数据我们看出在三光子吸收性质的研究中这一理论也基本适用. 但是, 通过对比 DCZF 和 BMOSF 的三光子吸收截面的数值发现, 共轭长度较短的 DCZF 比共轭长度较长的 BMOSF 的 σ_3' 值略大, 我们认为这是由于茆环两端引入基团的不同所致. 咪唑基团是一个比较特殊的基团, Kotlera 等^[18]研究发现双咪

唑取代有利于提高分子的双光子吸收系数及光热稳定性, 由此可以推测, 双咪唑基团的引入可能也会有利于提高分子的三光子吸收截面.

3.3. DCZF 和 BMOSF 的光限幅性能

两种化合物具有大的三光子吸收截面, 因此在 38 ps 的 1064 nm 激光的激发下, 具有明显的基于三光子吸收的光限幅效应. 图 5 给出了两种化合物的非线性透过率随入射光强的改变而变化的曲线, 图中的实线是根据 γ 值得到的拟合曲线. 由图 5 可以看出, 随着入射光强的增加, 透过率呈现出非线性的降低, 这表明两种材料具有明显的光限幅特性. 当入射光强分别为 8 和 6 GW/cm^2 时, DCZF 和 BMOSF 的非线性透过率达到 30% 和 45%. 实验结果表明, 茆类衍生物是一类在可见至近红外区域内可以通过多光子吸收机制实现良好光限幅性能的材料.

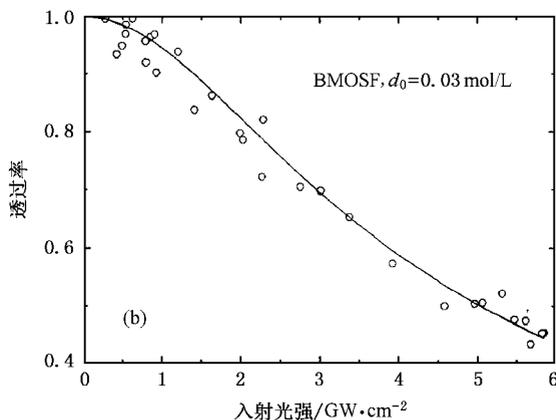
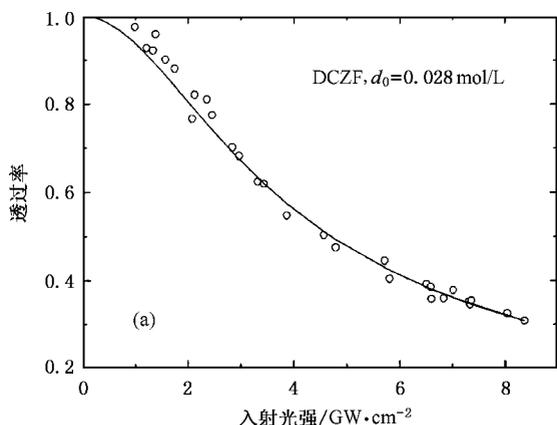


图 5 0.028 mol/L 的 DCZF (a) 和 0.03 mol/L 的 BMOSF (b) 在 DMF 溶液中基于三光子吸收的透过率随入射光强的变化曲线. 空心圆为两种化合物溶液的测量数据, 实线是根据(2)式得到的拟合曲线

4. 结 论

我们研究了两种新型茆类化合物 DCZF 和 BMOSF 在 DMF 溶液中的线性吸收和单光子荧光行为, 两种化合物的吸收区域覆盖了 270—420 nm 波段, 其荧光带都位于蓝-紫区. 在皮秒脉冲激光条件下, 两种化合物具有优异的三光子吸收特性. 根据三光子吸收的理论计算, 它们的三光子吸收系数分别为 $\gamma_{\text{DCZF}} = 6.78 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ 和 $\gamma_{\text{BMOSF}} = 5.92 \times$

$10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$, 相应的三光子吸收截面 σ_3' 分别为 1.4×10^{-76} 和 $1.14 \times 10^{-76} \text{ cm}^6 \text{ s}^2$. 同时还发现咪唑基团的引入有利于提高分子的三光子吸收截面. 两种化合物在 DMF 溶液中都具有大的光限幅响应, 当入射光强分别为 8 和 6 GW/cm^2 时, DCZF 和 BMOSF 的非线性透过率分别达到 30% 和 45%. 这表明对称型 D- π -D 结构的茆类衍生物是一类新的稳定性高、三光子吸收截面大、且具有良好光限幅性能的有机材料.

- [1] Tang Z L , Liang R S , Chang H S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1076 (in Chinese) [唐志列、梁瑞生、常鸿森 2000 物理学报 **49** 1076]
- [2] He G H , Zhang J X , Ye L H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1929 (in Chinese) [何国华、张俊祥、叶莉华等 2003 物理学报 **52** 1929]
- [3] Su Y , Wang C K , Wang Y H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2112 (in Chinese) [苏 燕、王传奎、王彦华等 2004 物理学报 **53** 2112]
- [4] He G S , Bhawalkar J D , Prasad P N 1995 *Opt. Lett.* **20** 1524
- [5] Wang D Y , Zhan C L , Chen Y *et al* 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 621
- [6] Sutherland D G J , Carlisle J A , Elliker P *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2046
- [7] Albota M , Beljonne D , Brédas J L *et al* 1998 *Science* **281** 1653
- [8] Mongin O , Porrès L , Moreaux L *et al* 2002 *Org. Lett.* **4** 719
- [9] Belfield K D , Bondar M V , Przhonska O V *et al* 2004 *J. Photochem. Photobio. A* **162** 489
- [10] Kim O K , Lee K S , Woo H Y *et al* 2000 *Chem. Mater.* **12** 284
- [11] Belfield K D , Hagan D J , Stryland E W V *et al* 1999 *Org. Lett.* **1** 1575
- [12] He G S , Swiatkiewicz J , Jiang Y *et al* 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 4805
- [13] Belfield K D , Morales A , Chapela V M *et al* 2002 *Polymer* **43** 104
- [14] Ma W B , Wu Y Q , Gu D H *et al* 2003 *Chinese Patent* 1546446 (in Chinese) [马文波、吴谊群、顾冬红等 2003 中国专利 1546446]
- [15] Ma W B , Wu Y Q , Gu D H *et al* 2004 *Chinese Patent* 1580037 (in Chinese) [马文波、吴谊群、顾冬红等 2004 中国专利 1580037]
- [16] Naskrecki R , Menard M , Meulen P *et al* 1998 *Opt. Commun.* **153** 32
- [17] Zhan C L , Li D H , Zhang D Q *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **353** 138
- [18] Kotlera Z , Segala J , Sigalov M *et al* 2000 *Syn. Met.* **115** 269

Three-photon absorption properties of two novel fluorene-based derivatives *

Ma Wen-Bo¹⁾ Wu Yi-Qun^{1,2)} Han Jun-He³⁾ Gu Dong-Hong¹⁾ Gan Fu-Xi¹⁾

¹⁾ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

²⁾ Laboratory of Functional Materials , Heilongjiang University , Harbin 150080 , China)

³⁾ Department of Physics , Henan University , Kaifeng 475001 , China)

(Received 20 September 2004 ; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

Two novel fluorene-based derivatives 9-(7-(9H-carbazol-9-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2-yl)-9H-carbazole (abbreviated as DCZF) and 2,7-bis(4-methoxystyryl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene (abbreviated as BMOSF) were synthesized and their linear absorption and one-photon fluorescence spectra were measured. We used a 38 ps, 1064 nm Nd:YAG pulsed laser operating at 10 Hz to investigate the three-photon absorption (3PA) properties of the two compounds. The results show that the linear absorption band of the two compounds is from 270—420 nm with absorption peaks at 330 and 380 nm. The fluorescence bands were located in the blue-violet region with the peak wavelengths of 369 and 442 nm, and small Stokes shifts were observed. Nonlinear absorption coefficients γ derived from 3PA fitting curves are 6.78 and $5.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2$, respectively. Large optical power limiting induced by 3PA has also been demonstrated for both dyes. When the incident irradiances reach 8 and 6 GW/cm^2 , the limiting nonlinear transmissions of DCZF and BMOSF can reach to 30% and 45%, respectively.

Keywords : fluorene-based derivatives , three-photon absorption , optical power limiting , nonlinear transmission

PACC : 4270 , 4265

* Project supported by the Science and Technology Development Foundation of Shanghai , China (Grant No. 012261068) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60207005).