

新型卟啉衍生物反饱和吸收研究*

张 冰¹⁾ 刘智波¹⁾ 陈树琪¹⁾ 周文远¹⁾ 臧维平¹⁾ 田建国^{1)†} 罗代兵²⁾ 朱志昂²⁾

1) 南开大学泰达应用物理学院弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室, 天津 300457)

2) 南开大学化学学院, 天津 300071)

(2006 年 10 月 9 日收到, 2006 年 12 月 15 日收到修改稿)

利用纳秒脉冲激光下的 z 扫描方法对两种新型卟啉衍生物在 450 nm—490 nm 范围内的反饱和吸收进行了研究. 通过与四苯基卟啉的比较发现, 在 Soret 和 Q 吸收带之间, 两种新型卟啉衍生物都具有大的反饱和吸收. 采用五能级模型对实验结果进行了分析, 比较了在不同波长范围内各个样品的优势. 实验结果表明, 在 450 nm—490 nm 范围内, 两种新型的卟啉衍生物有着比四苯基卟啉更好的光限制应用前景.

关键词: 反饱和吸收, z 扫描, 卟啉衍生物

PACC: 4265, 4265G

1. 引 言

具有大的光学非线性及超快响应的非线性光学材料是获得高效实用光开关、光限制器等光子器件的重要基础. 近些年来人们发现一些超分子材料具有反饱和吸收特性^[1,2], 特别是具有中心对称结构和共轭 π 电子机理的有机大分子, 如金属有机化合物, 它们在共振激发条件下(在线性吸收谱的峰值处)常表现为饱和吸收, 但在非共振激发条件下(在线性吸收谱的谷值处)往往表现为反饱和吸收. 反饱和吸收主要是由激发态能级的非线性吸收所引起的. 反饱和吸收可用于激光防护, 使眼睛或探测器免受短脉冲激光的损伤, 它还可以用作吸收型光开关或吸收型光双稳器件^[3].

当前, 对非线性材料特别是有机材料的激发态非线性研究的报道很多^[4-7]. 有机材料的基态及激发态吸收截面、能级寿命等光物理参数不同, 应用范围很广^[8-11]. 近年来, 卟啉衍生物由于具有很好的光限制特性而受到人们的关注. 卟啉存在两个明显的特征吸收峰, 分别为 400 nm 左右 Soret 吸收带和 500—650 nm 之间的 Q 吸收带. 目前关于卟啉及其衍生物光学非线性研究的报道中, 大部分是在单一波长 532 nm 处进行. 由于 532 nm 正处于基卟啉 Q 吸收带内, 线性吸收较大, 不易获得大的反饱和吸收

以及在光限制方面的应用. 而在 Soret 吸收带和 Q 吸收带之间的区域, 由于卟啉有着较小的线性吸收和相对较强的激发态吸收, 因此存在较强的反饱和吸收. 然而对于卟啉在两个吸收带之间区域的反饱和吸收报道还很少. 利用 z 扫描方法在 450 nm—490 nm 波长段我们对两种新型的卟啉衍生物和四苯基卟啉的反饱和吸收进行了研究, 通过五能级模型的拟合确定了它们激发态能级跃迁的各种参数. 通过与四苯基卟啉的对比发现, 两种卟啉衍生物有着更强的反饱和吸收性能.

2. 材料和实验

实验中的样品为新合成的两种卟啉衍生物: 尾式酪氨酸锌卟啉(LTPPZn)和四(邻烟酰胺基苯基)卟啉(TAPP)^[12]. 以及用来比较的四苯基卟啉(TPP). 图 1 给出了三种材料的线性吸收谱. 从谱图中可以看到 LTPPZn, TAPP 和 TPP 的 Soret 带分别在 430 nm, 410 nm 和 420 nm 附近, Q 带分别在 550 nm, 540 nm 以及 530 nm 附近, 它们吸收峰的位置相近, 而最主要的是它们在 450 nm—490 nm 范围内都正处于吸收谷, 便于我们进行非线性反饱和吸收的研究和比较.

实验中我们用调 Q 倍频 Nd:YAG 纳秒激光器(Continuum 公司)作为抽运光源, 输出光为波长 355

* 国家自然科学基金(批准号:10574075), 重大基础研究前期研究专项基金(批准号:2004CCA04400), 长江学者和创新团队发展计划, 天津市自然科学基金(批准号:043601211)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jjtian@nankai.edu.cn

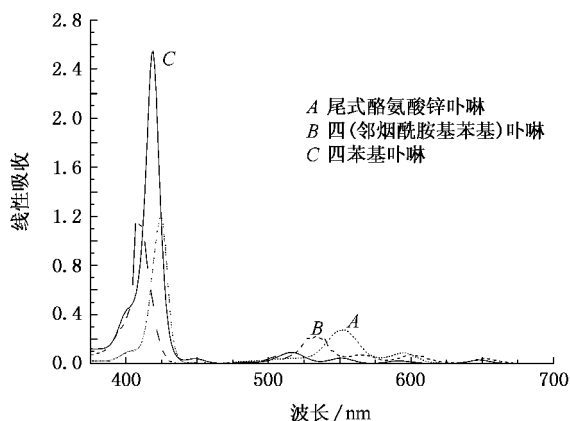


图 1 三种样品的线性吸收谱

nm、脉冲宽度 5 ns、重复频率 10 Hz 的高斯光束。用 OPC continuum 公司,可调范围 350 nm—1700 nm)来改变入射光的波长,波长变化范围由 450 nm 到 490 nm 输出能量分别为 3.4 μJ (450 nm)和 2.3 μJ (460 nm—490 nm)。开孔 z 扫描实验的光路图如文献 [13] 中所示,入射光通过分束器分成两束,其中一束作为参考光由光电二极管 D_1 探测,另一束经过焦距为 170mm 的透镜聚焦在样品上,光束的束腰半径经透镜位置调整后皆为 23 μm 。样品沿 z 方向移动,样品后方用另一个透镜把透射光全部收集到探头 D_2 (Moletron J3S-10)中用来测量透射的光强。为了减少激光脉冲能量起伏的影响,我们通过使用 Boxcar 来使每一个测量点结果为入射能量波动低于 5% 的 50 个激光脉冲的测量结果的平均值。它们在实验中分别被盛放在 1 mm 厚的样品池中,浓度都是 2×10^{-4} mol/L。我们在 450 nm 460 nm 470 nm 480 nm, 490 nm 五个波长范围对这三种样品进行了激发态的反饱和和吸收测量。

3. 理 论

有机材料的反饱和和吸收过程可以用五能级系统模型(图 2)来解释。在入射光作用下,分子吸收光子跃迁到单重态第一激发能级 S_1 上,并迅速弛豫到单重态第一激发态最低能级,处于单重态第一激发态最低能级的分子可以经能级间跃迁到三重态 T_1 。在 S_1 和 T_1 的分子可以再吸收光子激发到 S_2 和 T_2 ,然后以极快的速度返回 S_1 和 T_1 。分子在 T_1 能级上有较长的寿命,可以通过无辐射跃迁返回基态。样品的激发态 T_1 的吸收截面大于基态 S_0 的吸收截面,产

生了反饱和和吸收现象,即随着入射激光功率的增加,介质对激光的吸收增强,其非线性透射率下降。

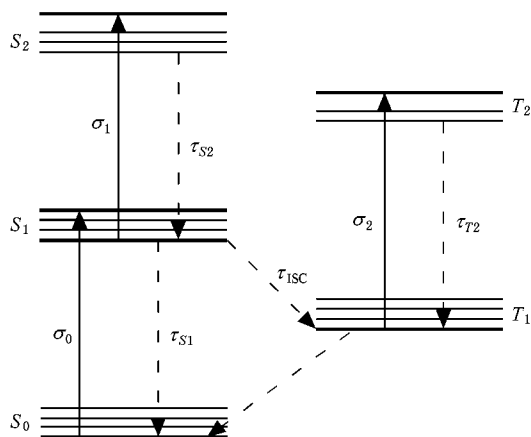


图 2 五能级系统模型图

五能级系统的微分方程组如下:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -\sigma_0 N_0 \frac{I}{\hbar\omega} + \frac{N_{S1}}{\tau_{S1}} + \frac{N_{T1}}{\tau_{T1}}, \\ \frac{dN_{S1}}{dt} &= \sigma_0 N_0 \frac{I}{\hbar\omega} - \sigma_1 N_{S1} \frac{I}{\hbar\omega} - \frac{N_{S1}}{\tau_{S1}} + \frac{N_{S2}}{\tau_{S2}} - \frac{N_{S1}}{\tau_{ISC}}, \\ \frac{dN_{S2}}{dt} &= \sigma_1 N_{S1} \frac{I}{\hbar\omega} - \frac{N_{S2}}{\tau_{S2}}, \\ \frac{dN_{T1}}{dt} &= -\sigma_2 N_{T1} \frac{I}{\hbar\omega} + \frac{N_{S1}}{\tau_{ISC}} + \frac{N_{T2}}{\tau_{T2}} - \frac{N_{T1}}{\tau_{T1}}, \\ \frac{dN_{T2}}{dt} &= \sigma_2 N_{T1} \frac{I}{\hbar\omega} - \frac{N_{T2}}{\tau_{T2}}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 N 为各个能级的粒子数密度, σ_0 , σ_1 , σ_2 分别为基态、单重激发态和三重激发态的吸收截面。 I 为入射光强, τ_{S1} , τ_{S2} , τ_{ISC} 分别为单重激发态、三重激发态寿命和系间窜跃时间常数。由于 S_1 到 S_2 , T_1 到 T_2 的能级跃迁时间远小于输入脉冲宽度,基本上不考虑, S_2 , T_2 粒子数密度可看作零。

光强随着样品传播距离的变化如下式:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I = -(\sigma_0 N_0 + \sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2) I, \quad (2)$$

其中

$$I(z, r, t) = I_0 \frac{\omega_0}{\omega^2(z)} \exp\left(-\frac{t^2}{t_p^2}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (3)$$

束腰半径 $\omega(z) = \omega_0(1 + z^2/z_0^2)^{1/2}$, 光束瑞利半径 $z_0 = k\omega_0^2/2$, t_p 是脉冲宽度。我们利用四阶 Runge-Kutta 方法解方程(1)–(3), 拟和求得三种样品的吸收截面和能级间弛豫时间。

4. 结果与分析

图 3 至图 5 分别是 TPP, LTPPZn 和 TAPP 在 450 nm—490 nm 范围内的实验结果及用五能级系统理论拟合出的曲线. 图中的空心圈为实验数据, 实线为理论拟合曲线. z 扫描曲线横坐标为归一化距离, 纵坐标为归一化透过率. 每个图的右下方分别是三种

样品的化学结构图. 不同波长下的三种样品的基态吸收截面可以通过 $\sigma_0 = \alpha/N$ 求得, 其中 α 是线性吸收系数, N 是每 cm^3 的粒子数密度. 对于卟啉类化合物, 在纳秒脉冲作用情况下, 由于处在单重激发的粒子有充分的时间跃迁到三重态, 最终粒子数大部分累积在三重态上, 所以单重激发态吸收截面 σ_1 对拟合结果的影响很小.

参考样品 TPP 的实验结果和拟合曲线如图 3 所

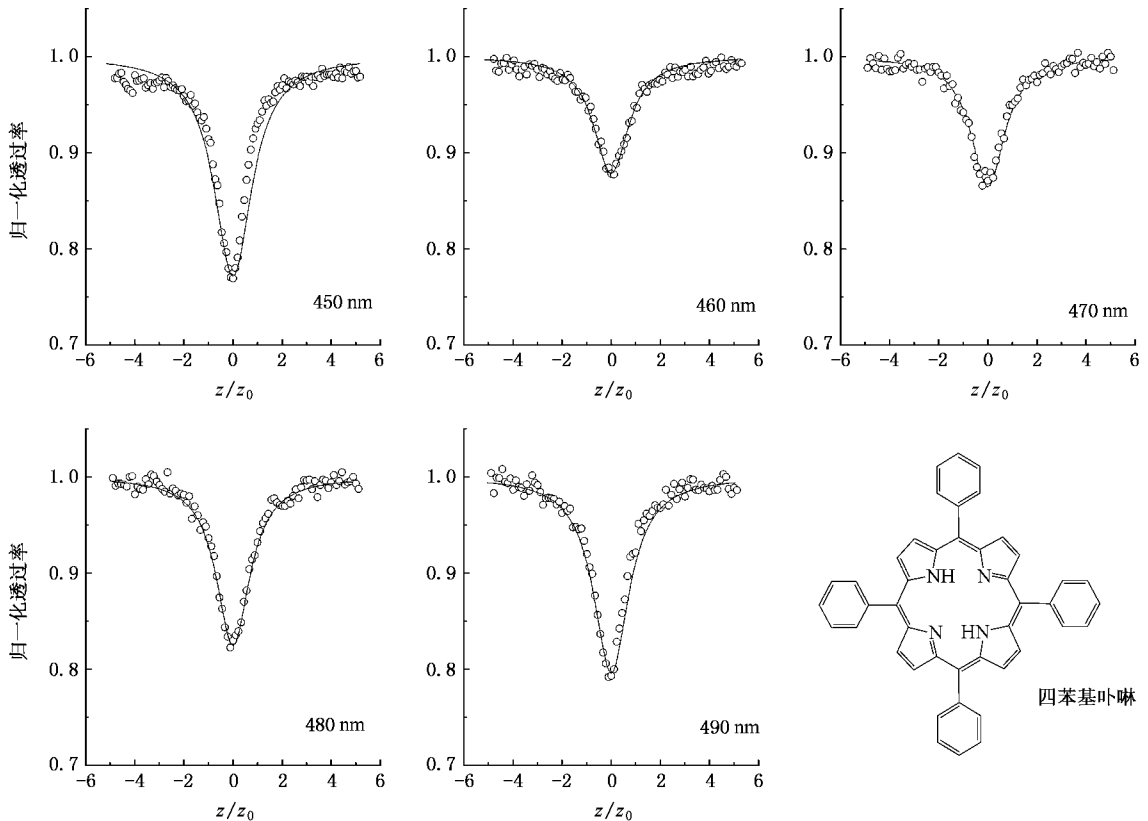


图 3 四苯基卟啉在 450 nm—490 nm 的 z 扫描数据和拟和结果

示, 其系间窜跃时间常数 τ_{ISC} 为 0.5 ns, 单重态能级寿命 τ_{S1} 为 0.1 ns, 基态吸收截面 σ_0 和三重态吸收截面 σ_2 分别如表 1 中所示. 我们可以看出 TPP 样品的三重态吸收截面在本文被研究的波长段内比较稳定, 适合于样品的比较.

新样品 LTPPZn 的实验结果和拟合曲线如图 4 所示, 系间窜跃时间常数 τ_{ISC} 为 0.65 ns, 单重态能级寿命 τ_{S1} 为 0.7 ns, 基态吸收截面 σ_0 和三重态吸收截面 σ_2 分别如表 1 中所示. 我们可以看出, LTPPZn 在各个波长段的三重态吸收截面都小于 TPP, 但相对于 TPP 有着更长的单重态能级寿命, 这使它被激发的电子有更长的时间停留着在单重态从而有更大

的概率弛豫到三重态. 尤其在波长 450 nm 处由于 LTPP 有着与 TPP 相差不多的三重态吸收截面 σ_2 , 而表现出比较强的反饱和吸收现象.

新样品 TAPP 的实验结果和拟合曲线如图 5 所示, 系间窜跃时间常数 τ_{ISC} 为 0.8 ns, 单重态能级寿命 τ_{S1} 为 0.05 ns, 基态吸收截面 σ_0 和三重态吸收截面 σ_2 同样如表 1 所示. 相对于 TPP, TAPP 在绝大部分波长段的三重态吸收截面都比较大, 显示出更强的反饱和吸收, 但由于系间窜跃时间常数 τ_{ISC} 慢于 TPP 的 0.5 ns, 单重态寿命 τ_{S1} 小于 TPP 的 0.1 ns 而造成了更多地粒子返回基态, 所以跃迁到三重激发态上的粒子数更少一些. 对比两种样品的透过率曲

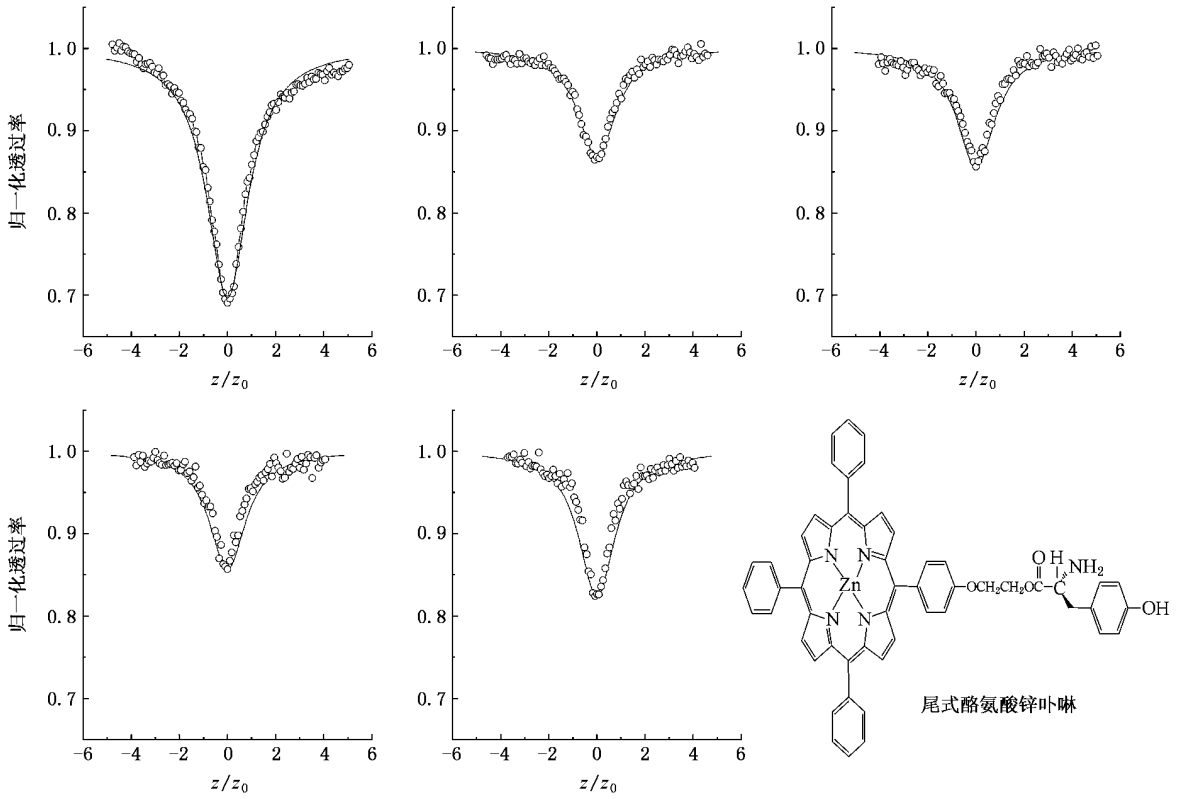


图 4 尾式酪氨酸锌卟啉在 450 nm—490 nm 的 z 扫描数据和拟和结果

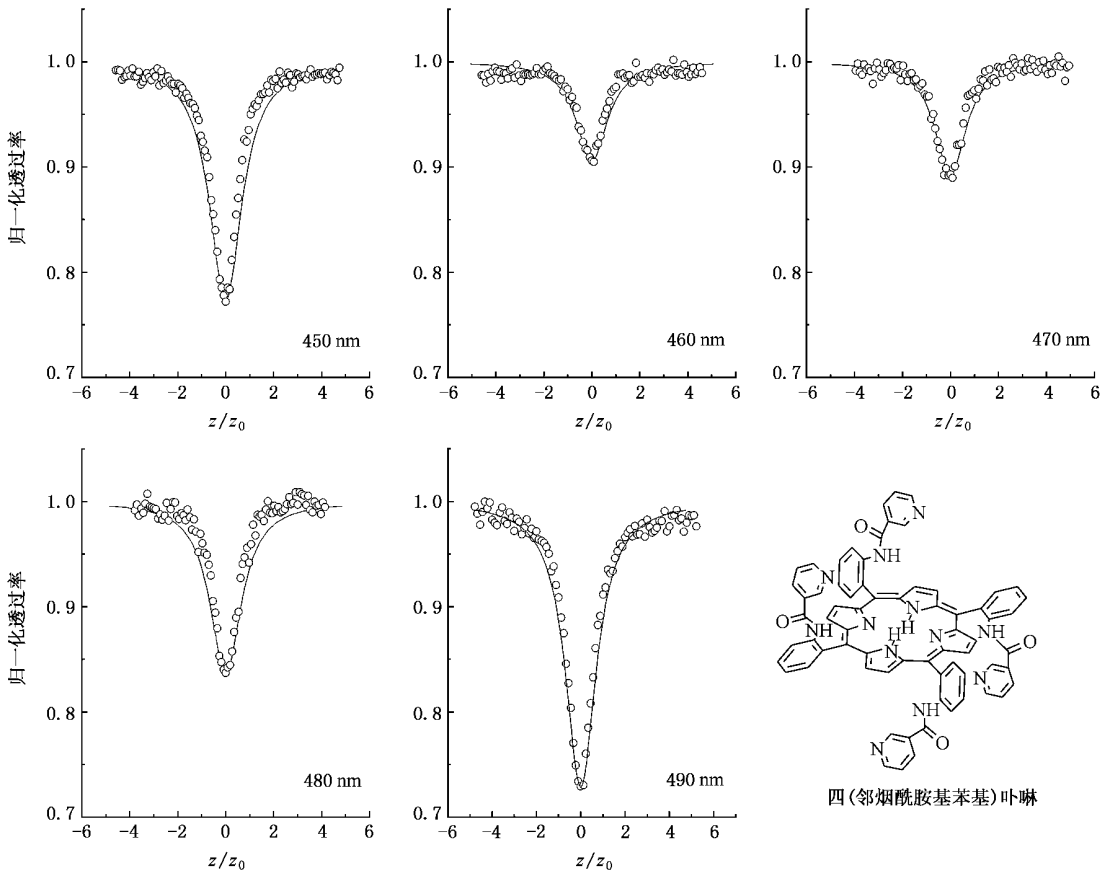


图 5 四(邻烟酰胺基苯基)卟啉在 450 nm—490 nm 的 z 扫描数据和拟和结果

线我们可以看出,正是由于这种原因,同波长情况下,TAPP的反饱和吸收小于TPP.只有在490 nm处,

由于TAPP拥有相对更大的三重态吸收截面才导致强于TPP的反饱和吸收现象出现.

表1 三种样品的基态和三重激发态吸收截面 σ_0 , σ_{T1} 值

吸收截面	基态吸收截面 $\sigma_0/10^{18} \text{ cm}^2$			三重态吸收截面 $\sigma_{T1}/10^{17} \text{ cm}^2$		
	四苯基卟啉	尾式酪氨酸锌卟啉	四(邻烟酰胺基苯基)卟啉	四苯基卟啉	尾式酪氨酸锌卟啉	四(邻烟酰胺基苯基)卟啉
450 nm	6.7	5.4	6.7	13.5	10.5	32.0
460 nm	6.9	6.9	7.1	8.1	4.3	5.0
470 nm	6.8	5.4	7.3	9.0	4.4	16.5
480 nm	6.1	7.1	7.3	12.8	4.5	26.0
490 nm	6.0	6.8	7.0	15.5	5.8	53.0

综合图3到图5,可以看到,在450 nm处LTPPZn的反饱和吸收明显强于样品TAPP和TPP,这是由于在三重态吸收截面相差不大的情况下,系间窜跃时间常数 τ_{ISC} 和单重激发态寿命 τ_{S1} 起了作用.相对快的 τ_{ISC} 和相对长的 τ_{S1} 增加了粒子跃迁到三重态的概率,反映出强烈的反饱和吸收.但随着波长的增加,LTPPZn在其他波长段相对小的三重态吸收截面减弱了它的反饱和吸收程度.而TAPP却由于具有大的三重态吸收截面在长波段显示出很好的反饱和吸收,在490 nm处可看到TAPP的吸收高于TPP,也同样远高于LTPPZn.

从以上的分析不难看出,决定材料反饱和吸收效应的不仅是三重态吸收截面的大小,同时也取决

于单重态能级寿命和系间窜跃时间常数.我们研究了拥有相对参考样品TPP来讲更大的三重态吸收截面的样品TAPP,也研究了单重态寿命更长的样品LTPPZn,它们都对反饱和吸收特性有很大的影响.

5. 结 论

综上所述,我们在450 nm—490 nm波长范围内用z扫描方式测量了两种新型卟啉衍生物的反饱和吸收曲线,理论拟合出相应的能级间弛豫时间和三重激发态吸收截面的数值.同四苯基卟啉一样,这两种新材料在450 nm—490 nm波长范围都有较强的反饱和吸收.

- [1] McLean D G, Sutherland R L, Brand M C, Brandelik D M, Fleitz P A, Pottenger T. 1999 *Opt. Lett.* **11** 858
- [2] Li C F, Zhang L, Yang M, Wang H, Wang Y X 1994 *Phys. Rev. A* **49** 1149
- [3] Tutt L W, Boggess T F 1993 *Prog. Quantum Electron.* **17** 299
- [4] Yu S R, Zhao Y Y, Li L Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 859 (in Chinese) [于世瑞、赵有源、李潞瑛 2003 物理学报 **52** 859]
- [5] Mekerns M M, Sun W F, Lawson C M, Gray G M 2005 *J. Opt. Soc. Am. B* **22** 852
- [6] Dini A, Hanack M, Meneghetti M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12691
- [7] Byeon L C, McKerns M M, Sun W F, Nordlund T M, Lawson C M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5174

- [8] Kiran P P, Reddy D R, Maiya B G, Dharmadhikari A K, Kumar G R, Desai N R 2002 *Applied Optics* **41** 7631
- [9] Martin R B, Li H P, Gu L R, Kumar S, Sanders C M, Sun Y P 2005 *Opt. Mater* **27** 1340
- [10] Nage K M, Rao S V, Rao D N 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 2470
- [11] Tong R, Wu H X, Li B, Zhu R Y, You G J, Qian S X, Lin Y H, Cai R F 2005 *Physica B* **366** 192
- [12] Luo D B, Liu M, Wang S J, Yuan W J, Zhang Y H, Zhu Z A, Liu Z B, Tian J G 2006 *Journal of Inorganic Chemistry* **22** 469 (in Chinese) [罗代兵、刘美、王树军、阮文娟、章应辉、朱志昂、刘智波、田建国 2006 无机化学学报 **22** 469]
- [13] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T, Hagan D J, Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron* **26** 760

Reverse saturable absorption of porphyrin-like complexes *

Zhang Bing¹⁾ Liu Zhi-Bo¹⁾ Chen Shu-Qi¹⁾ Zhou Wen-Yuan¹⁾ Zang Wei-Ping¹⁾
Tian Jian-Guo^{1)†} Luo Dai-Bing²⁾ Zhu Zhi-Ang²⁾

1) *Key Laboratory of Advanced Technique and Fabrication for Weak - Light Nonlinear Photonics Materials ,
Ministry of Education and TEDA Applied Physical School , Nankai University , Tianjin 300457 , China)*

2) *College of Chemistry , Nankai University , Tianjin 300071 , China)*

(Received 9 October 2006 ; revised manuscript received 15 December 2006)

Abstract

We report here the experimental observations on the nature of the reverse saturable absorption over the visible region (450—470 nm) for two novel porphyrin - like complexes and tetraphenylporphyrin using open aperture *z*-scan. They all exist large reverse saturable absorption between the Soret and Q bands. A theoretical study has been carried out using 5-level models. The two novel samples have better optical limiting than tetraphenylporphyrin.

Keywords : reverse saturable absorption , *z*-scan , porphyrin

PACC : 4265 , 4265G

* Project supported by the Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574075) , the Preparatory Project of the National Key Fundamental Research Program (Grant No. 2004CCA04400) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University , the Natural Science Foundation of Tianjin (Grant No. 043601211).

† E-mail : jjtian@nankai.edu.cn