

# 卟啉铜接枝 SiO<sub>2</sub> 有机-无机复合材料及强的非线性折射率\*

张晓荷<sup>1)</sup> 王冬杰<sup>2)</sup> 夏海平<sup>1)†</sup>

1)(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

2)(宁波大学材料化学与工程学院, 宁波 315211)

(2010年3月24日收到; 2010年5月4日收到修改稿)

通过卟啉配合物 Meso-四(4-羧基苯基)卟啉铜(简称 Cu(II)-TCPP)中的羧基与  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, KH550)中的氨基的相互化学作用, 成功地把卟啉配合物接枝到 KH550 中, 随着 KH550 中乙氧基的水解与聚合反应的进行, 卟啉铜连接到固体介质中, 从而大幅度提高了卟啉在无机固体介质中的掺杂浓度. 将反应产物与  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, KH560)相杂化, 形成物化性能良好、连接卟啉的有机-无机复合材料. 用红外光谱表征了 Cu(II)-TCPP 与 KH550 的化学反应产物, 用紫外-可见吸收光谱研究 Cu(II)-TCPP 的分子状态. 应用 Z 扫描技术研究不同 Cu(II)-TCPP 掺杂浓度的复合材料的非线性光学性质, 其三介非线性折射率  $n_2$  达  $-1.1161 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ .

**关键词:** 非线性折射率, 有机-无机复合材料, 接枝, Meso-四(4-羧基苯基)卟啉铜

**PACS:** 42.65.-k, 81.05.Lg, 42.70.-a

## 1. 引言

卟啉是卟吩外环带有取代基的同系物和衍生物的总称, 当其氮原子上两个质子被金属取代即为金属卟啉. 卟啉被广泛应用于生物化学、分析化学、催化化学、药物化学、石油化学等众多领域<sup>[1]</sup>. 自从 1985 年爱尔兰 Trinity 大学的 Blau 等<sup>[2]</sup>首次报道了卟啉化合物的光限幅性能, 各国学者相继开展了卟啉的非线性光学效应研究<sup>[3-6]</sup>. 由于卟啉是具有 18 电子大  $\pi$  体系的平面型分子, 其骨架结构特征和可通过选择中心离子、轴向配体和在外环上引入功能性取代基等方法对其分子进行可修饰, 这种特征使它们具有特殊的物理、化学性质, 特别是非线性光学效应. 因此使该类材料成为非线性光学领域研究的热点, 在光电子技术和集成光学领域有着潜在应用价值.

目前卟啉及其衍生物的应用材料形态, 主要有

粉末态、溶解于有机溶剂中的液体、沉积于基板上的聚合态、掺杂于高聚合物中固态等. 制备出均匀、透明、具有一定卟啉掺杂浓度的有机-无机复合固体材料是开展其在光学、电学应用的重要方面, 从而实现该类材料的器件化、全固化以及拓宽其在光电领域新的应用<sup>[7,8]</sup>. 溶胶-凝胶技术是一种结合有机功能分子与无机基质的有效工艺手段. 但是很多研究发现, 应用该技术, 把卟啉掺杂于无机凝胶中时, 由于凝胶结构的收缩和溶剂的挥发极易导致其聚合, 从而产生严重的浓度猝灭效应. 如何提高卟啉分子在无机基质中的掺杂浓度, 使它们以单分子形式均匀分散于基质中而不聚合, 从而获得具有强光电效应、集卟啉与无机介质性能于一体的复合材料, 对于卟啉的性能与拓宽其应用研究起到极其重要的作用, 也是该研究领域的难点.

我们曾经成功地将酞菁类分子通过中心金属离子与外侧二种方法嫁接到有机-无机复合材料中<sup>[9,10]</sup>, 较好地解决了有机功能分子溶解性以及复

\* 国家自然科学基金(批准号: 60777030, 50972061)、浙江省杰出青年科学基金(批准号: R4100364)、宁波市自然科学基金(批准号: 2009A61007, 2010A610185)和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

合材料的可机械加工性等问题. 本文选用含有羧基的 Meso-四(4-羧基苯基)卟啉铜与含有氨基的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷, 在合适的条件下进行有机合成反应, 把卟啉连接到有机硅上, 随着其水解与聚合反应的进行而均匀结合到固体材料中, 获得具有较高掺杂浓度的复合材料. 同时应用 Z-扫描技术研究复合材料的非线性光学折射率.

## 2. 实 验

Meso-四(4-羧基苯基)卟啉铜(简称为 Cu(II)-TCPP)(非水溶性)购置于百灵威公司, 化学试剂 KH550, KH560 及乙醇均为分析纯. 首先把 Cu(II)-TCPP 与 KH550 加入到装有冷凝装置的化学反应瓶中, 在回流装置的空气接口通入氮气, 以防止 KH550 醇盐吸湿而发生水解和聚合反应, 混合物在 180 °C 下加热搅拌 24 h, 进行缓慢有机化学合成反应, 获得透明深棕红色液体. 以该反应物为原料, 把其与 KH560 相复合, 制备了 Cu(II)-TCPP-KH550/KH560 复合有机-无机固体材料(KH550 与 KH560 的摩尔比为 1/5). 其工艺合成过程如流程图 1 所示. 获得的溶胶放置于玻璃表面皿内, 在室温下陈化约 40 天. 最终合成的凝胶块表面光滑成深红色, 样品直接用于光学性质的测试.

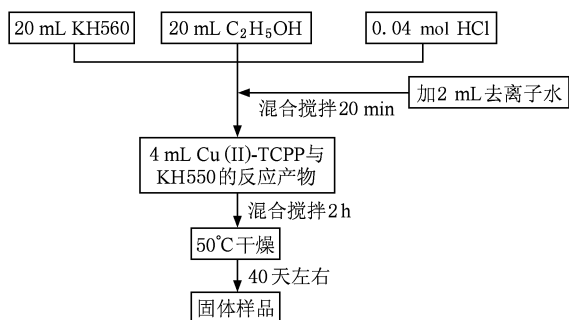


图 1 制备含 Cu(II)-TCPP 凝胶样品的流程图

采用 Perkin-Elmer-Lambda 950 UV/VIS 型吸收光谱仪, 测量范围为 300—2200 nm, 对制备的不同卟啉铜掺杂浓度的凝胶样品进行紫外/可见吸收光谱测试.

采用 FTIR-8400 型红外光谱仪, 测量范围为 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ , 对 Cu(II)-TCPP 与 KH550 的反应产物进行了傅里叶红外吸收光谱测定.

非线性折射率用 Z 扫描法测得, 采用的激发光为 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器(抽运源为 10 W 的

532 nm  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  激光器), 脉冲宽度为 200 fs, 重复频率为 76 MHz, 波长调谐范围为 700—1010 nm, 功率稳定度  $\leq \pm 3\%$ , 详细的实验过程见文献[11].

根据 Z 扫描实验原理, 非线性折射率  $n_2$  (esu) 可以由以下公式计算<sup>[12—14]</sup>:

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0/40\pi) \cdot \gamma, \quad (1)$$

其中  $c$  为真空中的光速 ( $c = 3.0 \times 10^8$  m/s), 非线性折射率  $\gamma$  ( $\text{m}^2/\text{W}$ ) 可以由以下公式计算:

$$\gamma(\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}) = 1.232\lambda\tau\omega_0^2\Delta T_{\text{pv}}/(1-S)^{0.25}L_{\text{eff}}E, \quad (2)$$

其中  $\lambda$  为入射波波长,  $\tau$  为激光脉宽,  $\omega_0$  为入射激光在透过双凸透镜的束腰半径,  $\Delta T_{\text{pv}}$  为 Z 扫描透过峰谷的变化值,  $S$  为光阑小孔的透射率 ( $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$ ),  $r_a$  为小孔半径,  $\omega_a$  为小孔处光斑半径,  $L_{\text{eff}}$  为样品有效长度 ( $L = [1 - \exp(-\alpha/L)]/\alpha$ ),  $L$  为样品的厚度,  $\alpha$  为样品的线性吸收系数 ( $\alpha = 2.303A/L$ ,  $A$  为入射波长处光吸收值),  $E$  为单脉冲能量.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Cu(II)-TCPP 与 KH550 化学作用

通常有机酸与有机碱在合适的条件下能发生有机合成反应. KH550 是含有氨基的物质,  $-\text{NH}_2$  基团与 Cu(II)-TCPP 中的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 在适当的条件下发生有机反应.

为了表征反应的进行, 对产物进行了傅里叶红外吸收光谱测定. 图 2 为 Cu(II)-TCPP, KH550 和 Cu(II)-TCPP 与 KH550 反应产物的红外光谱对比图. 图 2 中曲线  $a$  表示 Cu(II)-TCPP, 曲线  $b$  为 KH550, 曲线  $c$  为反应产物. 图 2 中 1500—1200  $\text{cm}^{-1}$  和 2800—3000  $\text{cm}^{-1}$  之间的吸收带与  $-\text{CH}_2$ , C—H 基团和  $\text{H}_2\text{O}$  有关. 750, 1025, 1060, 1190, 1300, 1450, 1480  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰为 Cu(II)-TCPP 大环骨架的特征吸收带, 1600, 1575, 1480, 1450  $\text{cm}^{-1}$  的红外吸收为大环外苯环的骨架振动, 3429  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰为 Cu(II)-TCPP 羧基引起<sup>[15]</sup>. 曲线  $a$  中 1687  $\text{cm}^{-1}$  峰是由 Cu(II)-TCPP 羧基上的 C=O 基团引起, 曲线  $b$  中 1578  $\text{cm}^{-1}$  峰与 KH550 中的  $-\text{NH}_2$  基团有关. 经过 180 °C 热回流之后, 在图 2 的曲线  $c$  中可观察到 1640  $\text{cm}^{-1}$  出现了新的红外吸收峰, 此峰由生成的亚氨基 ( $-\text{NH}-$ ) 造成, 说明 KH550 与

Cu(II)-TCPP 发生了化学作用. 另外还可以发现, 经过回流后, KH550 中(图 2 中的 *b* 曲线)  $1578\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{-NH}_2$  吸收峰位移到  $1572\text{ cm}^{-1}$  (曲线 *c*), 这是由于  $\text{-NH}_3^+$  基团的生成所致.

根据上述实验基础, 我们把 Cu(II)-TCPP 与 KH550 经过回流后发生化学反应的机理过程描述为图 3.

随着反应产物本身的水解与聚合反应的进行, Cu(II)-TCPP 连接到  $\text{SiO}_2$  凝胶网络中. 反应产物可与其他有机硅相复合, 合成具有所需特种性能的复合材料. 本实验中, Cu(II)-TCPP-KH550 与 KH560 相复合(KH550 与 KH560 的摩尔比为 1/5), 制得可机械加工的有机-无机复合材料.

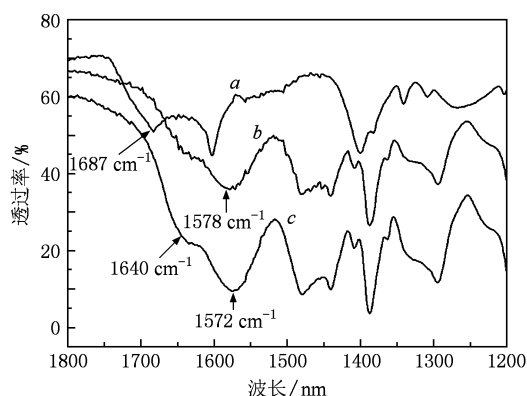


图 2 Cu(II)-TCPP 曲线 *a*, KH550 曲线 *b* 和 Cu(II)-TCPP 与 KH550 反应产物曲线 *c* 的红外光谱对比图

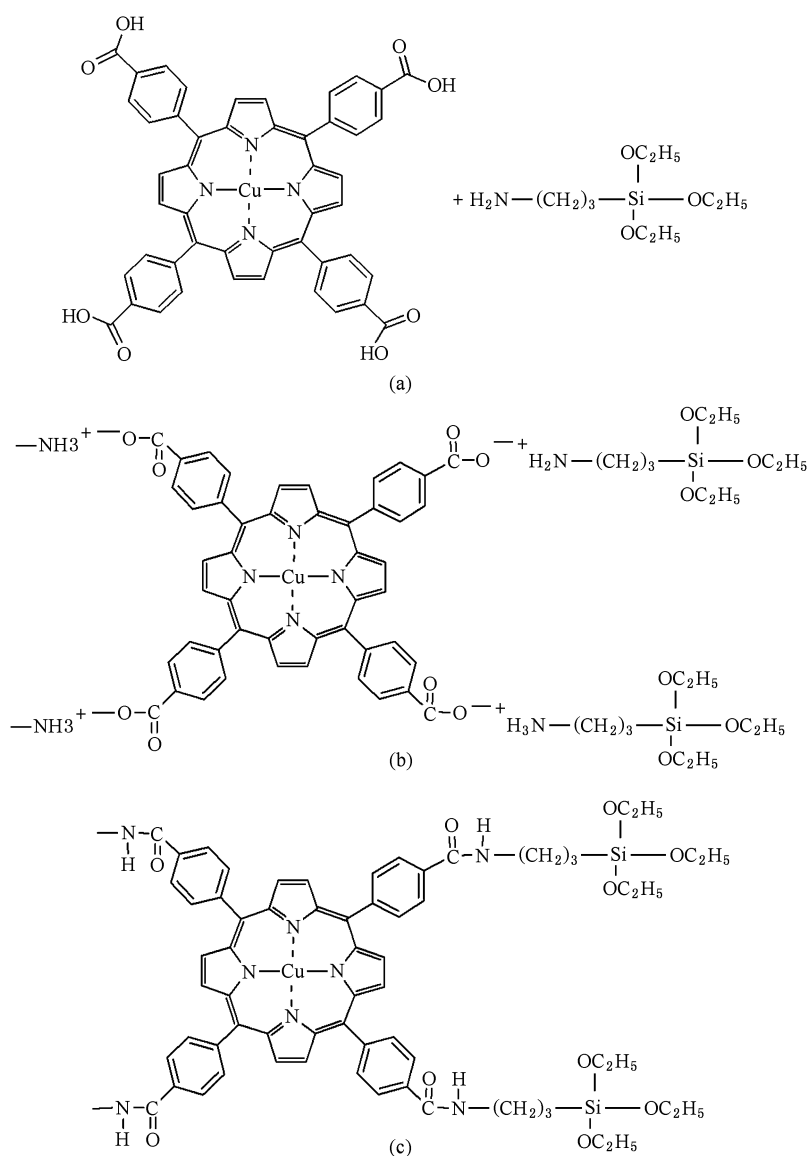


图 3 Cu(II)-TCPP 与 KH550 反应机理图

### 3.2. 紫外可见吸收光谱

为了比较卟啉铜处于凝胶介质微孔中的掺杂性能与分子状态,我们选用水溶性的 Meso-四-(4-磺酸苯基)卟啉铜(简称为 Cu(II)-TPPS)为原料,将其分别掺杂到 SiO<sub>2</sub>(从正硅酸乙脂引入)与 30TiO<sub>2</sub>/70SiO<sub>2</sub>(从正硅酸乙脂与钛酸丁脂引入)固体介质中.

金属卟啉化合物在紫外-可见光区有两个特征吸收带,即 B(Soret)带和 Q 带,前者位于 450—350 nm;后者位于可见光区 650—500 nm. 这是卟啉环共轭体系的  $\pi-\pi^*$  跃迁产生的. B 带归属为  $b_{1u}(\pi) \rightarrow b_{2g}(\pi^*)$  或  $b_{3g}(\pi^*)$  跃迁, Q 带可归属为  $a_u(\pi) \rightarrow b_{2g}(\pi^*)$  或  $b_{3g}(\pi^*)$  跃迁. 实验中,基质在近紫外区域可见光区基本没有吸收,故对金属卟啉配合物的研究没有较大的影响.

卟啉物质分散于介质中主要以单体、二聚体和多聚体等分子方式. 从其吸收光谱可以确定卟啉物质的分子状态. 图 4(a), (b) 分别为传统溶胶-凝胶法制备含 Cu(II)-TPPS(水溶性)凝胶样品(30TiO<sub>2</sub>/70SiO<sub>2</sub>)与接枝法制备含 Cu(II)-TCPP 凝胶样品(KH550/KH560, 1/5)的吸收光谱. 图 4(a) 中曲线 a, b, c, d 分别代表掺杂浓度为 1.04, 1.39, 1.85, 3.76  $\times 10^{-5}$  mol/L 样品的吸收光谱. 图 4(b) 中曲线 a, b, c 分别代表掺杂浓度为 8.35  $\times 10^{-5}$ , 1.13  $\times 10^{-4}$ , 7.01  $\times 10^{-4}$  mol/L 样品的吸收光谱.

从图 4(a) 可见,当样品的掺杂浓度较小时(1.04  $\times 10^{-5}$  mol/L),只观察到位于 B 带 413 nm 处和 Q 带 540 nm 处的 Cu(II)-TPPS 单体的吸收峰,

表明复合体系中 Cu(II)-TPPS 在 30TiO<sub>2</sub>/70SiO<sub>2</sub> 凝胶中仅以单体形式存在. 但随着掺杂浓度的逐步增加,当达到 1.85  $\times 10^{-5}$  mol/L 时,位于 413 nm 处的峰发生明显分裂,在 410, 421 nm 处分别产生一个低能量和一个高能量的吸收峰,410, 421 nm 两处的吸收峰是由于卟啉的二聚体所引起,随着掺杂浓度的增加,421 nm 处的吸收峰强度增加,表明在 30TiO<sub>2</sub>/70SiO<sub>2</sub> 复合体系中 Cu(II)-TPPS 二聚体含量的不断提高,这是由于在溶胶-凝胶转变过程中,溶剂挥发和体积收缩使得 Cu(II)-TPPS 极易通过 van der Waal 力或  $\pi$  键形成面-面共轭二聚体使得 B 带产生分裂, B 带低能量的吸收峰是由二聚体跃迁偶极子并行即面-面共轭引起,高能量的吸收峰由跃迁偶极子垂直连接即跃迁偶极子之间产生相对夹角所致<sup>[16,17]</sup>. 可见 Cu(II)-TPPS 在 30TiO<sub>2</sub>/70SiO<sub>2</sub> 固体介质中的最大单体掺杂浓度大致为  $\sim 10^{-5}$  mol/L, 进一步的掺杂引起明显的团聚,严重时会在固体底部可观察到黑色的粉末析出. 另外,我们实验发现水溶性的 Cu(II)-TPPS 很难掺入到 SiO<sub>2</sub> 凝胶中. 从图 4(b) 可见,随着掺杂浓度从 8.35  $\times 10^{-5}$  mol/L 增加到 7.01  $\times 10^{-4}$  mol/L 时,仅出现位于 413 和 540 nm 处的 Cu(II)-TCPP 单体吸收峰,而未发现 413 nm 处峰的分裂,这表明在 20KH550/80KH560 复合体系中 Cu(II)-TCPP 以单体形式存在,因此采用接枝法合成的样品,由于卟啉与 SiO<sub>2</sub> 凝胶产生了一定的化学作用,网络介质牢牢地把卟啉分子固定于介质中,尽管从溶胶到凝胶转变过程中发生体积的收缩和溶剂的挥发,但是卟啉以单分子形式分散于 20KH550/80KH560 介质中. 通过化学连接的方

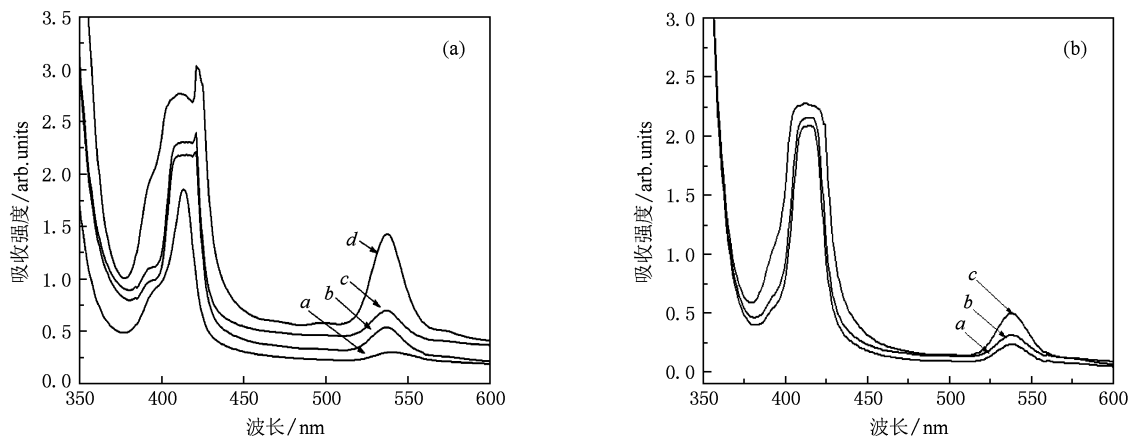


图 4 (a) 不同 Cu(II)-TPPS 掺杂浓度的 30TiO<sub>2</sub>/70SiO<sub>2</sub> 凝胶样品的吸收光谱, (b) 不同 Cu(II)-TCPP 掺杂浓度 20KH550/80KH560 凝胶样品中的吸收光谱

法可以大幅度提高卟啉的掺杂浓度,有效抑制二聚体生成,从而有效提高功能材料的光学效应,进而开发出性能优良的含金属卟啉配合物复合非线性光学材料.

### 3.3. 非线性折射率

将 Cu(II)-TCPP 与 KH550 的反应产物 Cu(II)-TCPP (浓度为  $7.82 \times 10^{-4}$  和  $3.91 \times 10^{-3}$  mol/L) 分别置于 2 mm 厚的石英比色皿在室温下陈

化约 40 天,得到凝胶样品. 样品直接用于 Z 扫描的测试. 图 5 是样品的扫描曲线图,横坐标为样品位置,纵坐标为归一化透过率. 图 5(a) 为 Cu(II)-TCPP 的归一化开孔 ( $S = 1$ ) Z 扫描曲线;图 5(b) 为 Cu(II)-TCPP 的归一化闭孔 ( $S < 1$ ) Z 扫描曲线. 图 5(a), (b) 图中曲线 a, b 表示浓度分别为  $7.82 \times 10^{-4}$ ,  $3.91 \times 10^{-3}$  mol/L 的 Cu(II)-TCPP 样品 Z 扫描曲线;图 5(c), (d) 图表示浓度为  $7.82 \times 10^{-4}$ ,  $3.91 \times 10^{-3}$  mol/L 的纯折射率的 Z 扫描曲线.

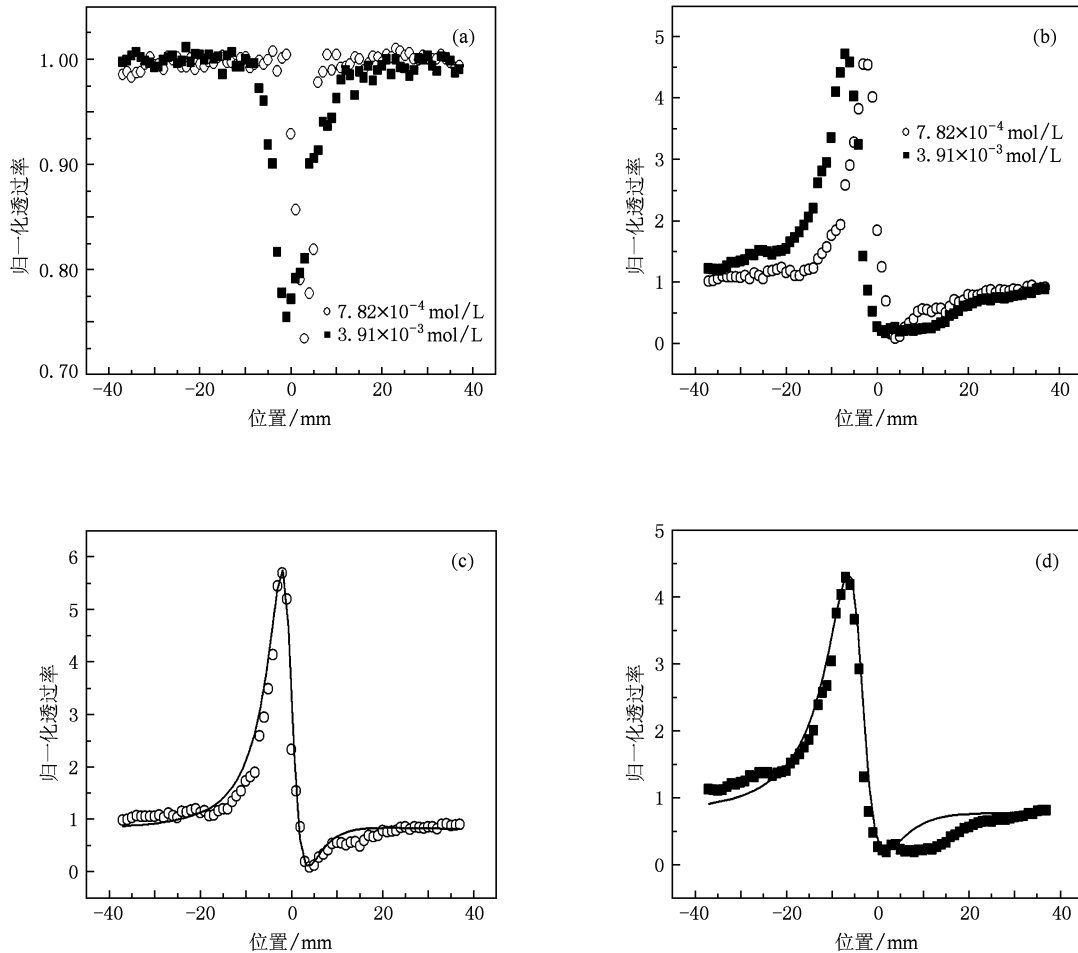


图 5 (a) Cu(II)-TCPP 的归一化开孔 Z 扫描曲线 ( $S = 1$ ), (b) Cu(II)-TCPP 的归一化闭孔 Z 扫描曲线 ( $S = 0.38$ ), (c), (d) 纯折射率的 Z 扫描曲线 (即 (a), (b) 实验数据比值得到修正的归一化 Z 扫描曲线)

从图 5(a) 归一化开孔 Z 扫描曲线图可以看到, 归一化透过率随着入射光强的增大而变小, 在交点附近最小 (谷), 说明凝胶材料存在一定的非线性吸收, 这大概是由于多光子吸收所致<sup>[18]</sup>. 为了消除样品本身非线性吸收对 Z 扫描测量引起的非线性折射率系数计算上的误差, 进行了闭孔和开孔两种情况 Z 扫描曲线的归一化, 再求 2 个实验数据的比值, 得到修正的归一化曲线即纯折射率曲线如图 5

(c), (d) 所示, 其曲线显示出先峰后谷的现象, 说明该样品具有自散焦效应的光学性质, 其非线性折射率  $n_2$  值为负值.

Cu(II)-TCPP 浓度为  $7.82 \times 10^{-4}$  mol/L 的非线性折射率计算涉及的相关参数大小如下:  $S = 0.38$ ,  $L_{\text{eff}} = 1.817$  mm,  $Z_0 = 2.997$  cm,  $\Delta T_{\text{pv}} = 12.638$ ,  $I_0 = 8.570 \times 10^{12}$  W/m<sup>2</sup>, 800 nm 处的线性吸收系数为  $\alpha = 97.636$  m<sup>-1</sup>, 结合上述实验原理, 由

(2)式可得样品的非线性折射率  $n_2$  值为  $-1.0338 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ , 由(1)式得样品的非线性折射率  $n_2$  为  $-3.291 \times 10^{-10} \text{ esu}$ .

Cu(II)-TCPP 浓度为  $3.91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的非线性折射率计算涉及的相关参数大小如下:  $S = 0.38$ ,  $L_{\text{eff}} = 1.794 \text{ mm}$ ,  $Z_0 = 4.303 \text{ cm}$ ,  $\Delta T_{\text{pv}} = 9.381$ ,  $I_0 = 5.968 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ ,  $800 \text{ nm}$  处的线性吸收系数为  $\alpha = 97.636 \text{ m}^{-1}$ , 结合上述实验原理, 由(2)式可得样品的非线性折射率  $n_2$  值为  $-1.1161 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ , 由(1)式得样品的非线性折射率  $n_2$  为  $-3.553 \times 10^{-10} \text{ esu}$ .

通常修正的归一化非线性折射率曲线(纯折射率曲线图)的波峰与波谷表现为相对对称的图谱, 而在我们的图 5(c), (d) 可发现明显的不对称线性, 这主要与凝胶样品中 Cu(II)-TCPP 的浓度有关<sup>[19]</sup>. 当浓度较小时波峰与波谷表现为相对对称, 随浓度的增大波峰不断增高, 波峰波谷呈现出不对称的图谱.

从实验结果可以看出, 上述样品保持了基本相一致的非线性折射率. 为了与未连接的卟啉进行比较, 我们测定了水溶性 Cu(II)-TPPS 的非线性折射率  $n_2$  大约为  $-4.6941 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ , 略小于与介质

连接的情况, 作者认为, 这主要是由于卟啉与介质发生化学连接作用后, 在一定程度上进一步增大了有机功能分子的大小, 导致外层电子层更加容易极化.

#### 4. 结 论

通过卟啉分子的外边与有机硅的化学连接作用, 能够大幅度提高卟啉分子在凝胶固体介质中的单体掺杂浓度. 掺杂于凝胶介质中的卟啉分子保持了本征的分子能级结构与光谱特性. 通过 KH560 对介质的杂化与改良, 获得物化性能良好的、可机械加工的、高含卟啉的有机-无机复合固体材料. 掺杂于凝胶介质中的 Cu(II)-TCPP 的非线性折射率  $n_2$  达  $-1.1161 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ , 略大于 Cu(II)-TPPS 的溶液态情况. 凝胶介质中存在随卟啉浓度的增大波峰不断增高, 波峰波谷呈现出不对称等现象. 由于其掺杂浓度的大幅度提高, 可望获得具有实质光电效应的薄膜材料, 从而为其器件的小型化、集成化提供物质基础. 这种新型的凝胶薄膜与块体材料可在光学开关和光限幅器件等器件中得到应用.

- [1] Chen H X, Yan M, Sun W B 2002 *New Chem. Mater.* **30** 35 (in Chinese) [陈红祥、严 煤、孙文博 2002 化工新型材料 **30** 35]
- [2] Blau W, Byrne H, Dennis W M, Kelly J M 1985 *Opt. Commun.* **56** 25
- [3] Rao S V, Naga Srinivas N K M, Rao D N, Giribabu L, Maiya B G, Philip R, Kumar G R 2000 *Opt. Commun.* **182** 255
- [4] Chen Y M, Wang Y X, Jiang L, Zhang X R, Yang J Y, Li Y L, Song Y L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 995 (in Chinese) [陈玉明、王玉晓、蒋 礼、张学如、杨俊义、李玉良、宋瑛林 2009 物理学报 **58** 995]
- [5] Zhang B, Liu Z B, Chen S Q, Zhou W Y, Zang W P, Tian J G, Luo D B, Zhu Z A 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5252 (in Chinese) [张 冰、刘智波、陈树琪、周文远、臧维平、田建国、罗代兵、朱志昂 2007 物理学报 **56** 5252]
- [6] Yang M, Si J H, Wang Y X, Li C F 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 419 (in Chinese) [杨 森、司金海、王玉晓、李淳飞 1995 物理学报 **44** 419]
- [7] Dou K, Sun X D, Wang X J, Parkhill R, Guo Y, Knobbe E T 1999 *IEEE J. Quantum Electron.* **35** 1004
- [8] Sinha A K, Bihari B, Mandal B K, Chen L 1995 *Macromolecules* **28** 5681
- [9] Xia H P, Pu B Y, Zhang Y P, Zhang J L, Fang J H, Wang C K 2000 *Chin. Sci. Bull.* **45** 1225 (in Chinese) [夏海平、浦炳寅、张约品、章践立、房江华、王存宽 2000 科学通报 **45** 1225]
- [10] Xia H P, Masayuki N 2000 *Opt. Mater.* **45** 93
- [11] Dai S X, Xu T F, Nie Q H, Chen Y F, Chen F F, Shen X, Wang X S, Zhang X H 2007 *J. Wuhan. Univ. Technol.* **29** 25 (in Chinese) [戴世勋、徐铁峰、聂秋华、陈燕飞、陈飞飞、沈 祥、王训四、章向华 2007 武汉理工大学学报 **29** 25]
- [12] Mansoor S B, Said A A, Wei T H, Hagan D J, Stryland E W V 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760
- [13] Wan Q, Wang T H, Lin C L 2003 *Nanotech.* **14** L15
- [14] Xiao W N, Li R H, Zeng X R, Zhou D J, Zhou J Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1086 (in Chinese) [肖万能、李润华、曾学然、周达君、周建英 2000 物理学报 **49** 1086]
- [15] Kobayashi T, Kurokawa F, Uyeda N, Suito E 1970 *Spectrochim. Acta Part A* **26** 1305
- [16] Cho H S, Rhee H, Song J K, Min C K, Takase M, Aratani N, Cho S, Osuka A, Joo T, Kim D 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5850

- [17] Nakazaki J, Senshu Y, Segawa H 2005 *Poly.* **24** 2538  
[18] Lei H, Huang Z L, Wang H Z 2003 *Physics* **32** 19 (in Chinese)  
[雷 虹、黄振立、汪河洲 2003 物理 **32** 19]
- [19] Gayathri C, Ramalingam A 2007 *Spectrochim. Acta Part A* **68** 578

## Metalloporphyrin bonded SiO<sub>2</sub> organic-inorganic materials and their strong nonlinear refractive index\*

Zhang Xiao-He<sup>1)</sup> Wang Dong-Jie<sup>2)</sup> Xia Hai-Ping<sup>1)†</sup>

1) (Key Laboratory of Photo-Electronic Functional Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 24 March 2010; revised manuscript received 4 May 2010)

### Abstract

Copper metalloporphyrin was bonded to 3-aminopropyltriethoxysilane ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , KH550) by the chemical reaction between the carboxyl group of Cu(II) meso-Tetra(4-carboxyphenyl)porphine (Cu(II)-TCPP) and amino-group of KH550. The copper metalloporphyrin was connected to gel network after the hydrolysis and condensation of the product. The reaction product of different concentrations was hybridized with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane ( $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , KH560) with sol-gel processing to form sol-gel inorganic material, which has good physical-chemical and optical properties. The cross-linkage of Cu(II)-TCPP and KH550 was estimated and confirmed with FT-IR spectroscopy. The state of metalloporphyrin molecules was investigated by UV/VIS spectra. It was found that the Cu(II)-TCPP exists mainly in the state of monomer. Nonlinear optical properties of samples was studied by Z-scan technique using Ti:Sapphire femto-second laser pulses. The nonlinear refractive index  $n_2$  reached  $-1.1161 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ .

**Keywords:** nonlinear refractive index, organic-inorganic materials, cross-linkage, Cu(II) meso-Tetra(4-carboxyphenyl) porphine (Cu(II)-TCPP)

**PACS:** 42.65.-k, 81.05.Lg, 42.70.-a

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60777030, 50972061), the Natural Science Foundation for Distinguished Young Scientists of Zhejiang Province, China (Grant No. R4100364), the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant Nos. 2009A610007, 2010A610185), and the K. C. Wang Magna Fund in Ningbo University, China.

† Corresponding author. E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn