

用 Z-扫描技术研究卟啉铜偶合 TiO₂/SiO₂ 有机 - 无机材料的非线性吸收特性*

庄晓波 夏海平[†]

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

(2012 年 1 月 13 日收到; 2012 年 3 月 14 日收到修改稿)

应用溶胶 - 凝胶技术, 成功地把 5,10,15,20-四(4-磺酸苯基)卟啉铜掺杂到 SiO₂/TiO₂ 无机凝胶中, 制备成有机 - 无机复合材料. 采用开孔 Z-扫描技术, 使用波长 532 nm、脉宽 7 ns 的 YAG 脉冲激光为光源, 测定了不同浓度卟啉铜掺杂的 SiO₂/TiO₂ 凝胶 Z-扫描曲线. 应用 Z-扫描理论对获得的曲线进行分析与理论拟合, 得到复合材料的非线性吸收系数. 这些非线性吸收是由材料中卟啉铜的单聚体与二聚体的反饱和和吸收所引起. 研究表明, 随着掺杂浓度的增大, 复合材料的非线性吸收明显增强. 掺杂浓度为 1.11×10^{-4} (A2), 1.48×10^{-4} (A3) 与 3.01×10^{-4} mol/L (A4) 凝胶的非线性吸收系数分别为 1.705×10^{-11} , 1.892×10^{-11} 和 4.854×10^{-11} m/W. 讨论了单聚体与二聚体的浓度变化对非线性吸收的影响. 随着掺杂浓度的增加, 凝胶中二聚体与多聚体含量的增加, 导致非线性吸收系数的增大. 同时测定了无机材料对该光源的抗激光损伤阈值为 ~ 5 J/cm².

关键词: 溶胶 - 凝胶, 卟啉, Z-扫描, 光限幅

PACS: 42.70.Nq, 78.66.Qn, 78.40.Me

1 引言

近年来, 随着高功率激光器的广泛运用, 强激光对人眼和光敏器件的危害日趋严重, 因此光限幅技术的发展具有深远的意义^[1-3]. 卟啉是卟吩外环上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. 卟啉及其衍生物在医学、化学、材料学、能源等领域已有很多应用^[4].

卟啉是一类由 4 个吡咯环通过次甲基相连形成的具有 18 个 π 电子的共轭大环化合物. 由于其分子结构特征, 可从中心离子与卟啉环上引入功能性取代基等方法进行分子设计与组装得到具有特殊光、电性能的功能材料, 因此受到人们的广泛关注. 其中尤为引人注目的是卟啉的非线性光

学效应. 在国内外, 对其非线性的研究大多溶解在有机溶液中进行的^[5,6]. 由于大多有机溶剂的毒性、操作过程中的不方便性以及可能对人体的伤害和对环境的污染等, 因此对其的广泛使用带来了一定的限制. 把卟啉材料偶合到透明的无机玻璃中, 制备成有机 - 无机复合材料是拓宽其应用的重要方面. 这种集有机功能分子与无机玻璃性能于一身的材料可望在全固化的光学器件中得到应用^[7].

溶胶 - 凝胶技术是制备有机 - 无机复合材料的有效工艺手段. 由于 SiO₂/TiO₂ 基质的优异物化性能, 我们已成功地把卟啉铜掺杂到上述无机固体介质中, 并用飞秒激光器研究了复合材料的非线性折射率^[8]. 本文应用纳秒激光, 研究复合材料对光的非线性吸收与光限幅效应, 并讨论卟啉铜单聚体与二聚体对非线性吸收的影响规律.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972061)、浙江省自然科学基金 (批准号: R4100364)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2012A610115) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

[†] E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

2 实验

2.1 样品的制备

所用样品5,10,15,20-四(4-磺酸苯基)卟啉铜的结构式如图1所示. 苯基对位上的氢被磺酸基所取代, 整个分子成对称结构, 具有很好的稳定性, 并且引入磺酸基链可以使卟啉在水中的溶解性大大增加, 提高了在复合材料中的掺杂浓度.

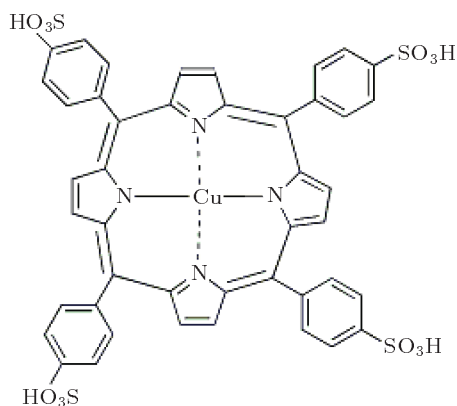


图1 5,10,15,20-四(4-磺酸苯基)卟啉铜的化学结构

例) 复合干凝胶的详细制备过程见文献 [10]. 图2所示为样品的照片图, 从图中可以看出样品具有较好的透过性. 卟啉铜在最后凝胶中的浓度为 $8.32 \times 10^5 \text{ mol/L}$, $1.11 \times 10^4 \text{ mol/L}$, $1.48 \times 10^4 \text{ mol/L}$ 和 $3.01 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 分别用 A1, A2, A3, A4 表示. 表1列出了样品中各物质的含量. 获得的表面平整光滑的凝胶样品没有进一步加工, 进行紫外可见吸收光谱和非线性吸收的测试. 采用 950 型紫外-可见型吸收光谱仪测试不同 Cu(II)-TPPS 掺杂浓度的复合干凝胶样品的吸收光谱, 测量范围为 300—1100 nm.



图2 样品实物照片

棕红色 Cu(II)-TPPS-30TiO₂/70SiO₂ (摩尔比

表1 样品中各物质的含量/mol

样品	正硅酸乙酯	钛酸丁酯	酒精	水	卟啉铜	凝胶样品中卟啉铜摩尔掺杂浓度/mol·L ⁻¹
A1	1	0.42	5.71	1.53	8.16×10^{-6}	8.32×10^{-5}
A2	1	0.42	5.71	1.53	1.11×10^{-5}	1.11×10^{-4}
A3	1	0.42	5.71	1.53	1.48×10^{-5}	1.48×10^{-4}
A4	1	0.42	5.71	1.53	2.96×10^{-5}	3.01×10^{-4}

2.2 非线性吸收的测试

采用 Dawa-100 型 ND:YAG 调 Q 倍频激光器为探测光源, 高斯模式分布, 波长 532 nm, 脉宽 7 ns, 重复频率 1 Hz, 入射焦点处功率为 $0.23 \times 10^6 \text{ W}$, 入射光斑直径 15 mm. 从激光器发出的光分为两束, 一束光 D₁ 用来检测能量稳定性, 另一束光经焦距为 30 cm 的透镜 (L) 聚集后进入样品 (S), 出射能量由探测器 D₂ 接收, 如图3所示.

根据 Z 扫描的实验原理, 在薄样品的近似下,

开孔测得的归一化透过率曲线可以表示 [9].

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (q < 1), \quad (1)$$

$$q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / [1 + (z/z_0)^2], \quad (2)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{[1 - e^{(-\alpha L)}]}{\alpha}, \quad (3)$$

上式中 α 为样品的线性吸收系数, β 为样品的非线性吸收系数, I_0 为在轴交点处光功率的密度, z 为样品的移动方向, z_0 为衍射长度, L 为样品的实际厚

度, L_{eff} 为样品的有效厚度. 利用 (1) 式对开孔的 Z -扫描数据进行拟合, 即可求出 β 值

$$T = 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{z^{3/2} [1 + (z/z_0)^2]}, \quad (4)$$

$$\beta = z^{3/2} [1 - T(z = 0, s = 1)] / I_0 L_{\text{eff}}. \quad (5)$$

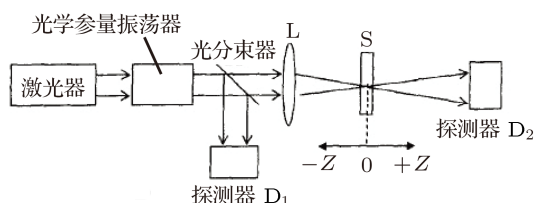


图3 开孔 Z -扫描实验原理图

3 结果与讨论

金属卟啉化合物在紫外 - 可见吸收光区有两个特征吸收带, 分别是位于 350—450 nm 的 B (Soret) 带和位于 450—600 nm 可见光区 Q 带. 这是卟啉环共轭体系的 π — π 跃迁产生的, B 带归属为 $a_{1u}(\pi)$ — $e_g(\pi)$ 跃迁, Q 带归属为 $a_{1u}(\pi)$ — $b_g(\pi)$ 跃迁 [10]. 由于基质 UV-Vis 区域基本无吸收, 故对本实验中金属卟啉配合物的研究没有较大影响.

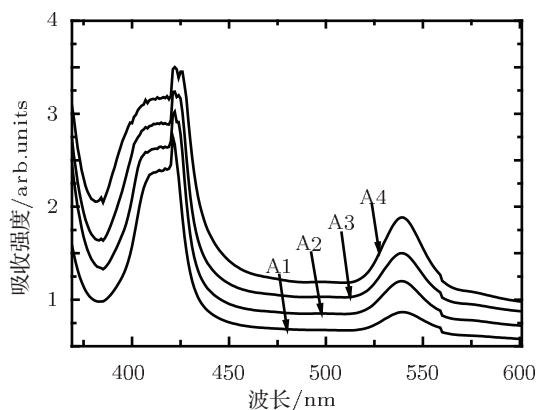


图4 不同 Cu(II)-TPPS 掺杂浓度的复合干凝胶样品的吸收光谱

卟啉化合物分散于介质中主要以单聚体、二聚体分子方式存在. 单体与二聚体与多聚体在 B 带有特征的吸收峰. 图 4 为 Cu(II)-TPPS 掺杂的凝胶样品的 UV-Vis 吸收光谱. 图 5 为凝胶样品 A1 的吸收光谱及其 Gauss 拟合图, 从图 5 可观察到位于 B 带 408 nm 处峰已经分裂为 408 nm 和 422 nm

两个峰, 它们分别归属于卟啉铜的单体与二聚体的特征吸收 [11]. 表明在 A1 样品中同时存在单体与二聚体. 随着掺杂浓度的逐步提高, 掺杂浓度分裂程度不断增强, 表明复合材料中卟啉的二聚体含量不断提高. 但随着掺杂浓度从 1.48×10^{-4} 增加到 3.01×10^{-4} , 二聚体吸收峰处再次发生分裂, 这是由于二聚体达到饱和, 产生了卟啉的多聚体所引起的. 由此可知, Cu(II)-TPPS 在该凝胶体系中最大的二聚体掺杂浓度为 10^{-4} mol/L, 当进一步增加掺杂浓度时, 会引起明显的团聚, 严重时在复合材料底部可观察到黑色的粉末析出.

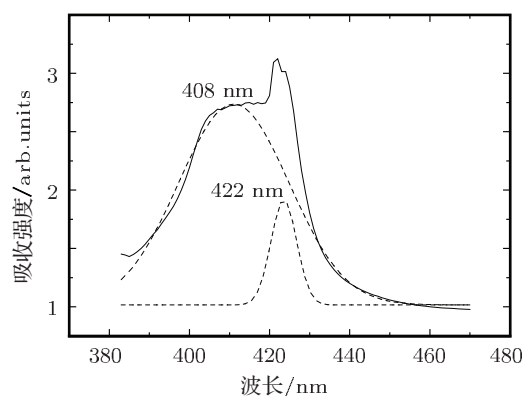


图5 凝胶样品 A1 的吸收光谱的 Gauss 拟合图

图 6(a), (b), (c) 分别为样品 A2, A3, A4 的归一化开孔 Z 扫描曲线, 横坐标为样品的位置, 纵坐标为归一化透过率. 其中样品 A1 由于掺杂浓度较低, 非线性吸收的效果不明显. 从图 6 可以看出随着入射光强的不断增大归一化透过率不断减小, 在入射光最强的透镜焦点处其透过率达到最小, 说明凝胶材料存在明显的非线性吸收 [12], 这是由于卟啉铜的反饱和吸收所致 [13]. 比较图 6(a), (b), (c) 可见, 随着掺杂浓度的提高, 焦点处的归一化透过率呈减小趋势, 表明随着卟啉化合物掺杂浓度的提高, 复合材料的非线性吸收越强. 由光束的限幅曲线可知, 在入射功率较低时即远离透镜焦点处, 入射光线具有较高的透射性. 随着入射功率的增加, 即不断靠近透镜焦点处, 透过率反而降低, D_2 接收能量减小, 表明当入射光功率达到一定的阈值时, 光限幅效应出现. 为了进一步探究 Cu(II)-TPPS 掺杂的有机无机复合材料非线性特性, 当不断增大激光的输出功率时, 样品在焦点处的透过率突然降低, 这是由于玻璃基质的光损坏而导致对激光的

散射所致. 图 7(a), (b), (c), (d) 为激光功率分别增加为 0.3×10^6 , 0.41×10^6 , 0.52×10^6 和 0.76×10^6 W 时样品 A4 的显微镜图片 (放大倍数 100 倍), 由显微镜图片可以基本估计该凝胶样品对此波长激光的损耗阈值为 $\sim 5 \text{ J/cm}^2$.

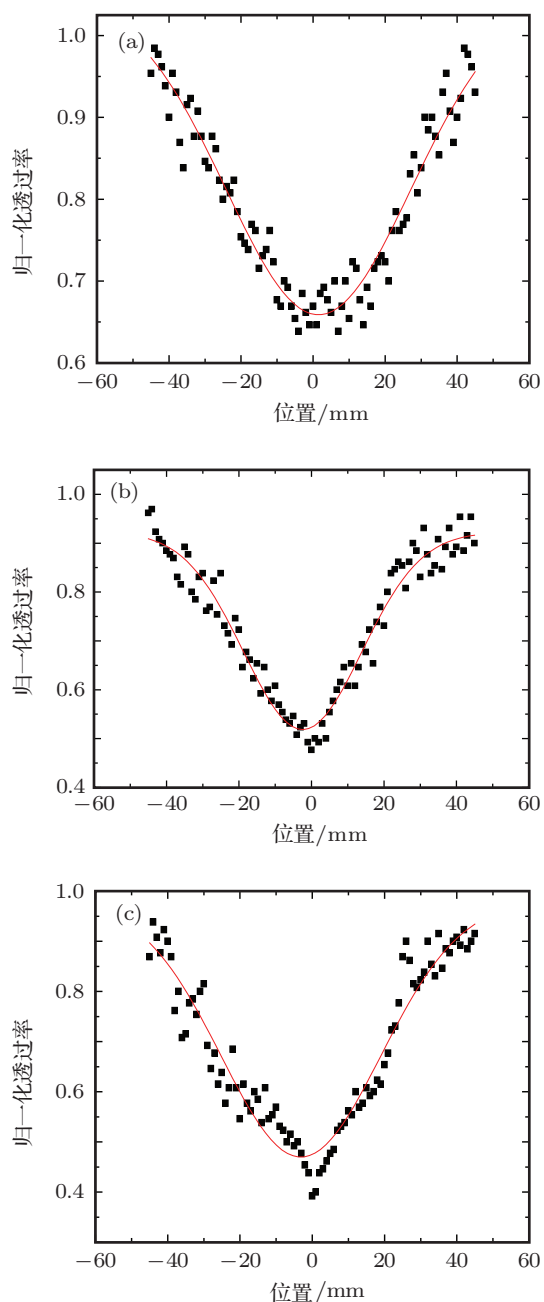


图 6 (a), (b), (c) 样品 A2, A3, A4 开孔 Z-扫描实验结果 (离散点) 及理论拟合 (实线)

对实验数据进行理论拟合, 代入 (1)—(5) 式分别得到样品 A2, A3, A4 样品的非线性吸收参数 β 分别达到了 1.705×10^{-11} , 1.892×10^{-11} , $4.854 \times 10^{-11} \text{ m/W}$, 表明非线性吸收系数随着卟

啉掺杂浓度的增加而增加. 与不同物质的非线性吸收参数对比列于表 2, 从表 2 可看出, 此凝胶样品有较强的非线性吸收率. 由于 Cu(II)-TPPS 在凝胶样品中的最大掺杂浓度为 10^{-4} mol/L , 根据 (5) 式和最大入射激光能量可知改样品的最大非线性吸收系数可达 10^{-11} m/W .

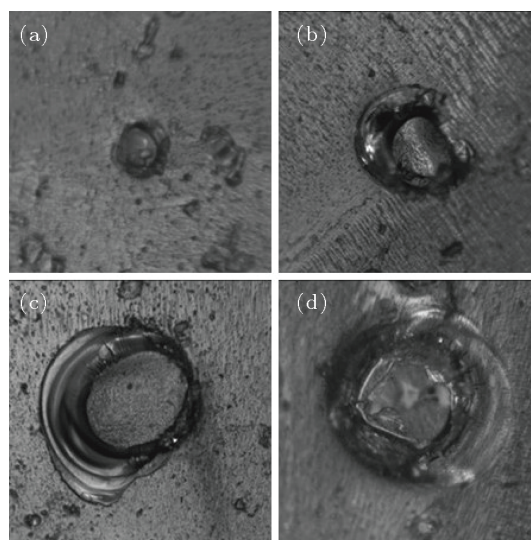


图 7 不同激光功率入射下样品 A4 的显微镜图片

表 2 不同材料的非线性吸收率

样品	$\beta/10^{-11} \text{ m/W}$
MeCu ^[14]	0.7
TPPH ₂ ^[15]	1.83
T(4-VP)P	2.42
A2	1.705
A3	1.892
A4	4.854

图 8 为凝胶样品中 Cu(II)-TPPS 单体和二聚体的吸收强度与非线性吸收系数的关系图. 从图 8 可以看出在浓度低于 $1.48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 样品的非线性吸收系数的增加不明显, 此时样品中单体的吸收强度与 Cu(II)-TPPS 的掺杂浓度几乎呈线性的增长关系, 二聚体的吸收强度也有一定的增强; 当掺杂浓度高于 1.48×10^{-4} 时, 凝胶样品中单体的吸收强度呈指数衰减式的增加, 表明单体浓度逐渐达到饱和, 但二聚体的吸收强度增强十分明显. 同时当样品的掺杂浓度高于 1.48×10^{-4} 时, 样品的非线

性吸收系数呈指数式增加. 作者认为凝胶样品的非线性吸收系数随着 Cu(II)-TPPS 掺杂浓度增加而增加主要是由二聚体的形成所导致. 较高浓度的掺杂,

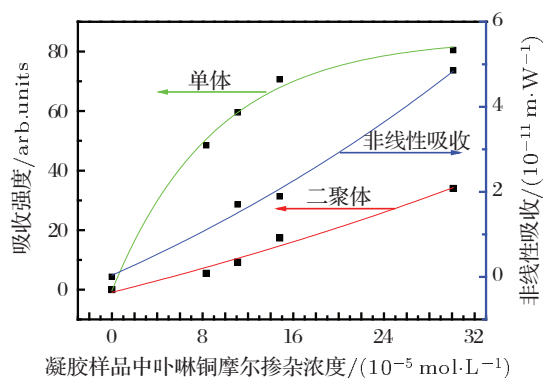


图8 Cu(II)-TPPS 在样品中的掺杂浓度与 Cu(II)-TPPS 的单体、二聚体吸收强度和非线性吸收率的关系

在凝胶的微孔中形成较大数量的二聚体, 二聚体

的含量的增加增大了卟啉苯环上的电子云密度, 从而加快了电子的传递速度, 非线性吸收系数也有所增大.

4 结论

卟啉铜掺杂的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 凝胶材料对波长 532 nm、脉宽 7 ns 的 YAG 脉冲激光有明显的非线性吸收效应, 卟啉铜掺杂浓度为 1.11×10^{-4} mol/L A2, 1.48×10^{-4} mol/L A3 与 3.01×10^{-4} mol/L A4 凝胶的非线性吸收系数分别为 1.705×10^{-11} , 1.892×10^{-11} 与 4.854×10^{-11} m/W. 随着掺杂浓度的增加, 凝胶中二聚体与多聚体含量的增加, 导致非线性吸收系数的增大. 无机材料对该光源的抗激光损伤阈值为 $\sim 5 \text{ J/cm}^2$. 该类复合材料是一种具有潜在实用价值的新型光限幅材料.

- [1] Shekhar G, Keith K, Pamela P 1992 *Opt. Lett.* **17** 264
- [2] Cai X W, Liu C Y, Ding X M, Gu Y, Liu F G 2005 *J. Opt. Laser* **3** 376 (in Chinese) [蔡雄伟, 刘承宜, 丁新民, 顾瑛, 刘凡光 2005 光电子·激光 **3** 376]
- [3] Bezerra A G, Borissevitch I E, Gomes A S L 2000 *Opt. Lett.* **25** 323
- [4] Chen H X, Yan M, Song W B 2002 *New Chemical Materials* **30** 35 (in Chinese) [陈红祥, 严煤, 孙文博 2002 化工新型材料 **30** 35]
- [5] Dou K, Sun X D, Wang X J, Parkhill R, Guo Y, Knobbe E T 1999 *IEEE J. Quantum Electron.* **35** 1004
- [6] Arun K S, Bipin B, Braja K M, Chen L 1995 *Macromolecules* **28** 5681
- [7] Sheik B M, Said A A, Wei T W 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760
- [8] Zhang X H, Wang D J, Xia H P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 024210 (in Chinese) [张晓荷, 王冬杰, 夏海平 2011 物理学报 **60** 024210]
- [9] Wan Q, Wang T H, Lin C L 2003 *Nanotechnology* **14** L15
- [10] Hyun S C, Hanju R, Jae K S 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5850
- [11] Zhang X H, Xia H P, Wang D J 2011 *J. Chin Ceram Soc.* **39** 125 (in Chinese) [张晓荷, 夏海平, 王冬杰 2011 硅酸盐学报 **39** 125]
- [12] He Y H, Hui R J, Yi Y P, Shuai Z G 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 565 (in Chinese) [何远航, 惠仁杰, 易院平, 帅志刚 2008 物理化学学报 **24** 565]
- [13] 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]
- [14] Sun J, Fan H L, Wang X Q 2009 *Chin. Opt. Lett.* **9** 2417 (in Chinese) [孙晶, 范贺良, 王新强 2009 中国激光 **9** 2417]
- [15] Zhang K, Wang F F, Zhu B H, Gu Y Z, Guo L J 2010 *Acta Photon. Sin.* **39** 11 (in Chinese) [张琨, 王芳芳, 朱宝华, 顾玉宗, 郭立俊 2010 光子学报 **31** 11]

Nonlinear absorption properties of Cu(II)meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphine in TiO₂/SiO₂ organic-inorganic gel using Z-scan technique*

Zhuang Xiao-Bo Xia Hai-Ping[†]

(Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 13 January 2012; revised manuscript received 14 March 2012)

Abstract

The Cu(II)meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphines (Cu(II)-TPPS) with various concentrations are incorporated into TiO₂/SiO₂ to form organic and inorganic composite gels via sol-gel process. With a Nd:YAG laser of 532 nm wavelength and 7 ns pulse width, the curves of Z-scan are measured under the condition of open aperture. Nonlinear absorption parameters of these materials, which are attributed to the reverse saturation absorptions of monomer and dimer of Cu(II)-TPPS, are obtained by fitting the above curves with Z-scan theory. The result indicates that the nonlinear parameter of gel increases with doping concentration increasing. The nonlinear absorption coefficients of gels in 1.11 × 10⁻⁴ mol/L A2, 1.48 × 10⁻⁴ mol/L A3 and 3.01 × 10⁻⁴ mol/L A4 doping concentration are 1.705 × 10⁻¹¹, 1.892 × 10⁻¹¹, and 4.854 × 10⁻¹¹ m/W, respectively. The effects of monomer and dimer on the nonlinear parameter are discussed. The reduction of the nonlinear parameter results from the increases of dimer and multimer as the doping concentration increases. The damage threshold of the gel is also measured and can reach up to ~ 5 J/cm².

Keywords: sol-gel, porphine, Z-scan, optical limiting

PACS: 42.70.Nq, 78.66.Qn, 78.40.Me

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972061), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. R4100364), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2012A610115), and K. C. Wang Magna Fund in Ningbo University.

[†] E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn