

三- α -(2,4-二甲基-3-戊氧基)溴硼亚酞菁的 三阶非线性光学性质研究*

夏春辉¹⁾ 陈志敏¹⁾ 吴谊群^{1)†} 宋瑛林²⁾

¹⁾ 黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料实验室 哈尔滨 150080)

²⁾ 哈尔滨工业大学应用物理系 哈尔滨 150001)

(2005 年 3 月 4 日收到, 2005 年 4 月 18 日收到修改稿)

应用 Z 扫描技术, 在波长为 532nm、脉宽为 8ns 条件下, 对一种新型亚酞菁配合物三- α -(2,4-二甲基-3-戊氧基)溴硼亚酞菁的三阶非线性光学特性进行了研究. 结果发现, 该新化合物有较强的反饱和吸收 ($\beta = 3.7 \times 10^{-10}$ m/W) 效应和非线性自聚焦折射效应 ($n_2 = 7.2 \times 10^{-11}$ esu), 其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1.1 \times 10^{-11}$ esu. 分析了溴硼亚酞菁配合物特殊的锥形分子结构和重原子溴的轴向配位等因素对其三阶非线性光学性质的重要影响.

关键词: 亚酞菁, Z 扫描, 三阶光学非线性

PACC: 4265, 4270

1. 引 言

近二十年来的研究表明, 酞菁及其衍生物因其具有高度共轭的 π 电子共轭体系, 且结构易于修饰、剪裁, 表现出良好的非线性光学特性, 该类化合物在非线性光学材料的研究中占有重要地位, 是公认的有前途的非线性光学新材料^[1-2]. 近年来, 亚酞菁作为一种新的非线性光学材料引起了人们的重视并成为研究热点之一^[3-5], 其在光电子领域具有很大的应用潜力. 从分子结构上看, 亚酞菁是酞菁的类似物, 它由三个异吡咯单元组成, 中心原子为硼, 整个分子呈现锥形结构, 三个异吡咯与硼原子相连构成了一个内层为 14π 电子的共轭体系, 具有较好的热稳定性和化学稳定性; 另外, 从酞菁的研究结果发现, 如果在共轭大环的周边上连接供电子取代基或重原子取代基时, 将会进一步改善其三阶非线性光学特性. 然而由于亚酞菁化合物难于合成和纯化, 关于该类化合物非线性光学性质的报道却很少. 本文合成和表征了一种新型亚酞菁配合物: 三- α -(2,4-二甲基-3-戊氧基)溴硼亚酞菁, 采用 Z 扫描技术对该亚酞菁配合物的非线性光学性质进行了研究, 测出

了其三阶非线性光学系数, 并对配合物的结构与其三阶非线性光学性质的关系进行了讨论.

2. 实 验

2.1. 材料与吸收光谱性能测试

实验所用新型亚酞菁配合物三- α -(2,4-二甲基-3-戊氧基)溴硼亚酞菁 (BTB-SubPc), 参照文献 [6] 的方法合成, 配合物元素分析实测值: C, 66.58%; H, 6.49%; N, 10.51%. 理论值: C, 66.10%; H, 6.66%; N, 10.28%. 激光解吸电离飞行时间质谱 (LDI-TOF-MS) 实测值为 $M/e = 840.8 (M + Na)^+$, 理论值为 $M/e = 817.7$. 红外光谱 (IR) $\nu/cm(KBr)$: 2962, 2857 (C—H), 1631 (C=N), 1464 (苯环 C=C), 1288 (苯环 C—O), 1035 (C—O), 801 (B—Br). 配合物的分子结构如图 1 所示. 材料溶液的电子吸收光谱是在日本日立 U-2000 型紫外—可见光谱仪上测定.

2.2. Z 扫描实验

实验中所用 Z 扫描实验装置如图 2, 激光脉冲由一个带 Q 开关的 Nd:TAG 倍频激光器产生

* 国家自然科学基金 (批准号 20141001) 和黑龙江省科技攻关项目 (批准号 JG01A217) 资助的课题.

† E-mail: yqwu@mail.siom.ac.cn

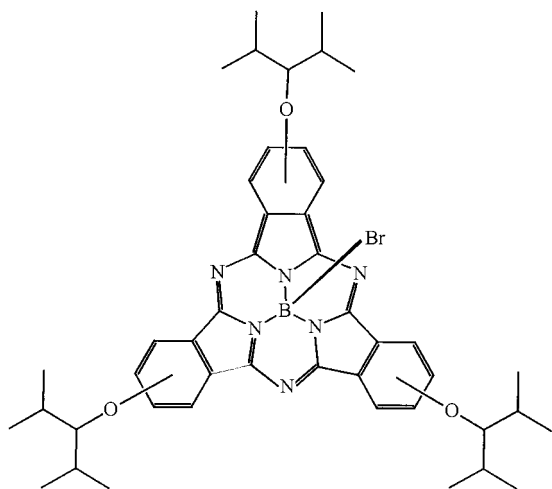


图1 BTB-SubPc 的分子结构式

(Continuum 公司), 输出激光波长为 532nm, 脉冲宽度是 8ns, 重复频率 1Hz, 激光脉冲能量 $120\mu\text{J}$, L_1 为扩束器, L_2 和 L_3 为会聚透镜, BS_1 和 BS_2 为分束镜, A 是直径为 2mm 的小孔光阑, D_1 , D_2 和 D_3 为能量计探头. D_1 用来检测光源能量, D_2 用来测量入射光通过样品后不通过小孔光阑的透射光能量(称为开孔测量), D_2 用来测量入射光通过样品后又通过小孔光阑的透射光能量(称为闭孔测量). 样品在透镜的焦点($z=0$)前后移动, 定义 D_2/D_1 和 D_3/D_1 为透过率 $T(z)$, 并归一化(z 位置远离焦点处取 $T=1$), 做 $T(z)-z$ 的相关曲线为扫描曲线. 标题配合物的无水乙醇溶液置于 2mm 厚的石英比色皿中, 线性透过率为 64%.

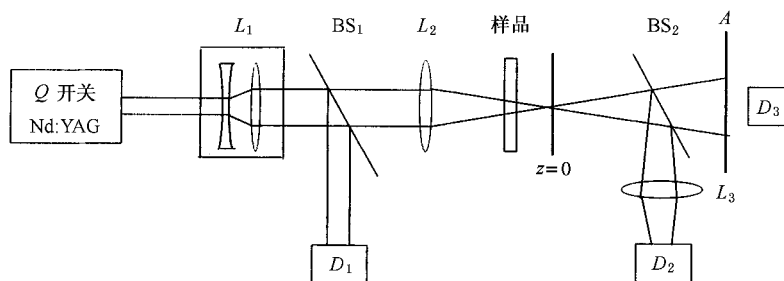


图2 z 扫描实验装置图

3. 结果与讨论

3.1. 电子吸收光谱

将标题配合物样品溶于无水乙醇中, 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 在室温下测得溶液的电子吸收光谱如图 3 所示. 从图 3 可以看出: 1) 本文合成的亚酞菁配合物的电子吸收光谱与酞菁类配合物相似, 也可以分为 Q 带和 B 带(Soret). 其中 Q 带为强吸收带, 吸收峰在 500—650nm 之间, B 带为相对弱吸收, 吸收峰在 250—350nm 之间, Q 带最大吸收峰值 λ_{max} 位于 584nm 处, 来源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 比相应的酞菁蓝移约 100nm(酞菁的 Q 带在 670nm 左右), 这是由于亚酞菁 14 π 电子体系比酞菁 18 π 电子体系共轭体系小, 它的基态与第一激发态的能级差增大的缘故; 2) 在其 Q 带上升边的 546nm 左右观察到一个吸收肩峰, 这个吸收肩峰可能和振动跃迁有关^[7].

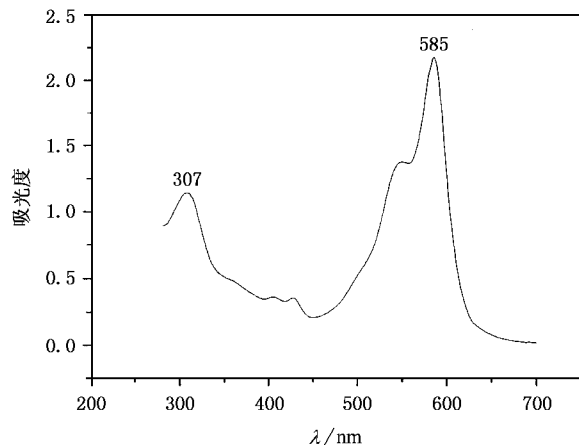


图3 BTB-SubPc 在乙醇中电子吸收光谱

3.2. 三阶非线性光学性质

3.2.1. 非线性吸收

在开孔条件下, 测试了配合物的非线性吸收效应. 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 归一化透过

率在入射激光焦点 $Z = 0$ 处出现一个明显的谷, 谷值达 0.6, 说明样品的吸收随入射光强的增加而增加, 即为该亚酞菁配合物溶液在波长为 532nm 的 8ns 激光作用下呈现反饱和和吸收.

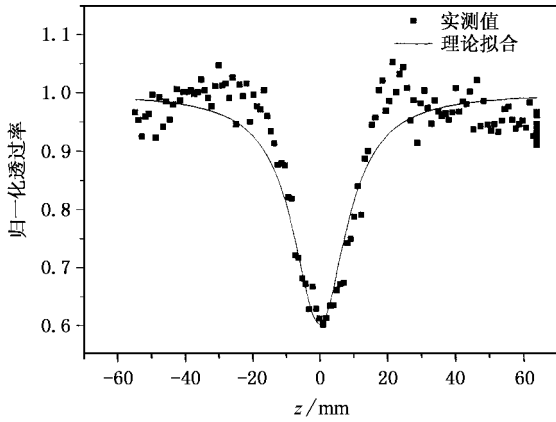


图 4 BTB-SubPc 乙醇溶液的开口 Z 扫描曲线

开口 Z 扫描的归一化透过率可表示为^[8]

$$T_{(z, s=1)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\beta I_0 L_{\text{eff}})^m}{(m+1)^{3/2} (1+z^2/z_0^2)^m}, \quad (1)$$

取前两项 $m=0, 1$, 式中 T 为透过率, β 为样品的非线性吸收系数, I_0 为光功率密度, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ 为有效样品厚度, α 是样品的线性吸收系数, $Z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 为高斯光束衍射常数, z 为样品距焦点的距离. 将实验数据和 (1) 式拟合, 得到样品的非线性吸收系数为 $\beta = 3.7 \times 10^{-10}$ m/W. 这个数值大于或相近于已报道的具有强非线性吸收效应的化合物的非线性吸收系数 β , 其中包括配位聚合物 [$\text{HgI}_2(4, 4\text{-azopyridine})$], ($\beta = 1.3 \times 10^{-11}$ m/W), 原子簇化合物 [$\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{SCN})(\text{Py})_3$], ($\beta = 4.8 \times 10^{-10}$ m/W) 与 [$\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{SCN})(\text{Py})_3$], ($\beta = 6.0 \times 10^{-11}$ m/W) 等^[9].

亚酞菁配合物非线性吸收行为可以利用五能级模型 (图 5) 说明. 在激光脉冲激发下, 分子吸收光能由基态 1S_0 跃迁到第一激发单重态 1S_1 , 然后快速从 1S_1 跃迁到第一激发三重态 3T_1 , 处于 1S_1 和 3T_1 能级的分子可能受激跃迁到 1S_2 和 3T_2 , 由于本实验采用的激光脉冲宽度为 ns 量级, 激光脉冲宽度大于 $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$ 的系际跃迁时间, 此时的三重态布居数很大, 三重态吸收起主要作用^[10]. 此外, 亚酞菁配合物具有的 14π 电子共轭体系, π 电子具有很大的离域性, 增强了分子自旋-轨道耦合, 增加了 $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$ 的系际跃迁概率, 从而提高了三重态上的分子布居数量, 增强了三重

态吸收, 因此亚酞菁配合物具有较好的非线性吸收特性.

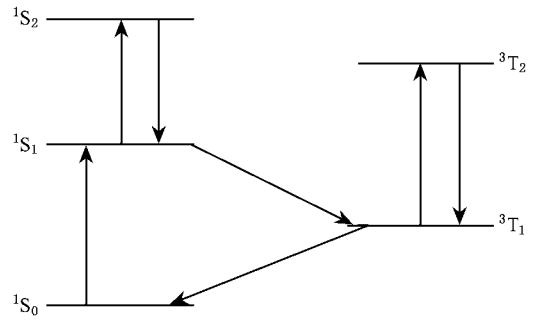


图 5 亚酞菁配合物反饱和吸收的五能级模型

3.2.2 非线性折射

在闭孔条件下测试了样品的非线性折射效应. 为扣除非线性吸收的影响, 将闭孔测量的 Z 扫描数据逐点对应地除以开口测量的 Z 扫描数据, 然后归一化, 得到纯折射 Z 扫描归一化实验结果, 如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 归一化透率先谷后峰, 谷值出现在 $-Z$ 一侧, 表明样品的非线性折射系数为正, 属于正折射介质, 具有自聚焦作用.

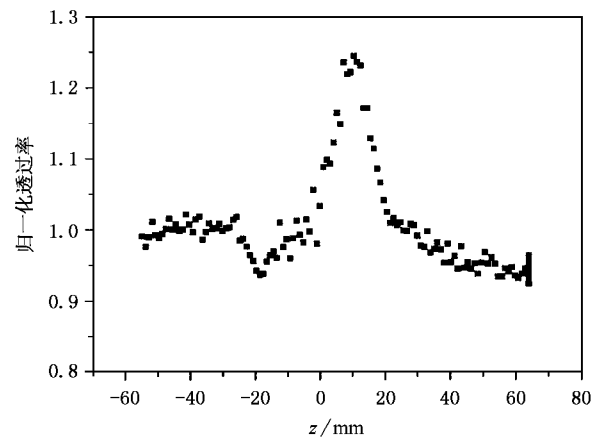


图 6 BTB-SubPc 乙醇溶液的纯折射 Z 扫描曲线

非线性折射系数 n_2 可表示为^[8,11]:

$$n_2 = \frac{\lambda \alpha}{0.812\pi I_0 (1-S)^{0.25} (1-e^{-\alpha L})} \Delta T_{V-p}, \quad (2)$$

ΔT_{V-p} 为 Z 扫描归一化透过率的峰谷差值, S 为小孔光阑的线形透过率, λ 为激光波长, L 为样品实际厚度, I_0 为焦点处的光功率密度. 按 (2) 式计算出 532nm 下的非线性折射系数 $n_2 = 7.2 \times 10^{-11}$ esu = 2.1×10^{-17} m²·W⁻¹. 这个数值大于或相近于已报道的具有强折射效应的化合物的 n_2 , 其中包括配位聚

合物(10^{-19} — 10^{-18} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)无机氧化物 SiO_2 (2×10^{-20} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)、半导体 CdS (2.5×10^{-18} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)、 CdSe (-7.3×10^{-19} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)和 GaAs (1.6×10^{-17} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)、有机聚合物 BCMU (5×10^{-18} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)和 DANS (8×10^{-18} $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)等^[9]。

三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的模可表示为^[7]

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{\left(\frac{9 \times 10^8 \epsilon_0 n_0^2 c^2 \beta}{4\pi\omega}\right)^2 + \left(\frac{cn_0^2 n_2}{80\pi}\right)^2}, \quad (3)$$

ϵ_0 为真空介电常数, n_0 为线性折射率, c 为光速, ω 为角频率。按(3)式计算出 532nm 下的 $\chi^{(3)} = 1.1 \times 10^{-11}$ esu。这个数值大于目前公认的具有强三阶非线性光学效应的化合物的 $\chi^{(3)}$, 其中包括铜酞菁(1.2×10^{-12} esu)^[12]和 C_{60} (7×10^{-12} esu)^[13]。

上述结果说明标题配合物具有较强的三阶非线性光学效应, 这是由于标题配合物本身具有大 14π 电子的离域共轭体系, 其特殊的锥形分子结构、重原

子溴的轴向配位效应以及外环烷氧基取代基的供电子性质, 使得电子共轭体系中电子密度很大, 电子具有强的离域性, 从而使该配合物具有较强的三阶非线性光学效应; 另外, 由电子吸收光谱(图3)可知, 实验所用激光波长 532nm 位于该配合物的 Q 带吸收内, 即测定波长在材料的共振吸收区域, 所以配合物的光学非线性能通过电子共振增强^[14]。

4. 结 论

本文合成了一种新型亚酞菁配合物三- α (2,4-二甲基-3-戊氧基)溴砷亚酞菁, 采用 Z 扫描技术, 对其三阶非线性光学特性进行了研究, 实验结果表明, 该配合物具有较强的三阶非线性吸收和折射效应, 其非线性吸收系数 $\beta = 3.7 \times 10^{-10}$ m/W, 其非线性折射系数 $n_2 = 7.2 \times 10^{-11}$ esu, 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1.1 \times 10^{-11}$ esu, 是一种有应用前景非线性光电子材料。

- [1] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S *et al* 1996 *Science* **273** 1533
 [2] Chen Y, Li Y J, Nie Y X and Wang D Y 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 578 (in Chinese) [陈煜、李云静、聂玉昕、王夺元 2002 物理学报 **51** 578]
 [3] Diaz-Garcia M A, Agullo-Lopez F, Sastre A *et al* 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 14988
 [4] Rey B del, Keller U, Torres T *et al* 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 12808
 [5] Gu Y Z, Wang Y and Gan F X 2002 *Materials Letters* **52** 404
 [6] Kitagawa S, Shinkai M, Nanba N, Youshimura N 1997 *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.* JP9131968
 [7] Geyer M, Plenzig F, Rauschnabel J *et al* 1996 *Synthesis* 1139
 [8] Sherk-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J and Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760

- [9] Meng X R, Zhao J A, Hou H W and Mi L W 2003 *Chin. J. Inorg. Chem.* **19** 15 (in Chinese) [孟祥茹、赵金安、侯红卫、米立伟 2003 无机化学学报 **19** 15]
 [10] Perry J W, Mansour K, Marder S R and Perry K J 1994 *Opt. Lett.* **19** 625
 [11] Sherk-Bahae M, Said A A and Van Stryland E W 1989 *Opt. Lett.* **14** 955
 [12] Diaz-Garcia M A, Agulló-López F, Torruellas W E and Stegeman G I 1995 *Chem. Phys. Lett.* **235** 535
 [13] Kafafi Z H, Lindle J R, Pong R G S *et al* 1992 *Chem. Phys. Lett.* **188** 492
 [14] Liang Z J, Tang F L, Gan F X *et al* 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 252 (in Chinese) [梁志坚、唐福龙、干福熹 2000 物理学报 **49** 252]

Third-order nonlinear optical properties of bromo[tri- α -(2,4-dimethyl-3-pentyloxy) subphthalocyanine] boron *

Xia Chun-Hui¹⁾ Chen Zhi-Min¹⁾ Wu Yi-Qun¹⁾ Song Ying-Lin²⁾

¹⁾ *Laboratory of Functional Materials , School of Chemistry and Materials Science , Heilongjiang University , Harbin 150080 ,China)*

²⁾ *Department of Applied Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 ,China)*

(Received 4 March 2005 ; revised manuscript received 18 April 2005)

Abstract

The third-order nonlinear optical properties of a new subphthalocyanine complex (bromo[tri- α -(2,4-dimethyl-3-pentyloxy) subphthalocyanine] boron) was studied by *Z*-scan using 8ns laser pulses at 532nm. It was found that the compound shows a strong reverse saturation absorption ($\beta = 3.7 \times 10^{-10}$ m/W) and nonlinear self-focusing refraction effects ($n_2 = 7.2 \times 10^{-11}$ esu). The third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) is 1.1×10^{-11} esu. The effects of cone-shaped molecular structure and axially heavy-atom (Br) substitution on third-order nonlinear optical properties are also discussed.

Keywords : Subphthalocyanine , *Z*-scan , Third-order optical nonlinearity

PACC : 4265 , 4270

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20141001) and the Key Science and Technology Project of Heilongjiang Province (Grant No. GC01A217).