

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0140-03

一种新型卟啉侧链聚合物的超快激发态动力学研究

王惠, 邓莉, 黄亚萍, 赵福利, 林位株

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

王坚, 牛永平, 梁兆熙

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 采用超快激光光谱技术研究了一种新型的卟啉侧链聚合物(HTPP-PGMA)的激发态动力学过程。研究表明:HTPP-PGMA的荧光弛豫过程远快于通常的小分子卟啉单体化合物的荧光弛豫过程。在近共振波长($\lambda=532\text{ nm}$)处,观察到了HTPP-PGMA的瞬态无腔光学双稳态的响应过程。通过采用电荷转移模型对HTPP-PGMA的超快激发态动力学过程进行了分析。

关键词 非线性光学; 超快激光技术; 卟啉侧链聚合物; 激发态动力学

中图分类号 TN201.0437

文献标识码 A

Investigation of the Excited State Dynamics of a Novel Porphyrin Side-Chain Polymer

WANG Hui, DENG Li, HUANG Ya-ping, ZHAO Fu-li, Lin Wei-zhu

(State Key Laboratory of Photoelectronic Materials and Technologies, Zhongshan University, Guangzhou 5100275)

WANG Jian, NIU Yong-ping, LIANG Zhao-xi

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The excited-state dynamics and third-order nonlinear optical properties of a novel porphyrin side-chain polymer, 5-hydroxy-10,15,20-triphenyl-porphyrin-poly(glycidyl methacrylate) (HTPP-PGMA) have been comparatively studied with a monomeric compound, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin (TPP) by using picosecond and femtosecond transient absorption and fluorescence spectroscopy techniques. The ultrafast initial fluorescence decay ($\sim 300\text{ ps}$) and has been observed in HTPP-PGMA, which is absence in TPP. Picosecond transient mirrorless optical bistable responses have been observed in both HTPP-PGMA and TPP. The HTPP-PGMA exhibits a faster decay of the output pulses. The ultrafast excited-state dynamics observed in HTPP-PGMA can be explained by the charge transfer (CT) between the porphyrin chromophores.

Key words nonlinear optics; ultrafast spectroscopic techniques; porphyrin side-chain polymer; excited-state dynamics

1 引言

作为一类具有二维共轭结构的有机材料,卟啉及卟啉衍生物的三阶非线性光学性质近年来得到了国内外的广泛研究。大量的简并四波混频和Z-扫描测量已显示出卟啉类有机材料的较大的三阶非线性极化率和各种非线性光学效应,例如,光限幅,光学双稳态和光开关等^[1-5]。由于卟啉类分子结构的多样性,导致其三阶非线性光学性质对其分子和凝聚态结构的依赖性。最近关于小分子卟啉的激发态弛

豫过程的研究表明光激发的分子内电荷转移效应对其三阶非线性光学过程起着非常重要的作用^[6-8]。进一步的深入研究希望在保持卟啉类有机材料较大的三阶非线性极化率和较好的环境稳定性的基础上,设计新的卟啉衍生物分子,获得具有更快的光学响应和易于加工的卟啉类有机材料,以改进目前卟啉类化合物难以成膜和激发态寿命较长等缺点。本文选取了一种成膜性好的新型卟啉侧链聚合物(HTPP-PGMA),采用超快激光光谱技术研究了其激发态动力学过程。

基金项目: 广东省自然科学基金(021705)资助课题。

作者简介: 王惠(1962-),女,中山大学光电材料与技术国家重点实验室工作,博士,主要从事有机材料的超快过程与全光器件方面的研究。E-mail: stsw@zsu.edu.cn

2 实验

HTPP-PGMA 薄膜由中山大学高分子所提供,其分子结构如图 1 所示。图 2 显示了 HTPP-PGMA

的吸收光谱。由此表明 HTPP-PGMA 在可见区的吸收主要来源于侧链的卟啉发色团^[7,9],HTPP-PGMA 的吸收光谱的红移主要来源于其共轭性的增强。

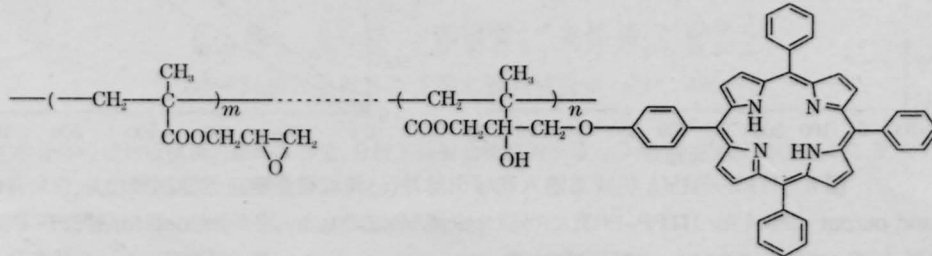


图 1 HTPP-PGMA 的分子结构

Fig.1 Molecular structures of HTPP-PGMA

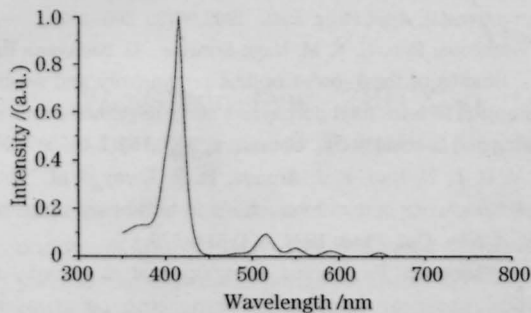


图 2 HTPP-PGMA 的线性吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of HTPP-PGMA

时间分辨的荧光光谱及无腔光学双稳态的测量,由一台被动锁模 Nd:YAG 激光器,其输出的激光倍频后获得波长为 532 nm,脉宽为 135 ps,重复频率为 82 MHz 和平均功率为 240 mW 的激光作为激发光。由样品发射的荧光通过一组透镜聚焦后,由一同步条纹相机记录。在瞬态无腔光学双稳态的测量中,激发光被分成两束,一束被用作参考光,而另一束经过聚焦照到样品上。输入和经过样品输出的光脉冲由条纹相机记录。

3 结果和讨论

图 3 显示了 HTPP-PGMA 在 Q-带近共振激发波长为 532 nm 激发下的稳态荧光光谱,其中在 650 nm 附近有一个主要的发射带,而在 720 nm 处还存在较弱的荧光发射带。

图 4 显示了 650 nm 和 720 nm 处 HTPP-PGMA 的瞬态荧光弛豫过程。该结果表明卟啉发色团的激发态弛豫过程与光谱位置的选择几乎无关,其中快过程(~300 ps)比通常的单体小分子卟啉的寿命快

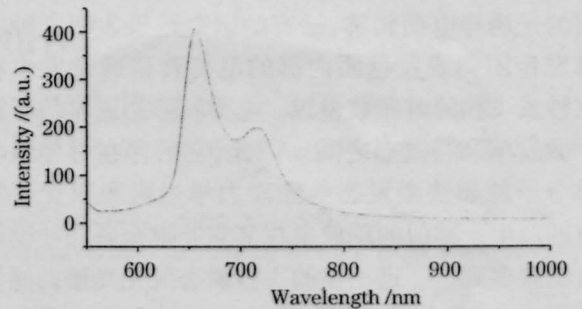


图 3 HTPP-PGMA 的稳态荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of HTPP-PGMA at the excitation wavelength of 532 nm

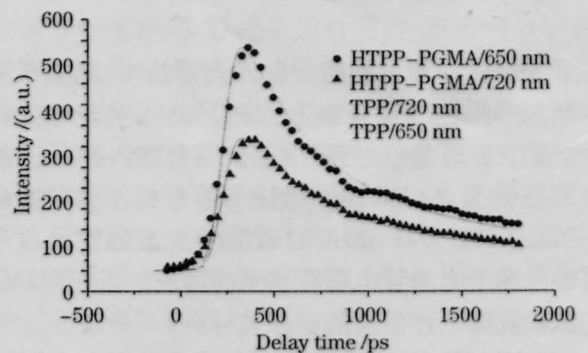


图 4 HTPP-PGMA 在近 Q-带激发下的瞬态荧光弛豫过程

Fig.4 Picosecond transient fluorescence of HTPP-PGMA at 650 and 720 nm

了约 2 个数量级^[4,10]。

图 5 显示了 HTPP-PGMA 的输入和输出脉冲及双稳态响应迟滞回线。由图可看出,输出脉冲明显滞后于输入脉冲即双稳态来源于样品的饱和吸收效应。因此,迟滞回线呈逆时针,双稳态开关时间约为 70 ps。由于实验所用的光强(~8×10⁴ W/cm²)较低,所以样品没有显示出明显的开关过程。

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1 - \exp(-\alpha D)}{\alpha} \left(\frac{2\pi}{n_0 c} \right) \left(\frac{2\omega}{n_0 c} \right) \frac{\epsilon_f(0)}{\gamma_e^2 + \gamma_p^2} \left[\frac{\text{Im}\chi_{xxxx}^{(3)}(\omega; -\omega, \omega, \omega)}{t_0} \exp\left(-\frac{t_d}{t_0}\right) \right] \quad (1)$$

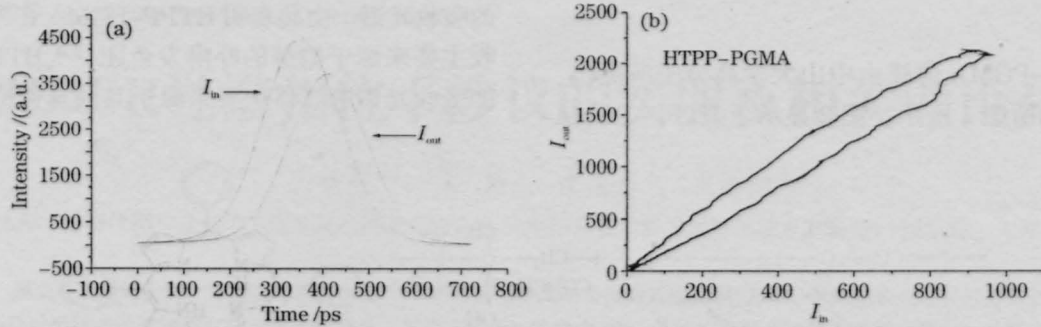


图5 HTPP-PGMA 的瞬态输入和输出脉冲(a)和双稳态响应迟滞回线(b)

Fig.5 (a) Input and output pulses for HTPP-PGMA; (b) Optical bistability hysteresis loop for HTPP-PGMA at 532 nm

以上实验结果表明 HTPP-PGMA 的激发态弛豫过程(~ 300 ps)远快于通常的小分子卟啉(~ 10 ns)。其原因可能是 HTPP-PGMA 中的侧链卟啉发色团之间的光诱导电荷转移,已有的研究表明这种卟啉发色团间或发色团内部的电荷转移通常发生在皮秒或飞秒的时间数量级。电荷转移态通常位于第一激发单态与基态之间。因此,它的存在可导致卟啉分子的超快激发态弛豫动力学过程和双光子吸收的产生。类似的现象也在其它卟啉金属和卟啉聚合物观察到^[6-7]。进一步的飞秒瞬态荧光光谱的测量可以决定 HTPP-PGMA 中的光诱导电荷转移态的形成和弛豫机制。

4 结论

采用皮秒和飞秒超快激光光谱技术,测量了一种新型卟啉侧链聚合物 HTPP-PGMA 荧光弛豫动力学和双光子吸收过程,结果显示 HTPP-PGMA 的激发态弛豫 (~ 300 ps) 远快于通常的小分子卟啉 (~ 10 ns),HTPP-PGMA 的超快激发态弛豫弛过程可能来源于光诱导电荷转移态的形成。进一步的研究希望获得一种新型的光开关材料。

致谢:感谢汪河洲教授对本实验工作的帮助。

参考文献

1 G. Ravindra Kumar, M. Ravikanth, Sudeep Banerjee *et al.*. Third order optical nonlinearity in basket handle porphyrins-

picosecond four-wave mixing and excited state dynamics [J]. *Opt. Commun.*, 1997, **144**(4-6):245-251

2 R. A. Norwood, J.R. Sounik. Third-order nonlinear optical response in polymer thin films incorporating porphyrin derivatives[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(3): 295-297

3 S. Venugopal Rao, N. K. M. Naga Srinivas, D. Narayana Rao *et al.*. Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan[J]. *Opt. Commun.*, 2000, **182**(1-3): 255-264

4 D. V. G. L. N. Rao, F. J. Aranda, D. E. Remy *et al.*. Third-order nonlinear optical interactions in tetrabenzoporphyrins[J]. *Int. J. Non. Opt. Phys.*, 1994, **3**(4):511-529

5 Yang Shaochen, Fu Jingang, GongYuzhe *et al.*. Third-order optical nonlinear response in asymmetric pentaazadentate porphyrin-like metal complexes[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(7): 917-921

杨少辰等.微微秒时域上对二维卟啉类分子材料的三阶非线性光学性质的研究[J]. *光学学报*, 1996, **16**(7): 917-921

6 Liu Zhibin, Pan Haibin, Jin Fen *et al.*. Substituent Effect on the third-order optical nonlinear properties and the excited state relaxation processes in porphyrins. 1996, **16**(7): 922-925

7 W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis *et al.*. Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins[J]. *Opt. Commun.*, 1985, **56**(1): 25-29

8 G. Schweitzer, G. De Belder, L. Latterini *et al.*. Dynamic process in a hexameric benzo-porphyrin studied by femtosecond transient absorption[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**(1-2): 261-267

9 A. T. Gradyushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solovyov *et al.*. Energetics of photophysical processes in chlorophyll-like molecules [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1970, **11**: 387-400

10 H. Z. Yu, J. S. Baskin, B. Steiger *et al.*. Femtosecond dynamics of metalloporphyrins electron transfer and energy redistribution[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **293**(2): 1-8