

文章编号: 0258-7025(2008)01-0017-04

四叔丁基碘代萘酞菁镓的合成及非线性特性

刘大军 何兴权 高正国 段 潜 周奋国

(长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要 合成了四叔丁基碘代萘酞菁镓((t-Bu)₄NcGaI)化合物,利用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱等方法,验证了化合物的分子结构。该化合物的 Q 带在近红外区(801 nm),相对酞菁化合物红移了 70 nm。应用调 Q 倍频纳秒/皮秒 Nd:YAG 脉冲激光,在波长为 532 nm,脉冲宽度为 4.5 ns,重复频率为 2 Hz,脉冲能量 39.8 μJ 的条件下,测试了浓度为 1.22×10⁻⁴ mol/L 化合物 CH₂Cl₂ 溶液的 Z-扫描曲线。测得它的非线性折射率 n_2 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 2.54×10⁻¹¹ esu 和 9.51×10⁻¹² esu。由此计算化合物分子极化率 γ' 为 3.3×10⁻²⁹ esu。

关键词 非线性光学;萘酞菁;Z-扫描;分子极化率

中图分类号 O 657;O 437 **文献标识码** A

Synthesis and Nonlinear Properties of Tetra-Tert-Butylnaphthalocyaninagallium Iodine

Liu Dajun He Xingquan Gao Zhengguo Duan Qian Zhou Fenguo

(College of Chemical and Environmental Engineering,

Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract The tetra-tert-butylnaphthalocyaninagallium iodine ((t-Bu)₄NcGaI) was synthesized. The structure of the compound was tested by elementary analysis, infrared spectrum and hydrogen nuclear magnetic resonance spectrum. Q band of the compound is in the near infrared region (801 nm), red shift about 70 nm compared with phthalocyanine. Z-scan curve of dichloromethane solution of the compound with the concentration of 1.22×10⁻⁴ mol/L was tested by using a frequency-doubled Q-switched Nd:YAG laser with 4.5 ns laser pulse, repeated frequency of 2 Hz and pulse energy of 39.8 μJ at the wavelength of 532 nm. The nonlinear refracting index, n_2 and the third-order nonlinear polarizability, $\chi^{(3)}$ were 2.54×10⁻¹¹ esu and 9.51×10⁻¹² esu, respectively, so the molecular polarizability γ' of the compound was 3.3×10⁻²⁹ esu.

Key words nonlinear optics; naphthalocyanine; Z-scan; molecular polarizability

1 引 言

酞菁类化合物在有机光导体、非线性光学材料、光动力学医疗等信息功能染料中占有重要地位^[1,2]。近年来,酞菁化合物在光学非线性材料方面的研究受到人们的关注^[3,4]。研究表明,在 532 nm 波长处重金属酞菁化合物具有较好的光限幅特性。影响酞菁化合物反饱和和吸收特性的因素主要包括酞菁环中心配位金属原子、酞菁环上的取代基及轴向原子(或基团)^[5,6]。但是重金属酞菁化合物在可见光波段存在基态吸收峰,影响了可见光透射率的提高^[7]。本文合成了四叔丁基碘代萘酞菁镓

((t-Bu)₄NcGaI)化合物,它的分子式为 C₆₄H₅₆N₈GaI, 分子量为 1132.6。其 Q 带吸收峰从可见光波段转移至 800 nm 以外的近红外波段,用 Z-扫描方法研究了四叔丁基碘代萘酞菁镓二氯甲烷溶液在波长为 532 nm,脉冲宽度为 4.5 ns 激光激发下的光学非线性特性。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

美国 PE240C 型元素分析仪。IR(美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型)。¹HNMR(美国 Unity-800

收稿日期:2007-05-26;收到修改稿日期:2007-09-11

作者简介:刘大军(1972—),男,吉林人,副教授,博士,主要从事光学功能高分子材料方面的研究工作。

E-mail:ldj478@sohu.com

型),内标 TMS,溶剂 CDCl_3 。美国 Cary500 型紫外-可见-近红外分光光度计。Z-扫描测量探测光源为美国 Continuum 公司的调 Q 倍频纳秒/皮秒 Nd:YAG 脉冲激光系统。实验所用试剂均为市售分析纯。

2.2 化合物的合成

四叔丁基碘代萘酞菁镓的合成采用液相法,将 0.01 mol 叔丁基苯并异吡啶(自制),0.003 mol GaI_3 放在反应瓶中,加入适量 1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(简称 DBU)和无水喹啉,氮气保护下于 140~180 °C 反应 6 h,冷却至室温后,加入甲醇静置,过滤,然后分别用热的去离子水、甲醇冲洗,然后不溶物用三氯甲烷溶解、过滤,滤液蒸干后,经硅胶柱层析,得到淡黄绿色晶体。

2.3 Z-扫描测试

将化合物溶解在 CH_2Cl_2 溶剂中,浓度为 1.22×10^{-4} mol/L,Z-扫描实验的光路如图 1 所示,实验中所用激光光源为 Continuum 公司的调 Q 倍频纳秒/皮秒 Nd:YAG 脉冲系统,输出激光波长为 532 nm,脉冲宽度为 4.5 ns,重复频率为 2 Hz,脉冲能量为 39.8 μJ ,具有空间高斯线型,在 20 cm 焦距透镜聚焦下,获得的束腰半径 w_0 为 25 μm 。衍射长度 $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$,为 3.7 mm,大于样品的厚度 ($L = 2$ mm),可视为薄样品。样品被放置在聚焦后的高斯光束束腰附近,沿着光束的传播方向移动。样品的透过率在透镜远场处放和不放光学孔径两种情况下同时测量。小孔线性透过率 S 为 0.14。

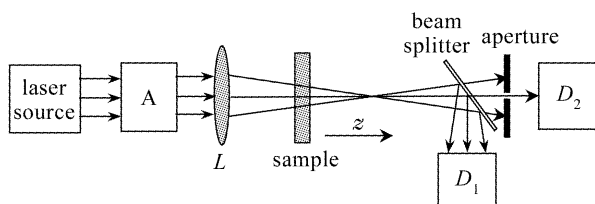


图 1 Z-扫描实验装置图

Fig. 1 Facilities' chart of Z-scan test

3 结果与讨论

3.1 化合物结构

元素分析实测值(% ,括号内为理论值): C: 74.06(75.11), H: 5.32(5.47), N: 11.24(10.95); IR(KBr), ν/cm^{-1} : 1719($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1616, 1507($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1260($\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$), 905(孤立 $\text{H}\delta_{\text{C}-\text{H}}$), 844, 818(两邻 $\text{H}\delta_{\text{C}-\text{H}}$); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.41(\text{s}, 36\text{H}, \text{tBu})$, 7.12~8.30(m, 20H, Ar)。

3.2 电子吸收光谱

无萘环的四叔丁基酞菁化合物的特征吸收谱带 B 带和 Q 带分别位于 432 nm 和 731 nm,由图 2 可以看出,与相应的酞菁金属配合物相比萘酞菁化合物的 Q 带(801 nm)发生了明显红移,最大吸收峰波长 λ_{max} 红移 70 nm 左右,这是萘酞菁的共轭体系比酞菁增大而引起 $\pi-\pi^*$ 能级差降低的缘故。根据现代分子轨道理论, Q 带和 B 带的电子跃迁相当于电子云由分子中心向四周迁移,由于萘酞菁的内环是由 8 个 N 原子和 8 个 C 原子组成的 16 中心 18π 电子的芳香共轭体系, Q 带和 B 带的电子跃迁相当于电子云从 8 个 N 原子和 8 个 C 原子组成的内环共轭体系向外环迁移。而任何可增大分子内氮原子电子云密度的因素都会使 Q 带和 B 带发生红移,反之蓝移。通过苯环替代大大增加了分子内电子的共轭,因此产生了 Q 带较大程度的红移。从谱图中还可以看出,在 450~750 nm 波段,为一较宽的弱吸收区,相对酞菁化合物可见光透过率大大增加,同时在这一波段的高能量激光照射时,化合物处于非共振条件下,有可能发生非线性反饱和吸收效应。

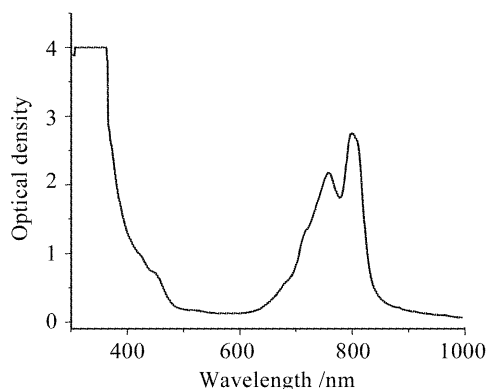


图 2 $(\text{t-Bu})_4\text{NcGaI}$ 氯仿溶液的电子吸收光谱

Fig. 2 Electronic absorption spectrum of $(\text{t-Bu})_4\text{NcGaI}$ in CH_2Cl_2

3.3 非线性特性

实验条件下所测得的样品闭孔和开孔 Z-扫描曲线如图 3,图 4 所示。

由图 3 可以看出,在闭孔 ($S = 0.14$) 情况下,归一化透过率曲线谷先于峰出现,表明样品的非线性折射率 n_2 为正,产生了自聚焦效应。另外,曲线峰谷不对称,峰被抑制而谷被增强,表明存在非线性吸收,相关实验表明^[8] 萘酞菁化合物对不同脉冲宽度的激光的强度相关吸收不同,说明萘酞菁化合物中双光子吸收可以不考虑,非线性吸收主要起源于激发态吸收。样品的非线性折射率 n_2 的大小可表示为

$$\Delta T_{\text{P-V}} \approx 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (1)$$

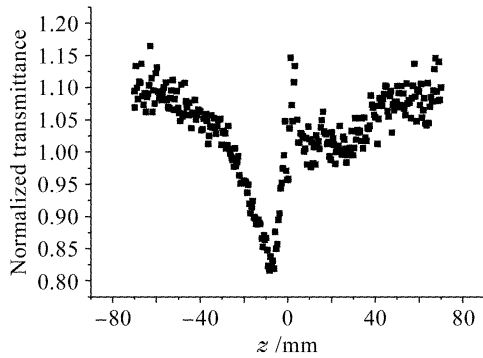


图 3 闭孔情况下测量的样品非线性吸收的 Z-扫描归一化透射率曲线

Fig. 3 Normalized transmissivity Z-scan curve of nonlinear absorption of the sample under closed-aperture

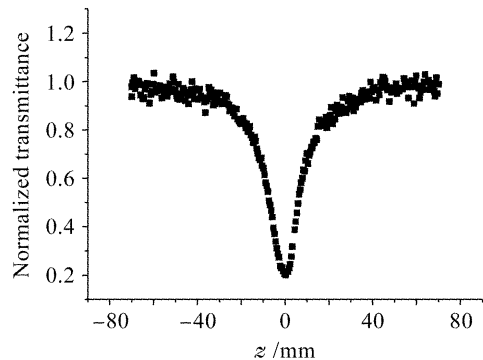


图 4 开孔情况下测量的样品非线性吸收的 Z-扫描归一化透射率曲线

Fig. 4 Normalized transmissivity Z-scan curve of nonlinear absorption of the sample under open-aperture

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda)\gamma I_0 L_{\text{eff}}, \quad (2)$$

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{40\pi}\gamma(\text{m}^2/\text{W}), \quad (3)$$

式中 $\Delta T_{\text{P-V}}$ 为 Z-扫描归一化透射率的峰谷差值, $\Delta\Phi_0$ 为波面在轴上焦点处 ($z=0$) 的相位变化, 其中输入光强 $I_0 = \frac{2E}{\pi^{1.5}\omega_0^2\tau}$, 样品有效长度 $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, 其中 $\alpha = -\frac{\ln(T)}{L}$ 为样品的线性吸收系数, $n_2(\text{esu})$ 和 $\gamma(\text{m}^2/\text{W})$ 分别为高斯和国际单位制的非线性折射率。从(1)~(3)式可求出样品的非线性折射率 n_2 和 γ 分别为 2.54×10^{-11} esu 和 7.46×10^{-18} m^2/W 。

对于样品的非线性吸收系数可以由样品的开孔 Z-扫描实验数据获得, 开孔情况下归一化透射率曲线可表示为

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad m=0, 1 \quad (4)$$

其中

$$q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2), \quad z=0 \quad (5)$$

$$\beta(\text{MKS}) = \frac{4[1 - T(0)]}{I_0 L_{\text{eff}}}, \quad (6)$$

式中“MKS”表示国际单位制。当 β 值不很大时, (6) 式取一级近似, 得

$$\beta = \frac{z^{3/2}[1 - T(0)]}{I(0)L_{\text{eff}}}, \quad (7)$$

式中 $T(0)$ 为 $z=0$ 处的开孔透射率, $I(0)$ 为 $z=0$ 处的瞬时光强。样品初始线性透过率为 87%, 对实验数据进行拟合和计算得到样品的非线性吸收系数 β 为 2.32×10^{-10} m/W 。

假设产生的光学非线性以三阶为主, $\chi^{(3)}$ 实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 和虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 由 $\text{Re}\chi^{(3)} = 2n_0^2\epsilon_0 c\gamma$ 和 $\text{Im}\chi^{(3)} = (\lambda/2\pi)n_0^2\epsilon_0 c\beta$ 给出, 其中 n_0 为薄膜样品的线性折射率, ϵ_0 为真空介电常数, c 为光速, 从而 $\chi^{(3)}$ 的绝对值为 $|\chi^{(3)}| = [\text{Re}\chi^{(3)} + \text{Im}\chi^{(3)}]^{1/2}$, 最终算得样品的 $\chi^{(3)}$ 的值为 9.51×10^{-12} esu。

化合物的分子极化率 γ' 可以由公式 $|\gamma'|(\text{esu}) = \frac{|\chi^{(3)}|(\text{esu})}{NL^4}$ 来计算, 其中 $L = \frac{n_0^2 + 2}{3}$, N 为 1 mL 溶液中样品的分子数, 由此得出样品的分子极化率为 3.3×10^{-29} esu。对于酞菁分子, 无金属酞菁分子 γ' 值为 2×10^{-33} esu, 金属的引入可以提高酞菁的 γ' 值, γ' 值从 $1 \times 10^{-32} \sim 1 \times 10^{-31}$ esu 范围变动^[9]。可见萘环的引入极大地增强了化合物的三阶非线性极化率, 从分子结构来看, 萘酞菁分子共轭性增强, π 电子离域性增强, 这是样品非线性的主要来源, 另外近共振吸收, 对三阶非线性极化率也具有增强作用^[10]。

参 考 文 献

- 1 K. Y. Law. Organic photoconductive materials: recent trends and developments [J]. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(1):449~486
- 2 M. J. Plater, A. Jeremiah, G. Bourhill. Synthesis of soluble halogenated aryloxy substituted indium phthalocyanines [J]. *J. Chem. Soc.*, 2002, (1):91~96
- 3 J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder *et al.*. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines [J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(9):625~627
- 4 K. Mansour, D. Alvarez, K. J. Perry *et al.*. Dynamics of optical limiting in heavy-atom substituted phthalocyanines [C]. *SPIE*, 1993, **1853**:132~141
- 5 Liu Dajun, Duan Qian, Wang Fang *et al.*. Preparation and properties research of reverse saturable absorption materials of alkoxy phthalocyanine Pb [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(7):969~972
刘大军, 段 潜, 王 筋等. 烷氧基酞菁铅类反饱和吸收化合物的制备及性质研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(7):969~972
- 6 Liu Dajun, Zhou Fen'guo, Lü Xiaoxing. Preparation & properties research of two indium phthalocyanine materials [J]. *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*, 2005, **20**(4):53~56
- 7 Chang Qing, Ye Hong'an, Wu Yiqu *et al.*. Optical limiting properties of naphthalocyanine lead [J]. *Acta Optica Sinica*,

- 2004, **24**(3):360~363
 常 青,叶红安,吴谊群 等. 酞酐菁铅化合物的光限幅特性研究[J]. 光学学报, 2004, **24**(3):360~363
- 8 Song Yinglin, Wang Yuxiao, Fang Guangyu *et al.*. Optical limiting properties of tetrabromo-2, 3-naphthalocyanine zinc (II) [J]. *Optical Technique*, 1999, **4**:76~77
 宋瑛林,王玉晓,方光宇 等. 酞酐菁锌化合物的光限幅特性研究[J]. 光学技术, 1999, **4**:76~77
- 9 Wang Jianghong, Yu Congxuan, Shen Yuquan. Progress in organic third-order nonlinear optical materials [J]. *Functional Materials*, 1998, **29**(6):566~573
 王江洪,余从焯,沈玉全. 有机三阶非线性光学材料的研究进展[J]. 功能材料, 1998, **29**(6):566~573
- 10 Yang Xihua, Sun Zhenrong, Ding Liang'en *et al.*. Nonlinear optical properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(10):1415~1419
 杨希华,孙真荣,丁良恩 等. 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚薄膜的非线性光学特性研究[J]. 光学学报, 1999, **19**(10):1415~1419

征 稿 简 则

《中国激光》是由中国光学学会和中国科学院上海光学精密机械研究所共同主办,科学出版社出版的学术期刊,国内外公开发刊。

1. 刊登内容

主要发表我国科技人员在激光理论与技术领域的最新进展,栏目包括:综述、实验技术与元件、激光物理与化学、全息技术、光束传输、光通信及其元器件、光纤元件、测量技术、材料、薄膜、激光应用、激光生物学与医学,等等。请作者在来稿中注明所投栏目,并注明所属中图分类号。

2. 投稿与查询

本刊接受 Email 投稿或网络系统投稿,投稿信箱:submit@siom.ac.cn,网络系统投稿与查询:登录中国光学期刊网 www.opticsjournal.net。来稿请注明作者真实姓名、服务单位、详细通信地址、联系电话、邮政编码及电子信箱。本刊收到稿件后在 2~3 个工作日内 Email 发出收稿通知。作者投稿 2 个月内未收到本刊处理意见,可另投他刊。但需事先告知本刊编辑部。编辑部有权对来稿删改。来稿请勿涉及保密内容,并请提供相关单位证明。来稿请附所有作者签名,作者顺序一经确定,请勿任意删改。可同时提供 6~8 位国内外同行专家的详细通讯方式和研究领域,供送审时参考。

3. 来稿要求

3.1 文字要求

来稿应含中英文题目、摘要、关键词和第一作者简介,全文要求在 5000 字以内。来稿请用小 4 号,1.5 倍或 2 倍行距,另用不同颜色标明文内尤其公式内易混淆的大小写、上下角码、文种、算符等。计量单位一律采用国家标准 GB3100-3102-93 规定,摘要和正文中的缩略词在第一次出现时都必须写出全称,后附缩略词。

3.2 标题与摘要

标题应言简意赅,字数控制在 20 字以内,不使用不公开的外文缩写词(化学符号除外)。中英文摘要请用第三人称叙述,不使用“本文”或“作者”等主语,不引用参考文献、数学公式和化学式。内容应包括四个要素:即研究目的、方法、结果、结论。中英文摘要内容应基本对应,中文摘要 300 字左右,英文摘要 150~180 个单词。

3.3 关键词

每篇论文应给出 4~8 个关键词,第一个列出该文主要工作或内容所属的二级学科名称,第二个列出该文研究得到的成果名称或文内若干个成果的总类别名称,第三个列出该文在得到上述成果或结论时采用的科学研究方法的具体名称,第四个列出在前三个关键词中没有出现的,但作为主要研究对象的事或物质的名称,如有需要,还可以列出作者认为有利于检索和文献利用的第五、第六个等关键词。

3.4 图表

要求设计美观,大小适中,尺寸一般不小于 5 cm×7 cm,线条均匀,主辅线分明,粗线一般为 0.25~0.5 mm,细线一般为粗线的 1/2,图中主线用粗线,如函数曲线等,辅线用细线,如坐标轴线、指示线等;照片要求对比度高,层次清晰。推荐使用三线表。图题、表题须中英文对照,图面、表面一律采用英文。

3.5 参考文献

应引用公开出版物,并仔细核对;欢迎作者充分引用本刊上同行的文献。每条文献应作相应的文献类型标识(见方括号内)。参考文献的原文为英文,请用英文表示,如原文为其他文种,请译成英文,在该文献最后用括号注明,如原为日文,则用(in Japanese),如原文为中文,则给出中文和相应的英文译文。每条文献的顺序和标点如下:专著[M]、学位论文[D]、报告[R]——著者(三名). 文献题名. 版本(专著用),出版地:出版者,出版年. 起止页码;期刊[J]——作者(三名). 论文题目[J]. 刊名,出版年,卷(期):起止页码;专利[P]——专利申请者. 专利题目[P]. 专利国别,专利文献种类,专利号,出版日期;文集[C]——作者(三名). 论文题目[C]. 编者,论文集名,出版地:出版者,年. 起止页码。

3.6 基金资助、作者简介

论文如获省、部级以上的基金资助,须在首页的脚注位置注明基金资助单位全称及批准号。作者简介(含导师简介)应给出姓名(出生年—),性别,籍贯,民族(汉族可省略),职称,学历,研究方向,Email。

4. 收费

本刊遵照中国科协和中国科学院有关文件精神,向录用稿件作者收取适量版面费以聊补本刊的高额亏损。

5. 版权

录用稿件一经刊出,论文版权(含各种介质)均归编辑部所有。本刊向作者酌付稿酬及赠送该期期刊 1 册,抽印本 10 份。

本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)》和中国光学期刊网,著作权使用费在奉寄作者稿酬中一次性支付。如有不同意将文章编入上述数据库者,请事先声明,本刊将作适当处理。

特别声明:凡在国内外正式出版的刊物上登载过的稿件,本刊一律不予刊登。若发现一稿多投者,本刊三年内不接受其稿件,并追补对本刊造成的损失。

凡本刊投稿者,均视作接受上述各项规定,本刊不再另行声明。

本刊在办刊过程中,得到了社会各界的大力协助,谨致谢忱。