

文章编号: 0258-7025(2009)08-1909-09

酞菁类光限幅功能材料

何楠¹ 陈或¹ 刘莹¹ 冯苗^{1,2} 胡正¹ 高丽丽¹

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院教育部结构可控先进功能材料及其制备重点实验室, 上海 200237)
² 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002

摘要 酞菁及其衍生物是一类能在相当宽的紫外可见吸收光谱范围内通过激发态吸收过程限制纳秒激光脉冲强度的理想光限幅材料之一, 可以保护人眼、光学仪器、传感器等免受激光损伤。由于酞菁分子结构的灵活性, 可以在很大程度上通过结构设计或修饰来调节其光限幅响应能力。对酞菁进行轴向取代修饰能有效地防止材料聚集行为, 增强材料的非线性光学和光限幅能力。这类酞菁的纳秒非线性吸收和光限幅行为主要取决于电子吸收谱中位于 Q-带和 B-带之间的激发态吸收性能。着重介绍了近年来基于可溶性轴向和侧基取代的酞菁及其衍生物的光限幅功能材料研究的最新进展。

关键词 非线性光学; 光限幅; 有机合成; 酞菁

中图分类号 TB34; O437 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093608.1909

Phthalocyanine-Based Optical Limiting Functional Materials

He Nan¹ Chen Yu¹ Liu Ying¹ Feng Miao^{1,2} Hu Zheng¹ Gao Lili¹

(¹ Laboratory for Advanced Materials, Ministry of Education, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)
² College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China

Abstract Phthalocyanines are such materials that optically limit nanosecond light pulses in a fairly wide range of the UV/Vis spectrum via excited state absorption processes, which can be used to protect human eyes, optical elements and sensors from intense laser pulses. Optical limiting response can be tailored over a broad range due to the high architectural flexibility of the phthalocyanine structure. A series of new highly soluble axially and peripherally substituted or bridged phthalocyanine-based organic functional materials with excellent optical limiting potential have been reported in recent years. The usual tendency of phthalocyanines to form aggregates can be effectively suppressed by axial substitution. The nanosecond nonlinear absorption and the optical limiting of axially modified phthalocyanines are dominated by a strong triplet state absorption in the optical region comprised between Q-bands and B-bands in their UV/Vis absorption spectra. This review lays special stress on introducing the recent progress in this area.

Key words nonlinear optics; optical limiting; organic synthesis; phthalocyanines

1 引 言

激光技术的迅速发展使人们能够制造出一系列新的性能更为优异的能满足各种不同波长应用需要的激光系统或器件^[1~4]。激光在日常生活中的应用几乎无处不在, CD 播放器、价格和物品清单扫描

器、演讲用激光指示器、镭射电影等都离不开激光技术的支撑。从 20 世纪 70 年代开始激光用作军事目的, 一些国家和地区已开始猎装各种型号和规格的激光武器。激光及激光武器致盲致残人眼、损毁光学元器件、击落导弹和致盲卫星的事件屡见报道。因此

收稿日期: 2008-05-06; 收到修改稿日期: 2008-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(20676034, 20876046)和教育部新世纪优秀人才计划(NCET-05-0413)资助项目。

作者简介: 何楠(1983—), 女, 博士研究生, 主要从事有机激光防护材料方面的研究。E-mail: henansci@gmail.com

导师简介: 陈或(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事有机高分子光电材料方面的研究。

E-mail: oematerials@yahoo.com(通信联系人)

开发和研究能满足军用和民用需要又不影响图像观测传输的新型材料和器件已成为世界发达国家努力追求的目标。在非线性光学领域诸多重要应用中,设计和制备基于非线性光学原理的具有弱分子间相互作用、能在很宽的光谱范围内展现出大的非线性吸收、纳秒或皮秒级超快响应时间和高的光限幅损害阈值的有机/高分子非线性光学(NLO)功能材料已成为激光防护领域的一个热点研究领域^[5~12]。

光限幅是一种非线性光学现象,即当一束强激光通过光限幅材料时,这些材料能有效地将激光强度降低到光学仪器及人眼能接受的水平。最重要的光限幅机理就是非线性吸收、非线性折射和非线性散射。非线性折射率为负值的光学材料不仅使照射在表面的光束发生自散焦现象,还可使大量入射光的能量通过光学测量系统的出口狭缝被吸收。非线性吸收系数为正的材料可发生反饱和吸收,其特征是:在一般强度的光照射下有较高的透过率,但在高强度光辐照时光在材料中的透过率降低。反之,如果入射光强度增强,透过率也随之增大,则称为饱和吸收。具有饱和吸收性质的光学材料的非线性吸收系数通常为负值。在反饱和吸收时,光限幅材料可使电子迅速激发到过渡态,在弱光照射下材料几乎是透明的,而在强光下却不透明。性能优良的反饱和吸收材料,其激发态与基态的吸收交叉截面的比值较高,系间串跃速率大,内部转换时间长,系间串跃量子产率高,三重态的寿命长。在这种情况下材料的激发三重态就可以吸收大量的入射激光,使激光强度大大减弱,从而起到保护传感器的作用。与三阶磁化率的虚部有关的双光子吸收也可以作为光限幅机理。通过增强双光子吸收作用,可以光学限制波长在 600~800 nm 之间的光吸收;而对于 400~600 nm 范围内的光的吸收则由具有反饱和吸收特性的光限幅材料来完成。因此在实际光限幅材料的设计中若能有效地将饱和吸收材料与反饱和吸收材料的特性结合则是非常理想的。

基于酞菁(Phthalocyanine, Pc)的材料具有很强的非线性光学响应,这点与 C₆₀ 及其有机/高分子衍生物相类似。酞菁能在相当宽广的紫外-可见(UV/Vis)光谱范围内通过激发态吸收过程限制纳秒激光脉冲的强度,具有良好的热稳定性和可加工性,对其分子结构进行裁剪设计可以有效调节材料的非线性光学和光限幅响应性能^[1~6, 11, 13~16]。酞菁的电子吸收光谱是以位于可见光谱红端 600~700 nm 处的强的 Q 带(摩尔吸收系数常常超

过 10⁵ cm²/mol)和位于可见光谱蓝端 300~400 nm 处的 B 带为特征的。在金属酞菁溶液的光谱中,强的 Q 带起源于 A_{1g}(a_{1u}²) 基态和具有 E_u(a_{1u}¹e_g¹) 对称性的第一激发单重态之间的双重简并的 π-π* 跃迁。另一个 π-π* 跃迁(B 带)是源于从 a_{2u} 或 b_{2u} 轨道到 e_g 轨道(LUMO)之间的跃迁。由于减弱的 D_{2h} 分子对称性,在无金属酞菁的情况下,所有态都是非简并的, Q 带跃迁在 x 或 y 方向发生极化,裂分为两个带。酞菁化合物在由 Q 带和 B 带组成的光学区域内的非线性吸收机理涉及到激发态的布居。与基态相比,酞菁激发态吸收更能有效地吸收激光,这就是通常所说的由多光子吸收而导致的反饱和和吸收现象。大量研究表明,酞菁化合物所展现出来的反饱和和吸收现象是由于激光辐照时发生了从能量最低的激发单重态(S₁)到能量最低的三重态(T₁)之间的系间串跃,从而导致在纳秒级的时间范围内 T₁ 布居数的迅速增加。

2 酞菁的制备

酞菁的首次亮相是在 1907 年^[17]。合成酞菁时常常以苯甲酸或其衍生物如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰亚胺、邻苯二酰胺、邻氰基苯甲酰胺或邻苯二腈等为原料合成。在有些情况下,需要加入少量 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)作催化剂以促使邻苯二腈在溶液中发生环化四聚反应生成酞菁。当有金属盐存在时,可生成相应的金属酞菁。图 1 给出了常用的 3 种最基本的合成酞菁的方法,酸酐-尿素合成法、邻苯二腈合成法和 1,3-二亚氨基异吡啶啉合成法。对反应前体的取代基加以修饰可以制备出多种侧基取代的无金属酞菁及金属酞菁化合物。如果酞菁的中心元素是具有三价或三价以上金属或非金属元素,如 In³⁺, Ga³⁺, Ti⁴⁺, Si⁴⁺ 等,则可以通过对中心元素进行轴向取代修饰合成轴向修饰的酞菁衍生物。对于酞菁环骨架 π 电子共轭体系进行扩展则可得到萘酞菁及其他大环酞菁衍生物。对称二取代前体会生成八取代酞菁,不对称取代前体反应后得到的酞菁具有 4 种同分异构体(如图 2 所示)。M. Sommeraner 等^[18]首次分离出了四取代酞菁的 4 种同分异构体,通过核磁共振(NMR)确定了各自的结构。与八取代酞菁相比,四取代酞菁有更好的溶解性,主要原因是其在固相中有较低的有序度,这样可与溶剂分子产生强的相互作用而容易分散。

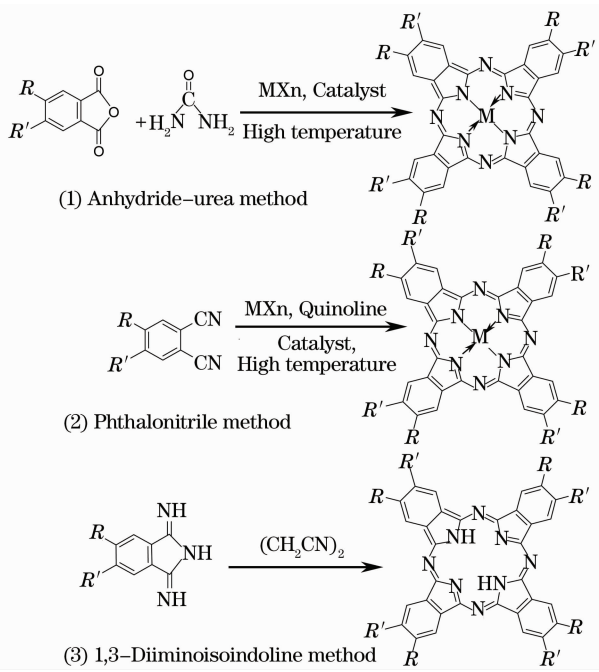


图 1 酞菁的基本合成步骤

Fig. 1 Synthesis methods of phthalocyanines

3 酞菁类光限幅材料研究

第一篇报道酞菁的三阶非线性光学特性的文章主要涉及到基于无侧基取代的镓酞菁(PcGaCl)和铝酞菁(PcAlF)的非线性光学材料^[19]。在波长位于 1.064 μm 处测得的 PcGaCl 的三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 值是 PcAlF 的一半。与没有轴向配体的酞菁化合物的 $\chi^{(3)}$ 值相比,带有轴向配体的酞菁(如 PcVO, PcTiO, PcAlF, PcGaCl 和 PcInCl 等)在三次谐波发生(THG)测试中都呈现出很高的 $\chi^{(3)}$ 值。在轴向取代的酞菁化合物中,由于存在中心金属-轴向配体偶极矩,使得 π 电子分布发生改变,从而诱导分子的电子结构发生相应变化。1989 年首次报道了铝酞菁的光限幅性能^[20],材料在甲醇溶液中表现出了反饱和吸收特性,较强的反饱和吸收是其产生光限幅响应的主要原因。随后几年中很多具有被动响应光

表 1 能与酞菁中心空穴进行配位的元素

Table 1 Elements used to incorporate into the central cavity of the phthalocyanine

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB		IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	H																
2	Li	Be															
3	Na	Mg										Al	Si	P			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As		
5			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb		
6		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb			
7		Ac															

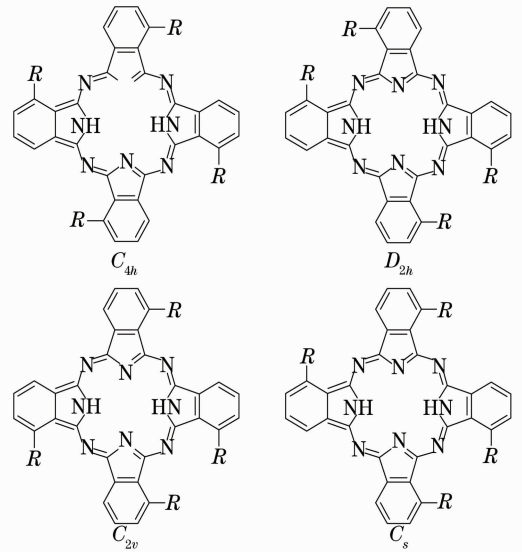


图 2 1, (4)-四取代酞菁的 4 种同分异构体结构

Fig. 2 Four structural isomers of 1, (4)-tetrasubstituted phthalocyanine

限幅性能的酞菁化合物被陆续开发出来。

至今为止,已有约 70 种金属和非金属元素(见表 1)被作为酞菁大环的中心配位元素嵌入到酞菁分子结构中。除了与酞菁分子大环结构上的氮原子配位外, Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{4+} 等还能与各种轴向配体配位,引入轴向偶极矩,进而改变酞菁分子的电子结构特征。各种轴向取代基的引入,侧向取代基的数目及其在酞菁芳香环上的位置对材料的溶解度、电子吸收特性和非线性光学性能产生很大的影响^[1-6,14,21,22]。含有重原子的酞菁材料在器件优化设计中起着很重要的作用,用这种材料制备的器件在线性透过率为 70% 时可使通过该器件的入射激光光强衰减 10^4 倍^[23]。由于酞菁分子结构可灵活裁剪的特点,通过化学或物理手段修饰后可设计合成多种轴向和侧基取代以及不同中心金属配位原子的酞菁化合物,并精确调节它们包括光限幅响应在内的非线性光学响应速度和大小,使之能够满足不同目标应用的需要。

(续表 1)

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am								

3.1 侧基取代酞菁光限幅材料

在酞菁环周围引入烷基、烷氧基以及卤族元素等取代基可明显改善无取代酞菁溶解度差的问题,同样取代基属性的不同也会对酞菁的光限幅性能有所影响。如图 3(1~4)是具有不同侧基取代基团的钛氧酞菁^[24],当酞菁侧基被供电子基团如烷氧基取代时,其基态与激发态的分子偶极矩有减小的趋势。

当侧基为空间位阻较大的基团时,还可以显著抑制酞菁化合物的聚集作用,提高其光限幅能力。在酞菁分子大环空间位阻较大的 α, β 位引入枯基苯酚衍生物基团得到无金属酞菁 5, 6^[25](见图 4),在高浓度溶液(大于 1.5×10^{-3} mol/L)中,无金属酞菁的 α 位空间位阻更大,进行取代后得到的化合物

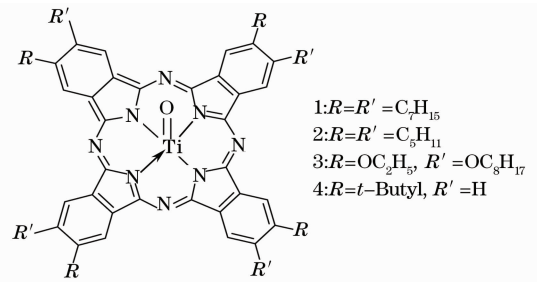


图 3 几种侧基取代钛氧酞菁 1-4

Fig. 3 Molecular structures of oxy-titanium Pcs 1-4
 分子间聚集效应大大降低, α 位取代无金属酞菁 5 形成二聚体的效应仅为 β 位取代无金属酞菁 6 的五十之一,这对于设计有效减小聚集效应的侧基取代酞菁化合物有很大启发性。

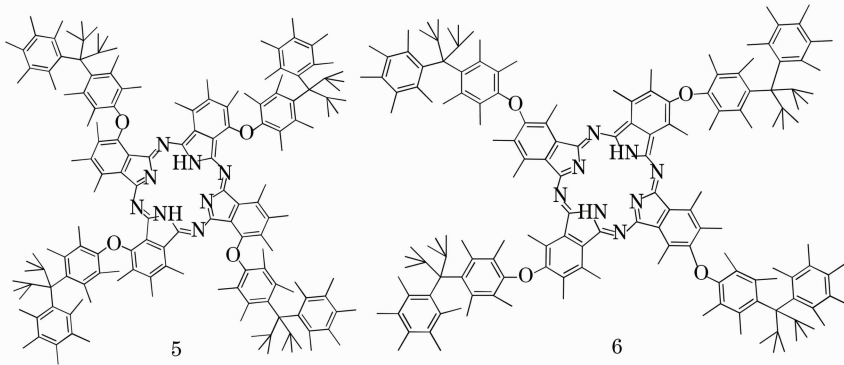


图 4 侧基取代无金属酞菁 5,6

Fig. 4 Molecular structures of peripheral substituted metal-free Pcs 5,6

3.2 轴向取代金属酞菁光限幅材料

在轴向取代的酞菁化合物中,不同轴向取代基团的位置和数目对材料的电子吸收光谱和非线性光学性能有很大影响,由于存在中心金属-轴向配体偶极矩,使 π 电子分布发生改变,从而诱导分子的电子结构发生相应变化。在可见光区,轴向取代能够通过抑制在非线形光学过程中的激发态衰减来有效促进或提高激发态吸收的效率,从而达到提高材料光限幅性能的目的。使用 THG 技术可测量多种酞菁化合物的 $\chi^{(3)}$ 值,与没有轴向配体的酞菁化合物相比,带有轴向配体的酞菁在 THG 测试中都呈现出很高的 $\chi^{(3)}$ 值。近年来对镍酞菁、镓酞菁、钆酞菁纳秒光限幅性能的研究取得了巨大进展。初步结果表明,轴向修饰对于材料的 UV/Vis 吸收光谱(或电子吸收谱)的影响甚小,但能极大地增加材料的溶解度,抑制材料在溶液和在固相中的分子聚集行为,促

进或提高材料的非线性光学和光限幅响应能力。

Shirk 等^[26,27]详细研究了卤素轴向取代基对钆酞菁光限幅性能的影响。轴向取代的钆酞菁非线性光学性质明显增强,如图 5 所示。图 5 中 7a 和 7c 的激光解析瞬态吸收光谱研究结果表明,虽然由于轴向碘取代基的重原子效应使得 7c 的系间串越效率高于 7a,但二者的三重态吸收量子效率接近相同。轴向取代基为烷基的钆酞菁 7d,7e 暴露于日光或强光下均不稳定,可能是垂直于轴方向上的具有 SP^2 杂化形式 C 原子的 In-C 键对光辐射更加稳定,从而使得酞菁大环相对不稳定,见光易分解。7e 在普通有机溶剂中的溶解性要优于 7a,表现出较高的非线性吸收系数、较低的限幅阈值和高入射光强度时更低的透过率。二者在 500 ns 左右 300 ps 内产生三重态吸收,三重态寿命要大于激光脉冲的脉宽 $1 \sim 10$ ns,说明高效系间串越引起超快的三重态

吸收是产生非线性光学吸收的主要原因,5种轴向取代酞菁化合物在400~600 nm的光学窗口内

均表现出很强的反饱和吸收性质。

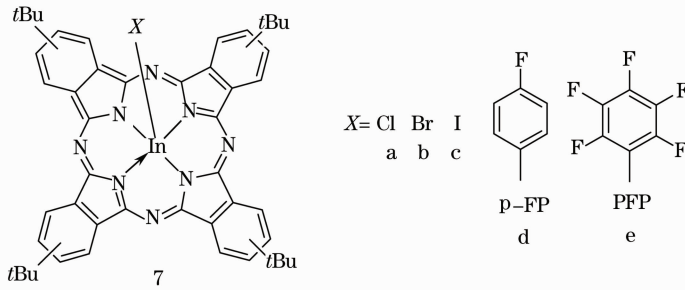


图5 轴向取代酞菁7

Fig. 5 Molecular structures of axially substituted indium Pcs 7

Chen等^[28]在含氮配体四甲基乙二胺(tmed)的存在下采用Wurtz偶联反应成功制备出第一个具有直接金属-金属键的酞菁二聚物8(In-In键距0.324 nm)(见图6)。实验测得该化合物表现出增强的非线性光

学 and 光辐性能^[29]。酞菁二聚体8~12(见图6)也表现出了较强的反饱和吸收性能^[30,31]。与酞菁一样,镓酞菁单体及其二聚物13~17(见图7)也表现出典型的反饱和吸收性质^[5,6,29,31~34]。

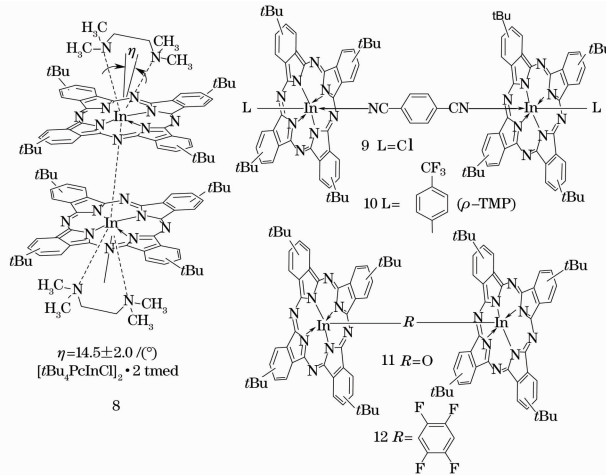


图6 四叔丁基取代酞菁二聚物8~12

Fig. 6 Molecular structures of tetra-tert-butyl-indium Pcs dimer 8~12

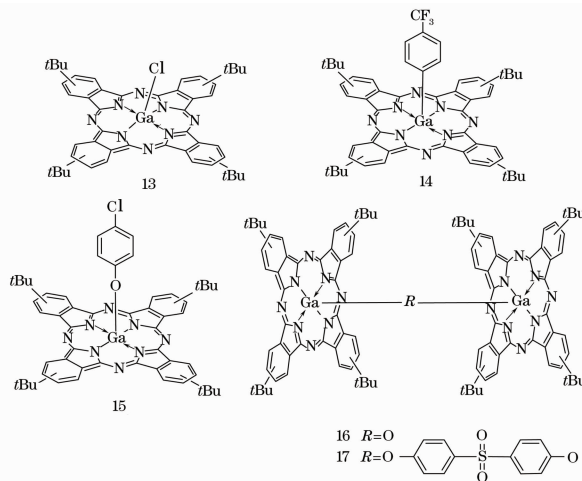


图7 四叔丁基取代镓酞菁二聚物13~17

Fig. 7 Molecular structures of tetra-tert-butyl-gallium Pcs 13~17

M. Barthel 等^[35,36] 利用钛氧酞菁中金属 Ti 原子的亲电性质以及 O, S 原子的亲核性质合成了一系列轴向取代钛酞菁化合物 18 和钛氧酞菁二聚体 19 (见图 8)。研究发现在轴向取代的钛酞菁 18 中, 当轴向向苯基取代基上有吸电子基 CH_2CN , CHO , CN 时, 它们(b, d, e)在紫外可见吸收光谱中的 Q

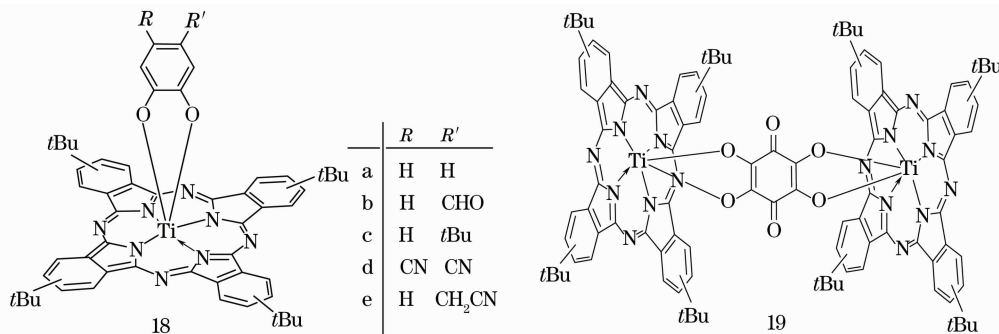


图 8 轴向取代钛酞菁 18 和钛菁二聚物 19

Fig. 8 Molecular structures of axially substituted titanium Pc 18 and titanium Pc dimer 19

比较了几种轴向取代钛酞菁溶液在强光照射下的透过情况, 在相同强度的入射光辐射下, d 的非线性透过率最低, 光限幅性能最好, c 对高强度光的抑制作用最低。钛氧酞菁二聚体 19 中一个分子有两个有效的非线性吸收单元, 其光限幅响应较钛氧酞菁单体有显著增强, 但由于其结构非常对称, 对非线性光学性能增强的幅度略小于结构不对称的钛酞菁 d。

2005 年 Chen 等^[37] 报道了一种新的含 [60] 富勒烯的有机配体轴向取代的钛酞菁化合物 20 (见图 9) 的合成方法。该方法改进了传统合成共价键和有机功能基团的不对称酞菁的方法。在金属酞菁分子骨架平面引入垂直于酞菁环平面的轴向偶极矩, 改变其 π 电子分布, 进而调节其电子结构特征。通过 Gaussian-98 应用软件计算了该化合物的优化结构和 HOMO/LUMOs 分子轨道。电化学数据和纳秒瞬态激光解析实验证明了分子内电荷分离性能。在瞬态吸收谱中位于 790 nm 和 1020 nm 的谱带分别归属于 $\text{PcTi}^{\bullet+}$ 和 $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ 。开孔 Z-扫描实验表明该化合物拥有很强的非线性反饱和和吸收性能。

3.3 π 电子扩充——萘酞菁光限幅材料

酞菁类化合物的 π 电子扩充可得到萘酞菁 (Naphthalocyanine, Nc) 单体、二聚体以及轴向取代萘酞菁。由于有更大的 π 电子共轭体系, 其非线性光学响应性能要优于酞菁。萘酞菁化合物的 B 带吸收与酞菁相比差别不大, 仍位于 300~400 nm 之间, Q 带发生了明显红移, 大约位于近红外区域的

带较钛氧酞菁单体发生红移; 当轴向苯基取代基上有供电子基叔丁基 (tBu) 时, 钛酞菁 c 在紫外可见吸收光谱中的 Q 带较钛氧酞菁单体发生蓝移; 而轴向桥联的钛酞菁 19 的紫外可见吸收光谱几乎和钛氧酞菁单体相同。

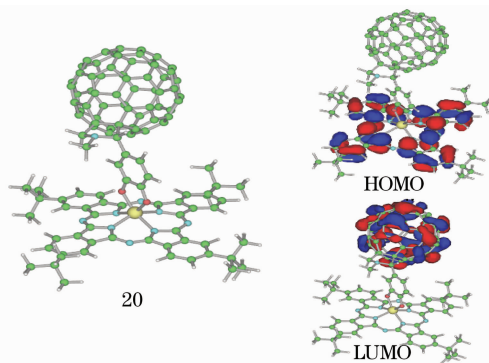


图 9 轴向取代钛酞菁- C_{60} 20

Fig. 9 Molecular structures of axially substituted titanium Pc- C_{60} dyad 20

800 nm 附近, 其 Q 带与 B 带之间的光学窗口较酞菁更加明显。1,2-位取代萘酞菁的紫外可见吸收光谱和相应的酞菁几乎是一样的。因而到目前为止, 关于萘酞菁光限幅性能的研究主要集中在 2,3-位取代萘酞菁上。

萘酞菁在溶液和固相中有较酞菁更强的聚集行为, 溶解度较低, 这些问题可以通过在萘酞菁中引入侧基和轴向取代基加以改善; 另一方面, 不同的中心金属原子对萘酞菁的三阶非线性吸收性质影响很大, 性能优与劣的材料三阶非线性吸收系数能差几个数量级。Nalwa 等^[38] 检测了一系列具有不同数目和种类的侧基烷基链取代的萘酞菁化合物的非线性光学性质, 得出环大小的变化和配体的改变最终会影响到分子堆砌的结论, 并由此引起分子间的相互作用和光学非线性的变化。不同中心金属原子对萘酞菁化合

物非线性光学性质影响很大,几种不同中心金属原子取代的酞菁三阶非线性磁化系数从大到小依次为: $\text{VONcR}_4 > \text{CuNcR}_4 > \text{ZnNcR}_4 > \text{NiNcR}_4 > \text{PdNcR}_4$ 。

为了进一步改进酞菁的化学稳定性和溶解度, Yang 等^[39]合成了十六氟取代镓酞菁单体 21 及相应的轴向氧桥联镓酞菁二聚物 22(见图 10)。

吸电子基团—氟原子的引入极大地分散了酞菁共轭芳环上的电子密度,从而有效增加了光稳定性。镓酞菁二聚物 22 的光限幅阈值为 $450 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,显著优于在相同实验条件下测得的 C_{60} 光限幅阈值 $1248 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,他们的工作为进一步优化材料分子设计奠定了良好的实验基础。

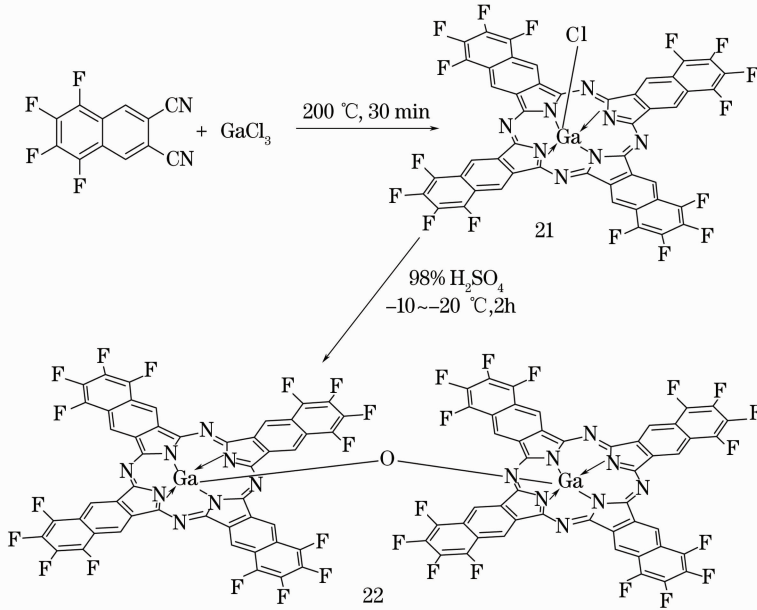


图 10 侧基全氟取代镓氯酞菁 21 及其二聚物 22

Fig. 10 Molecular structures of perfluorinated gallium chloride NPs 21 and its dimer 22

Dini 等^[40]合成了侧基为溴原子取代的铟酞菁 23(见图 11),随着溶液浓度的增加,UV/Vis 吸收谱中 Q 带有宽化迹象,说明发生了聚集效应。通过对 23 进行开孔及闭孔 Z 扫描研究显示出其具有强烈的反饱和吸收特征。此外,作者结合实验和理

论计算,系统地研究了在不同入射光能量密度下,材料线性与非线性光学透过率的变化和分子基态与激发态交叉吸收截面的差异。结果表明,侧基取代基“溴原子”的引入极大地提高了光活性分子的稳定性,大大增加了材料的非线性光学吸收系数。

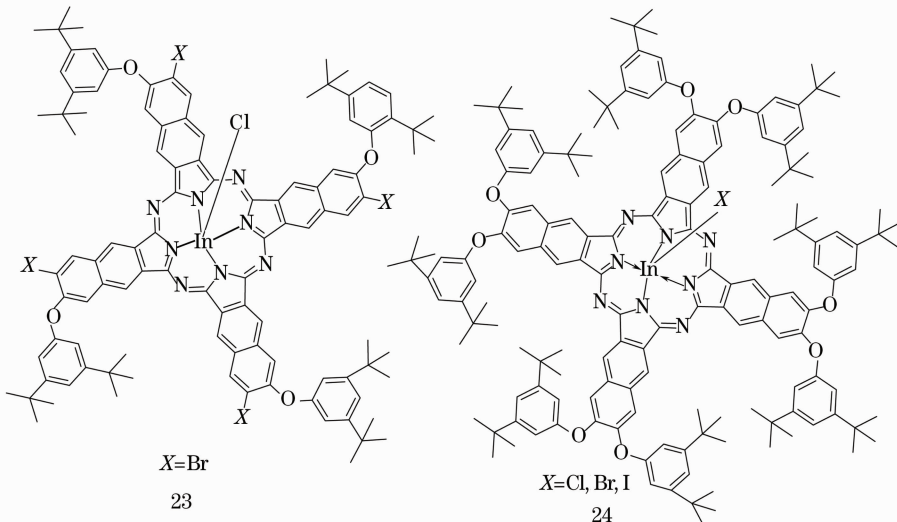


图 11 侧基取代铟氯酞菁 23,24

Fig. 11 Molecular structures of peripheral substituted indium chloride NPs 23,24

Sun 等^[41]制备了卤素轴向取代的酞菁菁 24 (见图 11),研究了轴向取代基 Cl, Br, I 对酞菁菁光物理性质的影响趋势。它们对酞菁菁化合物的线性吸收光谱、发射光谱影响不大。然而,由于重原子效应, NcInI 与 NcInBr 的三重态寿命与三重态量子产率明显优于 NcInCl。对其光限幅效应的研究表明,其中以 NcInI 的激发态与基态交叉吸收截面比最大;当入射光能量密度为 $1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NcInCl 的非线性透过率为 27%, 而 NcInI 仅为 16%, 因此 NcInI 的光限幅性能最佳。高效三重态量子产率和较大激发态与基态交叉吸收截面比是导致 NcInI 优异光限幅性能的直接原因。

4 结束语

酞菁及其衍生物在分子结构上具有高度的灵活性,可以在很大程度上对其物理、光电子和化学性质进行修饰或剪裁。NLO 器件的光谱带宽(或窗口大小)、基态和激发态吸收谱的形状及其寿命,都可以用分子工程方法通过改变轴向或侧向取代基的数目和种类、中心金属阳离子的类型和化合物大环结构来加以修饰或调节。遗憾的是,在过去的 20 多年里,人们并没有很好地去研究或确立“材料的基本结构参数和非线性光学性质”之间的关系,这明显不利于通过分子结构修饰进一步改良基于已知的酞菁类材料的非线性光学和光限幅性能,妨碍了创新设计新型有机/高分子非线性光学材料的发展。另一方面,由于缺乏一个统一的公认衡量标准,试图将不同研究人员或不同研究机构所报道的材料的非线性光学过程、波长响应范围和测量技术进行比较基本上是徒劳的,这似乎已成为所有非线性光学研究领域亟待克服或解决的共性问题。因此,有必要思考在不久的将来,如何将识别 NLO 材料所用到的各种不同的检测手段和分析方法标准化,规范化。材料科学的发展需要高性能的 NLO 器件,除了继续通过分子修饰的方法来进一步提高一些已知的性能较为优异的材料非线性光学性能外,一个迅速成长的合成与制备新领域将涉及到对基于酞菁(卟啉)-富勒烯体系的电子给体-受体二元、三元体系等超分子反饱和功能材料的创新设计和合成及纳米级非线性光学材料的制备新技术的开发。

参 考 文 献

1 Xu Jie, Zhao Shanghong, Wang Huaijun *et al.*. High power optical fiber laser for tactical laser weapon[J]. *Laser Journal*,

2007, **28**(5): 6~7

胥 杰,赵尚弘,王怀军等. 高功率光纤激光器用于战术激光武器[J]. *激光杂志*, 2007, **28**(5): 6~7

2 Wang Pinghe, Liao Xian, Rao Yunjiang. A novel self-exciting Brillouin erbium-doped fiber laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2200~2204

汪平河,廖 弦,饶云江. 一种新型自激发布里渊掺铒光纤激光器[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2200~2204

3 Wang Qingyue, Hu Minglie, Song Youjian *et al.*. Large-mode-area photonic crystal fiber laser output high average power femtosecond pulses [J]. *Chinese. J. Laser*, 2007, **34**(12): 1603~1606

王清月,胡明列,宋有建等. 用大模场光子晶体光纤获得高功率飞秒激光[J]. *中国激光*, 2007, **34**(12): 1603~1606

4 Wang Yuanhu, Qu Yanchen, Zhao Weijiang *et al.*. Tunable TEA CO₂ laser by a two-dimensional scanning system [J]. *Chinese. J. Laser*, 2008, **35**(3): 359~362

王元虎,曲彦臣,赵卫疆等. 二维振镜调谐 TEA CO₂ 激光器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 359~362

5 Y. Chen, M. E. El-Khouly, J. J. Doyle *et al.*. Phthalocyanines and Related Compounds: Nonlinear Optical Response and Photoinduced Electron Transfer Process [M]. *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California, USA, 2008, **2**: 151~181

6 Y. Chen, M. Hanack, Y. Araki *et al.*. Axially modified gallium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**(6): 517~529

7 A. Krivokapic, H. L. Anderson, G. Bourhill *et al.*. Meso-tetraalkynyl porphyrins for optical limiting-a survey of group III and IV metal complexes [J]. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(9): 652~656

8 Wang Fangfang, Zhang Kun, Zhu Baohua *et al.*. Substituent effect on the third-order nonlinear optical properties of porphyrin compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 132~137

王芳芳,张 琨,朱宝华等. 取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 132~137

9 G. J. Zhou, W. Y. Wong, C. Ye *et al.*. Optical power limiters based on colorless di-, oligo-, and polymetallaynes; highly transparent materials for eye protection devices[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**: 963~975

10 L. Smilowitz, D. McBranch, V. Klimo *et al.*. Enhanced optical limiting in derivatized fullerenes [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(13): 922~924

11 H. S. Nalwa, J. S. Shirk. Phthalocyanines; Properties and Applications[M]. Eds Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., VCH Publishers, Inc., New York, 1996

12 C. W. Spangler. Recent development in the design of organic materials for optical power limiting[J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**: 2013~2020

13 J. J. Doyle, B. Ballesteros, G. Torre *et al.*. Combination of phthalocyanine and fullerene moieties for optical limiting [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **428**: 307~311

14 G. Torre, P. Vazquez, F. Agullo-Lopez *et al.*. Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds[J]. *Chem. Rev.*, 2004, **104**: 3723~3750

15 M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting [J]. *Synth. Met.*, 2004, **141**: 231~243

16 N. B. Mckeown. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function[M]. Cambridge University Press, 1998

17 A. Braun, J. Tchemiac. Phthalocyanines; Synthesis [J]. *J. Chem. Ber.*, 1907, **40**: 2709~2718

18 M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack. Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra substituted phthalocyanines with

- newly developed HPLC phases [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(42): 10085~10093
- 19 Z. Z. Ho, C. Y. Ju, W. M. Hetherington III. Third harmonic generation in phthalocyanines [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(2): 716~718
- 20 C. Y. Ju, W. M. Hetherington III, D. R. Coulter *et al.*. Optical limiting in solution of metallophthalocyanines and naphthalocyanines [C]. *SPIE*, 1989, **1105**: 42~46
- 21 M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel *et al.*. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219-221**: 235~258
- 22 Q. M. Tian, S. Yanagi, K. Sasak *et al.*. Syntheses and nonlinear optical properties of nonaggregated metallophthalocyanines [J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1998, **15**(2): 846~853
- 23 P. A. Miles. Bottleneck optical limiters; the optimal use of excited-state absorbers [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33** (30): 6965~6979
- 24 F. Henari, A. Davey, W. J. Blau *et al.*. The electronic and non-linear optical properties of oxo-titanium phthalocyanines [J]. *J. Porph. Phthal.*, 1999, **3**(5): 331~338
- 25 D. Dini, M. Barthel, T. Schneider. Phthalocyanines and related compounds as switchable materials upon strong irradiation; the molecular engineering behind the optical limiting effect [J]. *Sol. St. Ionics.*, 2003, **165**: 289~293
- 26 J. S. Shirk, R. G. S. Pong, S. R. Flom *et al.*. Effect of axial substitution on the optical limiting properties of indium phthalocyanines [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 2000, **104**: 1438~1449
- 27 H. Heckmann. New dyes for optical limiting; indium phthalocyanines and naphthalocyanines [D]. Tuebingen; Tuebingen University, 1999
- 28 Y. Chen, M. Barthel, M. Seiler *et al.*. An axially bridged indium phthalocyanine dimer with an In-In bond [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2002, **41**: 3239~3242
- 29 Y. Chen, M. Fujitsuka, S. M. O'Flaherty *et al.*. Strong optical limiting of soluble axially substituted gallium and indium phthalocyanines [J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(11): 899~902
- 30 Y. Chen, D. Dini, M. Hanack *et al.*. Excited state properties of monomeric and dimeric axially bridged indium phthalocyanines upon UV-Vis laser irradiation [J]. *Chem. Commun.*, 2004, **3**: 340~341
- 31 Y. Chen, L. R. Subramanian, M. Fujitsuka *et al.*. Synthesis and optical limiting properties of axially bridged phthalocyanines: [tBu₄PcGa]₂O and [tBu₄PcIn]₂O [J]. *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**(18): 4248~4254
- 32 Y. Chen, L. R. Subramanian, M. Barthel *et al.*. Synthesis and characterization of soluble axially substituted tetra-(tertbutyl) gallium(III) phthalocyanines [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1032~1034
- 33 Y. Chen, S. M. O'Flaherty, M. Hanack *et al.*. Synthesis and optical limiting properties of new axially aryloxy substituted gallium phthalocyanines [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(10): 2405~2408
- 34 H. Bertagnolli, W. J. Blau, Y. Chen *et al.*. Synthesis, characterization and optical limiting properties of a gallium phthalocyanine dimer [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15** (6): 683~689
- 35 M. Barthel, M. Hanack. Axially substituted titanium (IV) phthalocyanines [J]. *J. Porph. Phthal.*, 2000, **4**: 635~638
- 36 D. Dini, M. Barthel, M. Hanack. Phthalocyanines as active materials for optical limiting [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, **20**: 3759~3769
- 37 Y. Chen, M. E. El-Khouly, M. Sasaki *et al.*. Synthesis of the axially substituted titanium Pc-C₆₀ dyad with a convenient method [J]. *Org. Lett.*, 2005, **7**(8): 1613~1616
- 38 H. S. Nalwa, A. Kakuta, A. Muko. Third-order nonlinear optical properties of a vanadyl naphthalocyanine derivative [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(6): 1097~1100
- 39 G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee *et al.*. Synthesis and nonlinear optical properties of fluorine-containing naphthalocyanines [J]. *Chem. Eur. J.*, 2003, **9** (12): 2758~2762
- 40 D. Dini, M. J. F. Calvete, M. Hanack. Nonlinear transmission of a tetrabrominated naphthalocyaninato indium chloride [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**: 12230~12239
- 41 W. F. Sun, G. Wang, Y. J. Li. Axial halogen ligand effect on photophysics and optical power limiting of some indium naphthalocyanines [J]. *J. Phys. Chem. A.*, 2007, **111**: 3263~3270