

文章编号: 0258-7025(2010)10-2599-06

含硫芴基的三苯胺多枝衍生物的光限幅特性

王筱梅¹ 罗建芳¹ 王晓宏¹ 陶绪堂²

(¹ 苏州科技学院化学与生物学院, 江苏 苏州 215009
² 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要 强双光子吸收有机分子在激光光限幅领域具有重要应用价值。通过测量纳秒脉冲下输入/输出光强的变化、纳秒/飞秒抽运下分子的双光子吸收以及单光子荧光衰减曲线, 研究了一系列含硫芴基的三苯胺衍生物对纳秒激光的光限幅特性与机制。结果表明, 分子激发态寿命与激光脉宽在同一量级有助于激发态再吸收; 具有长激发态寿命的多枝形分子其激发态再吸收更明显、表观双光子吸收截面显著增大, 有利于提高分子的光限幅效率。

关键词 非线性光学; 双光子吸收; 激光光限幅; 激发态再吸收; 硫芴; 三苯胺多枝分子

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103710.2599

Optical Limiting of Triphenylamine-Based Chromophores Containing Dibenzothiophene

Wang Xiaomei¹ Luo Jianfang¹ Wang Xiaohong¹ Tao Xutang²

(¹ Institute of Chemistry and Bioengineering, Suzhou University of Science and Technology,
Jiangsu, Suzhou 215009, China
² State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University,
Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract Materials with large two-photon absorption (TPA) cross sections have the potential applications such as optical power limiting. Herein, the optical limiting of a series of multibranch chromophores based on triphenylamine is reported, and the comparative study of their two-photon absorption property pumped by 800 nm nanosecond and femtosecond laser pulses, associative with the fluorescence lifetime on the one-photon excitation, is performed. Results show that, with higher generation, multibranch molecules possess longer excited lifetime and stronger re-absorption on the excited state. Thus, the effective two-photon absorption cross-section pumped by nanosecond laser pulse is larger. As a result, larger optical limiting efficiency is obtained.

Key words nonlinear optics; two-photon absorption; optical limiting; excited re-absorption; dibenzothiophene; triphenylamine-based multibranch chromophores

1 引 言

激光技术的迅猛发展促进了各类激光武器在军事上的应用, 同时激光武器对军事人员(如士兵和空中飞行员等)的眼睛和光电装置(如光电侦察、导航和制导等系统)也构成极大威胁。因此, 研究抗激光致盲与激光限幅材料具有重要的现实意义。自从

1967年 Geusic 等^[1]首次在硅材料中发现光限幅性能以来, 激光材料和激光限幅理论得到快速发展。20世纪80年代以后, 激光限幅材料从无机半导体^[2]发展到了有机金属团簇^[3]、有机染料^[4, 5]如酞菁类染料^[6]和金属有机配合物^[7]; 与此同时, 激光限幅理论也从简单的光散射、线性光吸收发展到非线性

收稿日期: 2009-12-14; 收到修改稿日期: 2010-02-12

基金项目: 国家自然科学基金(50673070, 50973077)、教育部科技重点项目(204053)、苏州市国际合作项目(SWH0616)和苏州市科技发展项目(SYJG0931)资助课题。

作者简介: 王筱梅(1958—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事强双光子吸收效应材料方面的研究。

E-mail: xmwangsuda@yahoo.com.cn

性散射、自聚焦、自散焦、光折变、反饱和吸收以及双光子吸收(TPA)等限幅机制。双光子吸收是介质通过一个虚中间态同时吸收两个相同或不同能量光子的过程,在这个过程中经由一个中间态跃迁到电子激发态,其能量吸收速率与入射激光光强的平方成正比;且在双光子吸收形成电子激发态后,存在着激发态分子对入射光量子的再吸收过程,因此还存在双光子吸收诱导的激发态吸收过程。其特点是光学介质在低入射光强下的线性透射率很高,随着入射光强增大,其非线性透射率在较宽光谱范围内明显下降,导致输出光强增加缓慢或不再增加,从而产生非线性光限幅效应。

20世纪90年代中后期发现具有强双光子吸收特性的某些有机物显示出良好的抗激光光限幅性能。由于双光子吸收机制的抗强光材料最大优越之处是在可见与近红外波段对弱辐射的线性透射率明显高于反饱和吸收机制的材料,从而保证了人眼对周围环境有足够的可见度和光电传感器对信号接收的要求,因此,基于双光子吸收机制的激光限幅材料引起了科学界的极大兴趣。本文研究了一系列具有大 π 共轭体系有机枝形分子对760 nm和800 nm纳秒激光的光限幅性质,探讨了材料的分子结构、双光子吸收以及激发态再吸收与光限幅效应之间的关系。

2 实验部分

紫外(UV)-可见吸收光谱在UV-普希紫外分光光度计上测定;荧光光谱及激发态寿命在英国Edinburgh920型稳态/瞬态荧光光谱仪上测定^[8]。所得荧光衰减曲线根据公式 $I(t) = \sum_{i=1}^3 B_i \exp(-t/\tau_i)$ 进行多指数过程拟合,结果以 χ^2 不大于1.2为标准。线性光学性能的测量样品物质的量浓度均为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ 。

光限幅测定的光源是Continuum公司的纳秒调Q倍频Nd:YAG激光器,脉宽8 ns,经光学参量振荡器(OPO)实现波长调谐,入射波长首先经过减光棒,由分束片分成两束:一束作为参考光监测入射激光能量密度的变化,另一束作为入射光经透镜聚焦后入射到介质上输出。入射和透射光能量均由Laser precision comp能量/功率计监测。测量样品盛放于光程为1 cm的比色皿中。透过调节减光元件或加衰减片使输入激光能量由小到大变化,以输入光强为横坐标,非线性透射光强为纵坐标,绘出光

限幅曲线。以钛宝石飞秒激光器(加放大级)作抽运光源开孔Z-扫描方法测得双光子吸收截面^[9];纳秒脉冲下的双光子吸收截面则用输入/输出曲线测得^[10],在四氢呋喃(THF)溶剂中测得。

3 结果和讨论

3.1 不同波长下的激光限幅特性

对于理想的光限幅材料而言,当激光入射到限幅材料时,若输入光较弱,则输出光强与输入光强呈线性关系(见图1中a线段);当入射光强达到一定阈值(E_{inth})后,则输出光强增加缓慢或不再增加,其输出光强将保持为常数(如图1b线段)。其中 E_{inth} 为开始限幅时的输入阈值,称为限幅阈值;相对应的输出 E_{outh} 为箝位输出值, E_{dth} 为限幅器破坏阈值; Δ 和 Δ' 值分别定义为限幅器输入和输出动态范围。实用化的抗激光致盲防护材料要求在低于材料限幅阈值时呈高透射率,而在强激光下其输出箝位值应低于人眼和光电装置的承受能力。

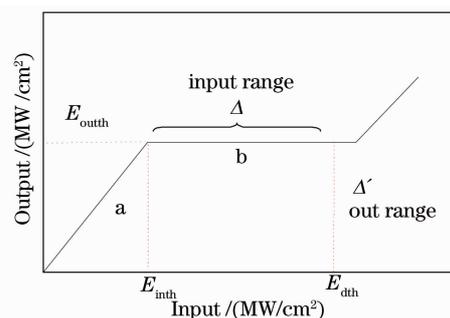


图1 理想的光限幅曲线

Fig.1 Ideal optical limiting curve

图2(a)为ST-G1样品对760 nm和800 nm纳秒激光的光限幅曲线,二甲基甲酰胺(DMF)物质的量浓度为 0.03 mol/dm^3 。可以看出在测试范围内未达到样品的破坏阈值(E_{dth}),且样品对760 nm的激光限幅曲线位于800 nm的激光限幅曲线下方,反映出该样品对前者的限幅能力较好。结合化合物对760 nm纳秒激光的限幅参数(表1)进一步分析发现ST-G1在输入光强 15 MW/cm^2 以下时,输入(E_{inth})/输出(E_{outh})光强为线性关系;当输入光强增至 395 MW/cm^2 [此时 $\Delta = (395 - 15) \text{ MW/cm}^2 = 380 \text{ MW/cm}^2$]时,对应的透射光强为 232 MW/cm^2 (即 $\Delta' = (232 - 15) \text{ MW/cm}^2 = 217 \text{ MW/cm}^2$);由此计算出限幅效率 $(1 - \Delta'/\Delta)$ 为43%;同样条件下,计算出对800 nm的激光限幅效率为18%。从图1b线段可看出样品NT-G1与ST-G1情况类似,

也是随激光波长增加激光限幅效率降低。这说明两个样品的双光子吸收峰位在 760 nm 附近。值得注意的是, 尽管样品对 760 nm 激光的限幅效率明显大于 800 nm 光限幅, 但样品的限幅阈值在 800 nm 时明显降低(见表 1)。如对于同一波长的激光(760 nm)来说, 三个样品的限幅阈值顺序为 SK-G1 (5 MW/cm^2) < ST-G1 (15 MW/cm^2) < NT-G1 (17 MW/cm^2); 而限幅效率的顺序则为 NT-G1 (45%) > ST-G1 (43%) > SK-G1 (18%)。显然, 含

硫茆基团(如 SK-G1 和 ST-G1)的分子有利于降低其限幅阈值, 而含给电子基团如三苯胺基和咪唑基(NT-G1)则有利于提高材料的限幅效率。图 3 为三苯胺衍生物(G1-OH, G2-CHO 和 G2-X)^[12]分子结构以及其对 760 nm 纳秒激光的限幅曲线。可看出随着分子多枝化程度按 G1-OH, G2-CHO, G2-X 的顺序提高, 分子的限幅效率显著增大, 分别由 37%, 55% 提高到 76%, 说明分子的树枝化结构具有显著的光限幅特性。

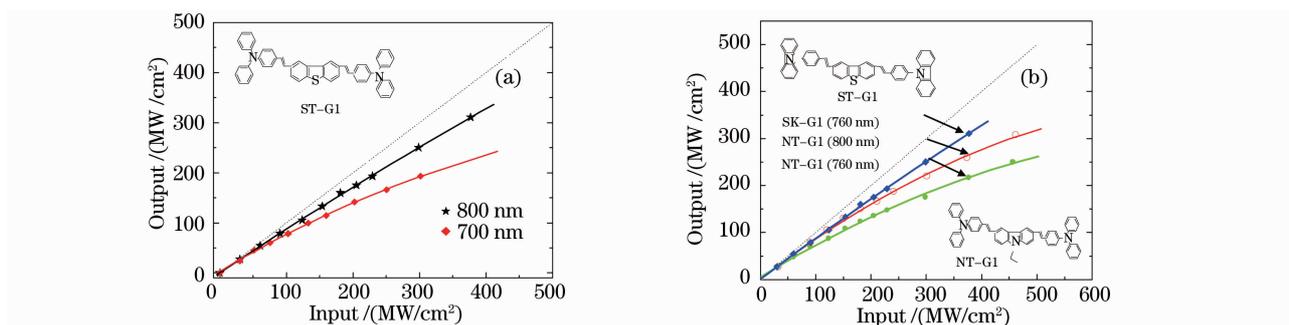


图 2 ST-G1 (a) 和 SK-G1, NT-G1^[11] (b) 溶液对不同波长纳秒激光的限幅作用

Fig. 2 Optical limiting response of ST-G1 (a) and SK-G, NT-G1^[11] (b) by 8-ns laser pulse

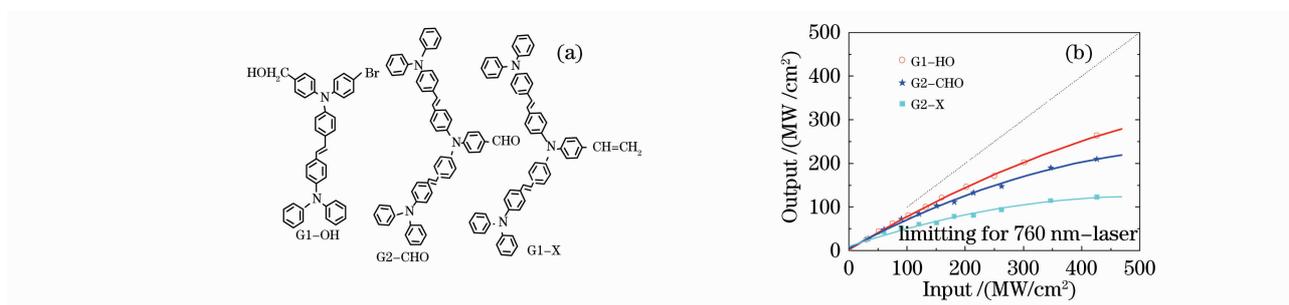


图 3 三苯胺衍生物分子结构(a)和光限幅曲线(b) (THF, 0.02 mol/dm^3)

Fig. 3 Molecular structures (a) and optical limiting response by 8-ns laser pulse at 760 nm (b)

考虑到硫茆基团与三苯胺多枝结构在降低样品光限幅阈值和提高限幅效率方面具有明显作用, 研究了硫茆/三苯胺多枝化合物的激光限幅性能, 其分子结构^[13]和光限幅曲线如图 4, 5 和表 1 所示。显然, 硫茆/三苯胺分子明显降低了激光限幅阈值; 有趣的是, 对 800 nm 激光的限幅阈值很小, 小于 0.001 MW/cm^2 。另一方面, 随着化合物“代数”由 ST-G1, ST-G1', ST-G1.5 增大到 ST-G2, 对 760 nm 波长的纳秒激光限幅效率依次增强, 分别为 47%, 66%, 70% 和 88%。

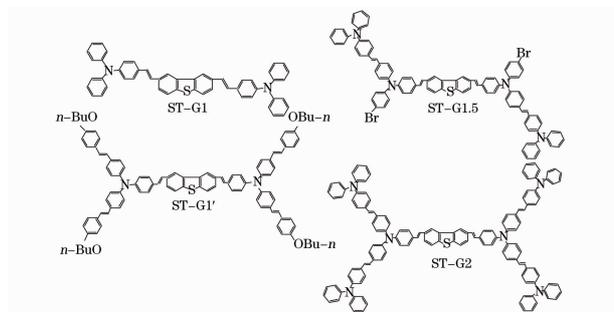


图 4 硫茆/三苯胺多枝分子的结构

Fig. 4 Structures of triphenylamine-dibenzothiophene multibranching molecules

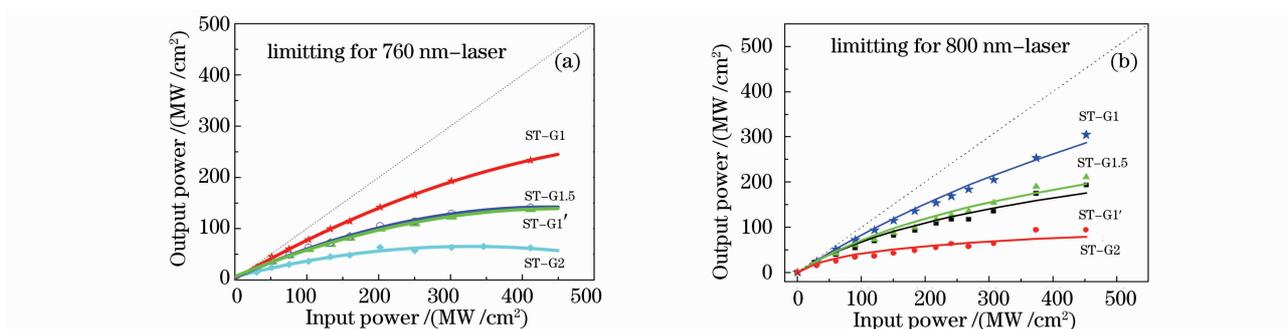


图 5 硫杂茚/三苯胺多枝分子对 760 nm(a)和 800 nm(b)纳秒激光的光限幅曲线(THF, 0.02 mol/dm³)

Fig. 5 Optical limiting response of chromophores in THF pumped by 8-ns laser at 760 nm (a) and 800 nm(b)

表 1 化合物对 760 nm 纳秒激光的限幅参数(THF, 0.02 mol/dm³)

Table 1 Optical limiting parameters of samples in THF (0.02 mol/dm³)

Compd.	$E_{\text{in}}(\text{MW}/\text{cm}^2)$		$E_{\text{out}}(\text{MW}/\text{cm}^2)$		$\Delta(\text{MW}/\text{cm}^2)$		$\Delta'(\text{MW}/\text{cm}^2)$		Efficiency(1- Δ')	
	760 nm	800 nm	760 nm	800 nm	760 nm	800 nm	760 nm	800 nm	760 nm	800 nm
ST-G1**	15	3	14	2	380	392	217	320	0.43	0.18
NT-G1**	17	5	16	4	378	390	208	271	0.45	0.31
SK-G1**	5	—	4	—	390	—	320	—	0.18	—
G1-OH	10	29	9	28	458	443	289	314	0.37	0.29
G2-GHO	16	25	15	24	452	447	202	270	0.55	0.40
G2-X	16	21	15	21	452	451	107	190	0.76	0.58
ST-G1	8	0.001	7	0.001	438	451	234	285	0.47	0.37
ST-G1'	11	0.001	10	0.001	435	451	132	175	0.70	0.61
ST-G1.5	8	0.001	7	0.001	438	451	151	194	0.66	0.57
ST-G2	11	< 0.001	10	< 0.001	435	451	53	79	0.88	0.83

** the data in DMF (0.03 mol/dm³).

3.2 激光光限幅特性与双光子吸收关系

含大 π 共轭体系的有机体系的光限幅效应来自于双光子吸收,其吸收峰位于线性吸收的非共振区域且小于线性吸收波长的 2 倍。表 2 列出部分化合物的单、双光子性质。可以看出,由于这些化合物的线性吸收峰位(λ_{OPA})均在 400 nm 以下(ST-G2 除外),可以理解这些分子对 760 nm 的限幅作用大于对 800 nm 激光的限幅。

由表 2 可看出,无论是用飞秒还是纳秒激光作光源,分子的双光子吸收截面数值均随着化合物共

轭多枝化程度的提高而增大。如随着代数从 ST-G1, ST-G1.5, ST-G2 增加,飞秒下的双光子吸收截面数值(δ_{fs})依次为:40, 119 和 230 GM ($1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon}$);而纳秒下的双光子吸收截面数值(δ_{ns})分别为:8000, 27300 和 132500 GM。比较表 1, 2 发现,分子的光限幅效率和双光子吸收截面数值呈相同的变化趋势,可证实分子的光限幅特性主要来自于分子的双光子吸收机制。

表 2 化合物溶液(THF)的单光子(1P)和双光子(2P)性能

Table 2 Summary of one-and two-photon properties of samples in THF

Compd.	1P absorption	1P fluorescence	Lifetime	Excited wavelength	TPA cross-section	TPA cross-section
	$\lambda_{\text{OPA}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{OPF}}/\text{nm}$				
G1-OH	387	451	1.43	800	—	25
G1-GHO	376	470	1.49	800	10625	43
G1-X	394	452	1.55	800	29652	50
ST-G1	372	446	1.66	800	8000	40
ST-G1	382	483	1.92	800	31700	124
ST-G1.5	390	460	1.71	800	27300	119(DMF)
ST-G2	404	480	1.95	800	132500	230(DMF)

通过瞬态激发态衰减曲线拟合,得出的各分子的激发态寿命为 1.43~1.95 ns(见表 2);且随着分子多枝化程度提高,激发态寿命亦增大。由于分子激发态寿命与纳秒激光器脉宽(8 ns)在同一数量级,这使得分子具有明显激发态再吸收趋势。如图 6 可以看出,纳秒激光下的双光子吸收截面(δ_{ns})远大于飞秒激光脉冲下的吸收截面(δ_{fs}),其原因是前者的吸收截面实际上为基态至第一激发态($S_0 \rightarrow S_1$)的双光子吸收和第一至第二激发态($S_1 \rightarrow S_2$)的激发态再吸收这两步微观过程的加和。对于相同的分子而言,纳秒脉冲下的双光子吸收截面比飞秒脉冲下的吸收截面提高了 200~600 倍。如在纳秒和飞秒下测得样品 ST-G1 的双光子吸收截面分别为 8000 GM 和 40 GM,两者之差为 200 倍;测得样品 ST-G2 的双光子吸收截面分别为 132500 GM 和 230 GM,两者之差为 576 倍。在飞秒激光激发下化合物发生双光子吸收,分子在如此超快的脉冲下来不及发生激发态再吸收,则很快通过辐射或非辐射衰减回落基态。可见,由于激发态再吸收的存在使得分子纳秒抽运下的双光子吸收截面骤增。

进一步分析发现,飞秒下 ST-G2 吸收截面是 ST-G1.5 的 2 倍,纳秒下 ST-G2 吸收截面则是 ST-G1.5 的 5 倍,这表明高代数的 ST-G2 存在着更强的双光子诱导激发态吸收。这是由于 ST-G2 激发态寿命(1.92 ns)大,存在更大的激发态再吸收几率;对于 ST-G1' 和 ST-G1.5 来说,两者在飞秒激光下的吸收截面相近(分别为 124 GM 和 119 GM),但纳秒激光下 ST-G1' 的吸收截面比 ST-G1.5 提高了 4400 GM,这是由于 ST-G1' 1.92 ns)激发态寿命长于 ST-G1.5 (1.71 ns),更有利于分子的激发态再吸收。由图 6 可看出,由于分子的激发态再吸收从而使得入射光强发生两步衰减(如 decay 1 和 decay 2),可

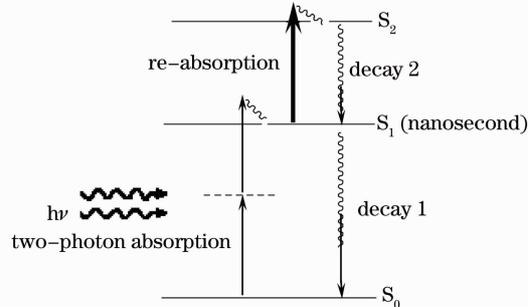


图 6 双光子吸收和激发态再吸收导致的输出激光衰减示意图

Fig. 6 Scheme of output based on two-photon absorption and re-absorption on the excited state

有效降低输出光强,使得化合物的纳秒激光限幅效率增大。

4 结 论

研究了硫茛/三苯胺衍生物对纳秒激光的限幅特性,并与其在纳秒/飞秒激光脉冲下的双光子吸收截面以及激发态寿命相比较。结果发现分子激发态寿命与激光脉宽保持在同一数量级存在着明显的激发态再吸收,使表观双光子吸收截面数值增大、激光限幅效率亦大。具有多枝化的 ST-G2 样品溶液(THF, 0.02 mol/dm³, 1 cm 光程),对 760 nm 纳秒激光的限幅效率达 86%;在溶液状态下,限幅材料与激光相互作用产生的热效应可迅速耗散,避免了限幅材料的热分解;通过增加样品浓度和光程长,有望进一步提高限幅效率。

参 考 文 献

- 1 J. E. Geusic, D. W. Tipping. Three-photon stepwise optical limiting in silicon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1967, **19** (19): 1126~1128
- 2 A. C. Wolker, A. Kar K., W. Ji *et al.*. All-optical power limiting of CO₂ laser pulses using cascaded optical bistable elements [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48** (11): 683~688
- 3 Nalwa Hari Singh, Kakuta Atsushi, Mukoh Akio. Third-order nonlinear optical properties of a vanadyl naphthalocyanine derivative [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97** (6): 1097~1100
- 4 Zhou Guangyong, Wang Xiaomei, Wang Dong *et al.*. Two-photon absorption and nonlinear optical properties of a new organic dye PSPI [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **190** (1-6): 345~349
- 5 Heeger A. J., Moses D., Sinclair M.. Nonlinear excitations and nonlinear phenomena in conductive polymers [J]. *Synthetic. Met.*, 1987, **17**(1-3): 343~348
- 6 He Nan, Chen Yu, Liu Ying *et al.*. Phthalocyanine-based optical limiting functional materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 1909~1917
何楠,陈彧,刘莹等.酞菁类光限幅功能材料[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 1909~1917
- 7 Sun Jing, Fan Heliang, Wang Xinqiang *et al.*. Study on optical limiting property of organometallic compound [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2417~2421
孙晶,范贺良,王新强等.一种金属有机配合物的光限幅性质研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2417~2421
- 8 Wang Xiaomei, Yang Ping, Shi Qinfen *et al.*. Study on photoluminescence behavior and conformation effects of tetrakis-[4,4',4'',4''']-(N,N-diethylamino)]tetraphenyl ethylene[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, **61** (10): 1646~1652
王筱梅,杨平,施琴芬等.四[4,4',4'',4''']-(N,N-二乙氨基)]四苯乙烯光致发光与分子的构象效应[J]. *化学学报*, 2003, **61**(10): 1646~1652
- 9 Wang Xiaomei, Wang Chun, Jiang Minghua. Two-photon absorption of styryl-quinolinium-, pyridinium-, and -barbituric acid derivatives, and intramolecular charge transfer [J]. *Can. J. Chem.*, 2001, **79**(2): 174~182
- 10 Wang Xiaomei. Study on the Relationships between Symmetric, Asymmetric Charge Transfer Process and Two-photon Absorption and Up-converted Emission [D]. Jinan: Shandong

University, 2001. 6

王筱梅, 电荷转移对称性与双光子吸收/辐射(激射、荧光)性能关系[D], 济南: 山东大学, 2001. 6

11 Cheng Jianwei, Wang Xiaomei, Xu Jin *et al.*. Two-photon absorption and optical power limiting properties of two novel dibenzothiophene-based chromophores [J]. *Chinese Chem. Lett.*, 2006, **17** (9): 1263~1267

12 Huang Zezhu, Wang Xiaomei, Li Bo *et al.*. Two-photon

absorption of new multibranch chromophores based on bis (diphenylamino) stilbene [J]. *Opt. Mater.*, 2007, **29** (8): 1084~1090

13 Wang Xiaomei, Yang Ping, Li Bo *et al.*. Two-photon absorption of new multibranch chromophore with dibenzothiophene core [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **424** (4-6): 333~339

*** ** ** ** **

纳米光子学 (Nanophotonics)

著 者: [美] 帕拉斯·N·普拉萨德(Paras N. Prasad)

译 者: 张镇西 等

书 号: 978-7-5605-3287-5

出版时间: 2010-08

成品尺寸: 169×239(mm)/ B5

页 码: 400 页

定 价: 58.00 元

原出版社: John Wiley & Sons

出 版 社: 西安交通大学出版社

内容简介

纳米光子学是一门结合纳米科学与光子学的新型交叉学科。本书从纳米光子学的基础理论讲起,并将内容扩展到纳米材料、技术应用等方面。其内容涉及量子点纳米探针、流式细胞、双光子成像、纳米医学、靶向运输等生物医学及纳米生物技术领域研究中的热点问题,也介绍了生物成像领域研究中较为活跃的几种新成像手段。每章末有本章重点内容总结,适合生物医学、光电、材料等相关专业参考,也适合作为教材使用。

简要目录

- | | |
|------------------|------------------------|
| 1 绪论 | 8 纳米结构的分子架构 |
| 2 纳米光子学基础 | 9 光子晶体 |
| 3 近场相互作用和近场光学显微术 | 10 纳米复合材料 |
| 4 量子限制材料 | 11 纳米光刻技术 |
| 5 等离子体光学 | 12 生物材料和纳米光子学 |
| 6 激发动力学过程的纳米控制 | 13 纳米光子学在生物技术和纳米医学中的应用 |
| 7 纳米材料的生长和表征 | 14 纳米光子学应用及其市场前景 |

作者简介

帕拉斯·N·普拉萨德(Paras N. Prasad)是 Samuel P. Capen 讲席教授,化学、物理、电气工程和医学领域的杰出科学家,纽约州立大学布法罗分校激光、光子学和生物光子学研究所的执行理事,目前已发表超过 450 篇的相关科学论文。

适用对象

生物医学工程、物理学、光子学、材料科学等专业的研究生、教师以及希望对纳米光子学领域做深入了解的专业技术人员。

