

# 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

杨少辰

(北方交通大学物理系, 北京 100044)

富金刚 宫润泽 范文友

王得元 孙文芳 董铁强

(哈尔滨铁路局科学技术研究所, 哈尔滨 150006) (中科院感光化学研究所, 北京 100087)

**摘 要** 报道了针对二维卟啉类有机分子材料的光学非线性性质研究, 讨论了几种非对称配置电负性分子团对构成分子的光学非线性的影响, 表明配置的分子基团电负性越大, 合成分子的非线性超极化率越大。实验研究了这些分子的光学非线性响应特性, 分析了各种非线性机制在分子非线性响应中的作用。

**关键词** 光学非线性极化率, 有机材料, 皮秒激光脉冲。

## 1 引 言

为满足皮秒光学信号处理系统的需要, 人们希望研制出具有高三阶光学非线性材料, 并开展了多方面的工作<sup>[1~4]</sup>。在现有的有机  $\pi$  共轭分子中, 二维多烯类分子——如卟啉、酞菁等分子基团引起人们的广泛注意<sup>[5]</sup>。已有一些关于二维多烯类分子卟啉及其衍生物的三阶非线性光学性质的研究报道<sup>[6,7]</sup>。卟啉及其衍生物是一类二维平面结构的  $\pi$  共轭分子, 它们具有大的  $\chi^{(3)}$ 、在可见及红外有很强很锐的吸收峰, 透明波段宽<sup>[5]</sup>。在分子设计上, 化学再修饰对卟啉类分子的物化性质有很大影响<sup>[7]</sup>。在已有的关于卟啉衍生物非线性光学性质的报道中, 多数研究是针对卟啉衍生物分子在玻璃态聚合物中进行的, 并且由于采用对称的(在吡咯环上)键接分子团方式, 不利于分子内部的电荷转移的形成与增强<sup>[8,9]</sup>。有机分子内部的电荷转移的形成会增强分子的非线性光学活性, 这已在多种分子体系中得到证实<sup>[10]</sup>。因此, 本文将介绍采用不对称分子基团配位的卟啉衍生物的非线性光学性质, 并讨论修饰分子基团的电负性的影响。

## 2 样品的制备和基本性质

有关样品制备的详细报道参见文献[11], 这是一类不对称五氮齿类金属配合物。中心配合的金属有镉和钆, 如图 1 所示。这类金属配合物采用新的工艺手段制备, 因此具有较高的产

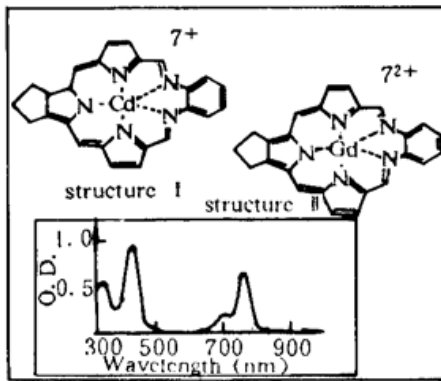


Fig. 1 The chemical structures of  $\text{Ca}^{2+}$  complex (I) and  $\text{Gd}^{3+}$  (II). Their typical absorption spectrum is shown within the frame

率。为了形成分子内部的电荷转移,在卟啉周边的吡咯环上配置了具有不同电负性的小分子基团,如 $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{Na}$ ,  $\text{Cl}$ 等。与卟啉相比较,新化合物的 $Q$ 带和索瑞带之间有近200 nm的红移。因此在索瑞带和 $Q$ 带之间形成了更宽阔的透明窗口,这对处于(近)红外激光激发下的样品,避免了诸如双光子吸收等不利因素的形成。比较此类化合物在不同溶剂中 $Q$ 吸收带的位置,发现其Stokes位移随溶剂的极性而改变。溶剂的极性越强,位移越大。这表明:在此类二维大环共轭分子中,其离域 $\pi$ 电子具有较大的光学非线性活性(极化率),这正是我们所要寻找的目标。

### 3 非线性光学极化率的实验研究

对这类大分子的非线性光学性质的研究是通过相位简并四波混频方法进行的。采用的实验光路是前向简并四波混频,如图2所示。在实验中采用的激光源,是脉宽为40 ps的主被动锁模Nd:YAG激光器(Quantel Co.)。激光波长 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ 。选择此激发波长是因为样品在此波长附近是透明的(见图1),背景吸收 $\alpha_0 < 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ,浓度 $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 。因此可作为透明样品处理。激发光脉冲能量分别可达30 mJ,其倍频光(532 nm)在样品的 $Q$ 带和索瑞带间的透明窗口中,避免了双光子吸收的产生。

在对非线性极化率 $\chi_{111}^{(3)}$ 的实验测量中,三束泵浦光均采用垂直于水平面的线偏振光,且其偏振取向是互相平行的。对 $\chi_{122}^{(3)}$ 的测量,在 $E_2$ 光路中加入一个 $\lambda/2$ 波片来改变激发光束的偏振态,从而测定非线性极化率的不同张量元。Hellwarth证明了在各向同性的介质中(如液体中),三阶非线性极化率张量只有“1111”分量和“1221”分量是独立的,且对电子过程而言<sup>[12]</sup>

$$\chi_{111}^{(3)} = 3\chi_{122}^{(3)} \quad (1)$$

通过对这两个张量元的比较测量,能部分地确定样品的非线性起源(要完全确定样品的非线性起源,就要同时测定样品的非线性响应特性)。实验中为了避免热效应的影响,每个入射激发光束的能量用衰减片来加以限制,使入射到样品中的总激发能量造成的热致折射率变化 $\Delta n_T \ll \lambda/2L$ ,这里 $L$ 是样品的有效厚度。

实验样品是这类卟啉衍生物的甲醇溶液,盛在5.0 mm厚的比色皿中,每种样品的浓度列在表1中。同以往的作法一样,为了避免绝对测量可能带来的误差,使用 $\text{CS}_2$ 作为比较样品。利用简并四波混频测量样品的非线性极化率的理论已有许多文章论述,这里不再详细讨论。为便于解释问题,仅就所涉及的基本关系式加以说明。对透明介质来说:

$$I_{\text{conju}}/I_{\text{prob}} = [LK(I_{E1}I_{E2})^{1/2}]^2 \quad (2)$$

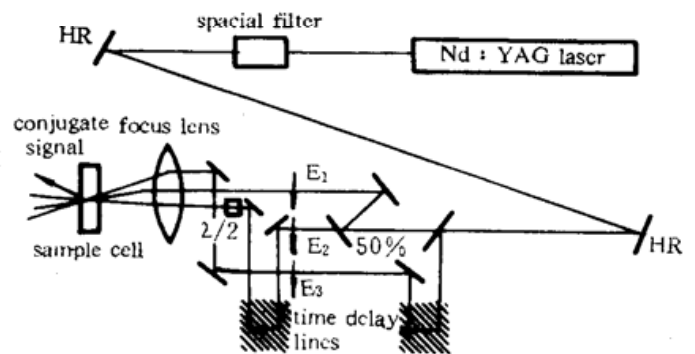


Fig. 2 The experimental apparatus of the Forward Boxcar Four Wave-mixing

其中  $\kappa = [\pi\omega/\chi^{(3)}]$ , 而  $L$  是光束的相互作用长度,  $n$  是溶液的折射率,  $\omega$  是光波的角频率。脚标“conju”和“prob”分别表示共轭信号光和探测光, 脚标“E1”和“E2”表示前向的泵浦光束。采用通常的作法, 通过测量样品的共轭信号随泵浦光强度的变化关系来确定信号是否来自三阶非线性极化过程。从式(2)可以看到, 对于  $I_{E1} = I_{E2}$  的情形, 共轭反射率  $I_{\text{conju}}/I_{\text{prob}} \sim I_{E2}I_{E1} \sim I^2$ 。因此对于三阶非线性极化过程, 样品的共轭信号光强随泵浦光强呈立方曲线关系。图 3 给出了实验测量的结果: 在低浓度的范围内, 实验点与理论曲线吻合得较好, 表明共轭光信号来源于三阶非线性极化过程。在高浓度的区域, 共轭光信号有一饱和过程, 本文将在后面讨论这一结果的意义。通过与“标准”样品的比较确定样品的非线性极化率

$$|\chi_s^{(3)}| = |\chi_r^{(3)}| \times [(I_{\text{conju}})_s / (I_{\text{conju}})_r]^{1/2} (n_s/n_r)^2 \quad (3)$$

这里“s”代表样品的各物理量, 而“r”代表比较样品的各物理量。为了得到样品溶质分子的超极化率  $\gamma_{1111}$ , 可按式<sup>[13]</sup>:

$$\gamma_{1111} = \chi_{1111}^{(3)} / NL_c \quad (4)$$

其中  $N$  为样品中溶质分子的数密度, 而  $L_c$  为样品中局域场修正因子:

$$L_c = F_{\omega_1}^D F_{\omega_2}^D F_{\omega_3}^D F_{\omega_4}^D \quad (5)$$

$$F_{\omega}^D = (\epsilon_{\omega} + 2) / 3$$

对于简并四波混频  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4$ , 所以  $L_c = [F_{\omega}^D]^4$ 。

样品的三阶非线性极化率来源于两个部分的贡献: 溶质分子和溶剂分子的贡献:

$$|\chi_c^{(3)}| = \{(\chi_{\text{sol}}^{(3)} + \text{Re}[\chi_c^{(3)}])^2 + \text{Im}[\chi_c^{(3)}]^2\}^{1/2} \quad (6)$$

其中脚标“sol”和“c”分别代表溶剂分子和溶质分子对总的三阶非线性极化率的贡献。而  $\chi_c^{(3)} = \text{Re}[\chi_c^{(3)}] - i\text{Im}[\chi_c^{(3)}]$ 。对于绝大多数的有机溶剂而言  $\chi_{\text{sol}}^{(3)} > 0$ , 且为实数。因此通过测量样品的非线性极化率随溶质分子浓度的变化关系, 可以分离出溶剂分子和溶质分子的贡献。

实验中测量得到样品的共轭信号随入射泵浦光强的变化满足关系式(2)所预言的立方关系(见图 3)。表明样品的共轭信号来源于三次非线性极化过程。在低浓度时共轭信号随着溶质浓度变化满足平方变化关系。在较高的浓度下, 信号的增长速率降低, 偏离平方抛物线关系。按关系式(6), 在溶质浓度等于零的极限情形下, 将得到纯粹溶剂的贡献。通过(3)和(6)得到四种卟啉衍生物样品的非线性三阶极化率的测量值(表 1)。为了便于比较配置不同取代基的卟啉衍生物的非线性性质, 应该对其分子超极化率  $\gamma$  作比较。方程式(4)给出了  $\chi_{1111}^{(3)}$  与  $\gamma_{1111}$  间的转化关系。表 2 列举了实验测量的四种样品的超极化率, 并同时列出了标定每种样品的配位基团电负性强弱的 Hermett 常数。从表 2 中可以看到, 按配位基团  $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Na}$  的电负性由强到弱排列, 其形成的卟啉衍生物的非线性超极化率  $\gamma$  也由大到小, 线性关系符合得很好(见图 4)。 $-\text{CO}_2\text{Na}$  的 Hermett 常数为零, 与裸环相比其  $\gamma$  亦没有提高, 表明电负性对超极化率的影响起主要作用。

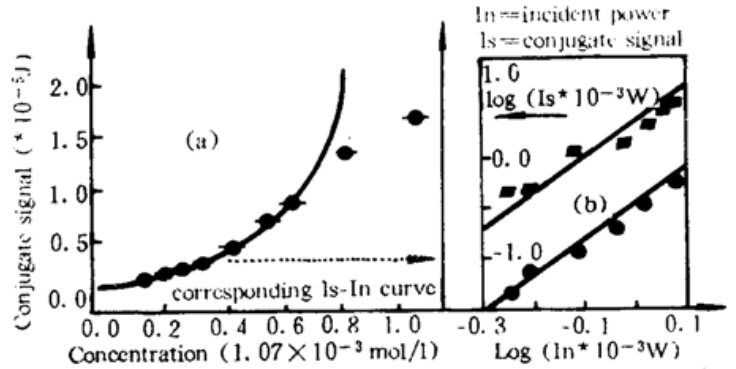


Fig. 3 (A) The conjugate signal of the samples vs the concentrations. (B) The conjugate signal vs the pump light intensities. The line illustrates a cubic relationship between them

Table 1. The optical susceptibilities of Asymmetric Pentaazadentate Porphyrineslike Metal Complexes;  $\chi_{1111}^{(3)}$  and  $\chi_{1221}^{(3)}$

	-NO <sub>2</sub>	-CO <sub>2</sub> Na	-Cl	bear ring	note
$\chi_{1111}^{(3)}$	1.230	1.574	1.276	1.218	×CS <sub>2</sub>
$\chi_{1221}^{(3)}$	0.397	0.480	0.388	0.377	
$n$	(methanol)	(methanol)	(methanol)	(methanol)	
concentration 10 <sup>-3</sup> mol/l	2.98	2.51	2.83	2.96	

Table 2. The Hermett constant and its hypersusceptibilities  $\gamma_{1111}$

	-NO <sub>2</sub>	-CO <sub>2</sub> Na	-Cl	bear ring
Hermett constant	0.78	0.0	0.23	0.0
$\gamma_{1111} \times 10^{-32}$ esu	1.28	0.84	1.0	0.87

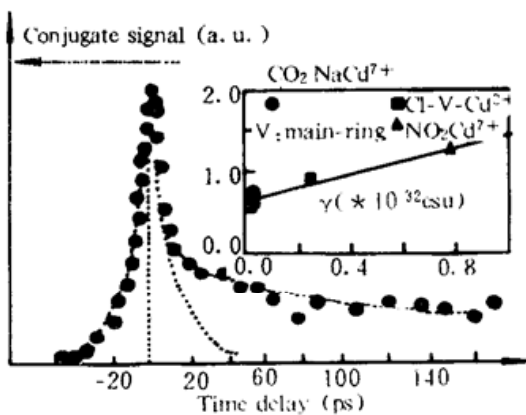


Fig. 4 The nonlinear response of the No. 1 sample. The relationship of  $\gamma$  and Hermett constant is shown within the frame. Refer to table two

为了测量样品的非线性响应特性,通过改变延时线  $L_1$  和  $L_2$  的相对光程来实现。图 4 给出了这一测量结果,在图中可以辨认出两个响应过程:1) 在 40 ps 以内的快速响应过程和 2) 大于 200 ps 的“慢”响应过程。一般认为,小于 100 ps 的过程来源于电子的非线性响应,而大于 200 ps 的慢过程是与诸如分子取向效应和热效应相关联。在本实验装置中,激光脉冲宽度为 40 ps,因此短于脉宽的快速过程要通过进一步的实验测量才能确定。对于大于 100 ps 的慢过程,作者认为来源于分子的取向效应。因为样品在激发波长处的本底吸收和 532 nm 处的双光子吸收都很小,因此热效应很小,不会引起这样大的共轭光信号。

按(6)式样品的非线性响应来源于溶剂分子和溶质分子两部分。溶剂分子的贡献总为实的且为正符号。由图 3 可以看到溶质分子的非线性极化率的实部也是正号,与溶剂分子相同。其非线性极化率的虚部与样品的非线性吸收相关。如上所述,样品的本底吸收和双光子吸收都很小,因此样品的非线性响应主要来源于卟啉衍生物分子的三阶非线性极化率的实部。

从图 3 可看出样品的共轭光信号随样品浓度的增加偏离了双曲函数的变化趋势,产生一个饱和过程。这一过程的原因产生于以下两点:1) 卟啉类材料的一个重要的特点是具有较大的激发转移效率。2) 在高浓度下易于形成齐聚物。在实验中观测到的共轭信号随浓度增加出现的饱和过程与这两个过程有直接的关系。在高浓度下,分子间的相互碰撞导致受激分子将激发能量转移到其他分子上,在这一过程中激发能量常以热效应的形式耗散。另外卟啉分子的齐聚作用使齐聚分子的激发态不同于原分子的激发态,从而造成参与作用的分子数密度减小,这一点在实际当中有较大的影响。因此,避免分子的齐聚作用是提高非线性活性的前提。

**结 论** 本文利用具有较大电负性小分子与卟啉环形成具有较大光学非线性活性衍生物的途径,讨论了针对卟啉类金属配属物的光学非线性性质的研究。实验表明,二维卟啉类分子是一类具有良好应用前景的有机材料,利用这些材料来实现薄膜类光学器件的实验正在进行中。

## 参 考 文 献

- [1] P. Prasad and D. R. Ulrich (ed.) *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers* (New York, Plenum, 1988)
- [2] D. S. Chemla and J. Zyss (ed.) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1~2, (New York, Academia, 1987)
- [3] A. J. Heeger *et al.*, *Nonlinear Optical Properties of Polymers* (Materials research society, pittsburgh, PA, 1988) Vol. 109
- [4] M. Schott, G. Wegner, in Reference [1]: Basic Structural and Electronic Properties of Polydiacetylenes, 1987, 2 : 3~49
- [5] C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush. Measurement of the nonlinear refractive index of some metallocenes by the optical power limiter technique in Reference [1], 1988, 1 : 247~251
- [6] S. C. Yang, Q. M. Qian, P. H. Qiu *et al.*, Measurement for the nonlinear refractive index of a new kind of polymer materials doped with chlorophyll using nanosecond laser pulses, *Opt. Lett.*, 1991, 16(8) : 548~550
- [7] D. V. G. L. N. Rao, F. J. Aranda, Third-order optical nonlinearities of metallotetrabenzoporphyrins and platinum poly-yne, *Opt. Lett.*, 1992, 17(4) : 264~266
- [8] J. F. Nicoud and R. J. Twieg, in Reference [1], 1988, 1 : 227~291
- [9] D. Pugh, J. O. Morley, also in [1], Polymers and molecular assemblies for second-order nonlinear optics, 1988, 1 : 227~191
- [10] D. J. Williams (ed.) *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, *Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C., 1983
- [11] W. F. Sun, D. Y. Wang, Asymmetric pentaazadentate porphyrins-like metal complexes: structures and properties, *Chinese Chem. Lett.*, 1992, 20 : 56
- [12] R. W. Hellwarth, Nonlinear optics of molecules, *Prog. Quant. Electron.*, 1977, 5 : 1
- [13] F. Kajzar, J. Messier, Cubic hyperpolarizabilities and local electric field in alkanes and substituted alkanes, *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, 4(6) : 1040~1046

### Third-Order Optical Nonlinear Response in Asymmetric Pentaazadentate Porphyrin-Like Metal Complexes

Yang Shaochen

(Department of Physics, Northern Jiaotong University, Beijing 100044)

Fu Jingang Gong Yuzhe Fan Wenyong

(Harbin Institute of Science and Technology, Harbin Railway Bureau, Harbin 150006)

Wang Deyuan Sun Wenfang Dong Tieqiang

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100087)

(Received 17 February 1995; revised 29 May 1995)

**Abstract** The third-order nonlinear optical properties of several porphyrin-like metal complexes have been measured by degenerate four-wave mixing at 1.06  $\mu\text{m}$  with 40 ps pulses. Both the magnitude and dynamics of the nonlinear response are measured, with each system exhibiting the different responses owing to the influence of charge negativity of substituted clusters. Analysis is given for the micromechanism of nonlinear responses.

**Key words** third optical nonlinear susceptibility, organic materials, picosecond laser pulse.