

取代基对卟啉三阶光学非线性 及弛豫过程的影响

刘志斌 潘海滨 金 锋

(中国科学院长春物理所, 长春 130021)

张新夷 周映春

(中国科学技术大学同步辐射实验室, 合肥 230026)

黄素秋

(武汉大学, 武汉 430072)

摘 要 研究了取代基对卟啉三阶光学非线性和激发态弛豫过程的影响, 发现在同一取代位置, 推电子基团取代使得卟啉三阶光学非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 值相对增加, 而吸电子基团取代使得卟啉 $\chi^{(3)}$ 值相对减少; 对同一取代基在不同取代位置, 发现推电子基团在邻位取代的 $\chi^{(3)}$ 值大于其在对位取代卟啉的 $\chi^{(3)}$ 值。而吸电子基团在邻位取代的 $\chi^{(3)}$ 值小于其在对位取代卟啉的 $\chi^{(3)}$ 值; 另外, 还发现推电子基团取代的卟啉弛豫过程比吸电子基团取代的卟啉弛豫过程快 7 倍。

关键词 三阶光学非线性, 弛豫过程, 激发态。

1 引 言

近年来, 卟啉的光学非线性被广泛地研究^[1~8], 这是因为卟啉有离域的大 π 键和有可能应用于非线性光学器件等, 并且卟啉化合物具有较好的稳定性和化学稳定性以及容易进行化学修饰等优点, 这样可根据人们的意愿设计出具有不同性质的新型化合物。另外, 在光合作用原初反应研究中, 对“特殊对”作用的研究仍是重要方面, 特别是用模型化合物模拟“特殊对”时, 常常是用卟啉与卟啉与酞菁等二聚物来做为模型化合物, 可见对卟啉化合物的光学性质的全面了解、深刻理解光合原初反应过程、揭示光合作用的奥秘都有重要的意义^[4, 5]。以往对卟啉衍生物的光谱性质研究较多, 但对卟啉及其衍生物的光学非线性, 尤其是不同取代基和同一取代基在不同取代位置对卟啉光学非线性影响的报道较少。本文利用简并四波混频和时间分辨简并四波混频比较研究不同取代基对卟啉三阶光学非线性和激发态弛豫过程的影响, 发现不同取代基对卟啉三阶光学非线性和激发态弛豫过程有影响, 甚至同一取代在不同取代位置对卟啉三阶光学非线性和激发态弛豫过程的影响, 甚至同一取代基在不同取代位置对卟啉的三阶光学非线性也的影响。

四苯基卟啉(H_2TPP)中苯基上连接不同属性的电子基团, 由于这些电子基团的诱导效应和共轭效应的作用, 使得卟啉平面大 π 键的电子云密度发生相对变化, 若在 H_2TPP 中苯基上连接的是推电子基团, 那么该电子基团取代的结果使得卟啉平面大 π 键的电子云密度相对增加; 若在 H_2TPP 中苯基上连接的是吸电子基团, 该电子基团取代的结果则使得卟啉平面大 π 键的电子云密度相对减少^[6]。卟啉的光学非线性来源于它的离域的大 π 键的极化, Rao 实验证明卟啉的三阶光学非线性是由电子过程产生, 而不是由热过程和其它过程产生^[1], 说明取代基对卟啉的三阶光学非线性特性和激发态弛豫过程有影响, 为了系统研究不同属性的取代基对卟啉三阶光学非线性和激发态弛豫过程的影响, 本实验选取推电子基团 ($-OCH_3$) 和吸电子基团 ($-N(CH_3)_3$), 分别在卟啉(H_2TPP)中苯基的邻位和对位上取代, 其化学结构式如图 1 所示。样品的合成及其表征见文献^[9]。

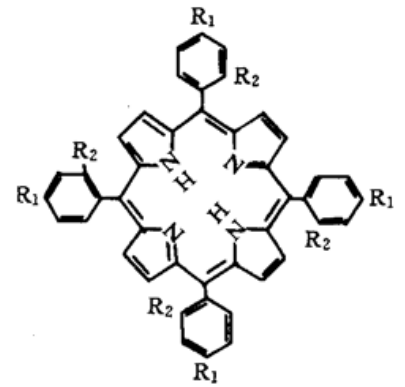


Fig. 1 The chemical structures of H_2TPP with donating and withdrawing electron groups

2 实验条件及结果

在简并四波混频实验中, 对卟啉三阶光学非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 的测量, 采用的方法及实验条件同文献^[7],

$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} (C_r/C_s)^{1/2} (n_s/n_r)^2 [L_r \alpha_s / (1 - \exp(-\alpha L)) \exp(\alpha L/2)]$$

式中下标 s 指样品, r 为参考样品, L 为作用区长度, n_s 、 n_r 分别为样品和参考样品的折射率, α 为样品线性吸收系数, C_s 、 C_r 分别为样品和参考样品的四波混频信号强度, 实验选取 CS_2 为参考样品, 它的 $\chi^{(3)}$ 值为 6.8×10^{-13} esu, 实验样品的浓度为 0.1 mol/m^3 。溶剂为二甲基甲酰胺 (DMF), 测量结果如表 1 所列。表中, 取代基团取代的位置是相对于苯基与卟啉结合的位置而言。

Table 1. Effects of substituents on $\chi^{(3)}$ values of tetraphenylporphyrin

substituent	replacing position	$\chi^{(3)} \times 10^{-11}$ esu
H		8.5
$-N(CH_3)_3$	orth	4.5
	para	8.3
$-OCH_3$	orth	18
	para	9.2

solvent: DMF concentration: $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Note: The replacing position of substituents are relative to the combined position of porphyrin with phenyl

从表中可见, 取代基对四苯基卟啉(H_2TPP)的三阶光学非线性有影响。在苯基上同一取代位置, 比较不同取代基对卟啉 $\chi^{(3)}$ 值的影响: 在邻位取代时, 甲氧基取代 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值大于三甲基胺基取代 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值, 在对位取代时, 同样得到甲氧基取代 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值大于三甲基胺基取代 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值, 前面已提到, 甲氧基是推电子基团, 它同卟啉平面大 π 键的作用使得电子云密度相对增加, 三甲基胺基为吸电子基团, 它取代的结果则使得卟啉平面大 π 键电子云密度相对降低, 由于卟啉的光学非线性来源于大 π 键的极化, 也就是说, 卟啉

的光学非线性同电子云密度成正比,可见这一实验结果同这个解释很好的符合。

下面现比较表中同一取代基团在 H_2TPP 中苯基上不同取代位置对卟啉 $\chi^{(3)}$ 值的影响,发现甲氧基在 H_2TPP 苯基邻位取代时 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值大于其在对位取代时 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值,而对于三甲基铵基取代时的结果为它的邻位取代时的 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值小于其在对位取代的 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值;对一个取代基而言,除了前面所说的诱导效应外,它还具有共轭效应,由于共轭效应的作用以及甲氧基为推电子基团,故它取代的结果使得其在邻位取代时 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值大于其在对位取代时 H_2TPP 的 $\chi^{(3)}$ 值,对三甲基铵基则正好相反,取代基团对卟啉大 π 键电子云密度的影响可通过光谱,Hammett 常数^[8],量子化学等方法定量研究,有关这方面的研究正在进行之中。

由于在卟啉分子中引入取代基团,这就相对改变了卟啉大 π 键电子云和密度,所以取代基团的引入将会改变卟啉的光学物理性质,本文采用时间分辨简并四波混频方法测量甲氧基和三甲基铵基在邻位取代时的卟啉的衰减过程,实验结果如图 2 所示,利用下面双指数公式进行拟合对实验曲线^[2]

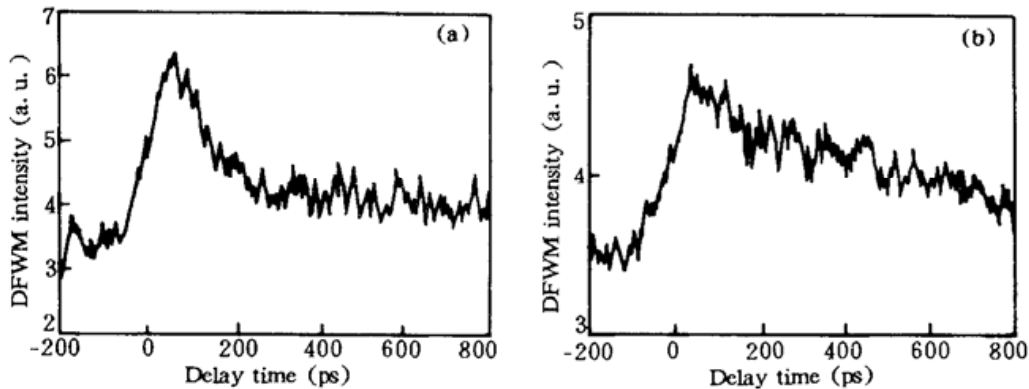


Fig. 2 (a) The time-resolved DFWM response profile of H_2TPP with donating group at ortho place, (b) The time-resolved DFWM response profile of H_2TPP with withdrawing group at ortho place

$$S(t_a) = A^* \exp(-t_a/t_1) + B^* \exp(-t_a/t_2)$$

式中 t_a 为延迟时间, t_1 、 t_2 为相应的卟啉激发态寿命,通过最小二乘法拟合得到甲氧基取代的卟啉衰减时间为 $t_1 = 230$ ps, $t_2 = 7.1$ ns,三甲基铵基取代的卟啉衰减时间为 $t_1 = 1.8$ ns, $t_2 = 8.5$ ns。衰减时间相对较长的 t_2 对应卟啉分子单重态的弛豫过程,而衰减时间相对较短的 t_1 对应卟啉分子间相互作用引起的激子-激子湮灭过程^[10],甲氧基取代的衰减过程比三甲基铵基取代的过程快 7 倍,这是因为甲氧基的推电子效应使得卟啉大 π 键电子云密度相对增加,这个效应可能有利于卟啉以及卟啉-卟啉之间的相互作用,使得它的弛豫过程加快,而对吸电子基团的三甲基铵基,它的作用正好相反,使得卟啉的弛豫过程相对变慢。

结 论 研究了取代基对卟啉三阶光学非线性和激发态弛豫过程的影响,推电子基团的取代使得卟啉的 $\chi^{(3)}$ 值相对增加,而吸电子基团的取代使得卟啉的 $\chi^{(3)}$ 值相对下降;同一取代基在不同取代位置对卟啉的 $\chi^{(3)}$ 值也有影响;并且取代基的作用对卟啉激发态弛豫过程也有影响。

参 考 文 献

- [1] D. V. G. L. Rao, F. J. Aranda, J. F. Roach *et al.*, Third-order, nonlinear optical interaction of some benzoporphyrins. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(12): 1241~1243
- [2] R. A. Norwood, J. R. Sounik, Third-order nonlinear optical response in polymer thin film incorporating porphyrin derivatives. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(3): 295~297
- [3] 费浩生, 韩力, 艾希成等, 卟啉化合物的反饱和和吸收与三阶非线性光学效应. 科学通报, 1991, **36**(13): 994~996
- [4] T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, V. Maillard *et al.*, Effect of the excitation coupling on the optical and photophysical properties of face-to-face porphyrin dimer and trimer. A treatment including the solvent stabilization effect. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(): 1073~1082
- [5] L. Li, S. Y. Shen, Q. Yu *et al.*, Photoinduced electron transfer and charge separation in anthraquinone substituted porphyrin-phthalocyanine heterodimers. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, **4**: 619~620
- [6] H. Tan, U. Simonis, N. V. Shokhirev *et al.*, Substituent effect on the choice of the orbital preferred for electron spin delocalization in two paramagnetic low spin iron porphyrin. Mapping the spin density distribution at the pyrrole position by ¹H COSY and NOESY techniques. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(13): 5784~5790
- [7] 刘志斌, 张新夷, 田宏健等, 不同链长二元分子卟啉酞菁(TTP-O-(CH₂)_n-O-Pc)的三阶光学非线性研究. 发光学报, 1994, **14**(3): 233~236
- [8] 董世明, 王夺元, 不对称五氮齿类卟啉大环化合物的光物理特性. 中国科学(B), 1993, **13**(10): 1022~1027
- [9] 柯成忠, 取代基对卟啉光物理特性的影响. 武汉大学硕士论文, 1990
- [10] M. K. Cassevens, M. Samoc, J. Pflieger *et al.*, Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett evaporated film of phthalocyanines. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(3): 2019~2024

Substituent Effect on the Third-Order Optical Nonlinear Properties and the Excited State Relaxation Processes in Porphyrins

Liu Zhibin Pan Haibin Jin Feng

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Zhang Xinyi Zhou Yinxue

(National Synchrotron Radiation Laboratory, China University of Science and Technology, Hefei 230026)

Huang Suqiu

(Wuhan University, Wuhan 430072)

(Received 1 April 1995; revised 11 September 1995)

Abstract Substituent effect on the third-order optical nonlinear properties and their excited state relaxation processes in porphyrins have been studied. In the same replacement on phenyl of tetraphenylporphyrin, we discovered that the $\chi^{(3)}$ value of H₂TPP increased with donating electron group and decreased with withdrawing electron group relative to that of free base H₂TPP. As the same substituent at different bearing on phenyl of tetraphenylporphyrin, the $\chi^{(3)}$ value of H₂TPP with donating electron group at ortho place is larger than at para place, but the $\chi^{(3)}$ value of H₂TPP with withdrawing electron group at ortho place is less than that at para place. Moreover, We found that the relaxation time of H₂TPP with donating electron group is about 7 times faster than that with withdrawing electron group.

Key words third-order optical nonlinear, relaxation process, excited state.