

文章编号: 0253-2239(2001)02-222-03

C₆₀ 醛类衍生物非线性光学特性研究

王 沛* 张为俊 程 平 葛传文 聂劲松 唐晓加 杨 颢

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室, 合肥 230031)

魏先文 徐 正

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 21009)

摘要: 研究了加合不同取代基的 C₆₀ 醛类衍生物的光学非线性性质。利用简并四波混频 (DFWM) 方法获得了 C₆₀ 醛类各衍生物的三阶光学非线性超极化率 $\chi^{(3)}$ 及相应的三阶光学非线性系数 $x^{(3)}$ 值。同时也研究了它们各自的光限幅特性。结果表明: 不同的取代基对 C₆₀ 醛类衍生物三阶光学非线性及光限幅特性的影响不同。

关键词: 取代基; C₆₀ 醛类衍生物; 光学非线性

中图分类号: O437: TN204 文献标识码: A

1 引 言

关于富勒烯的非线性光学特性和基于其激发态吸收光限幅特性研究已有大量报道。目前人们研究的重点已逐步转向富勒烯衍生物^[1~3]。富勒烯的光学非线性来源于其离域的大 π 电子。由于富勒烯衍生物中附加的不同属性的各种取代基团(推电子基团、吸电子基团、不同强弱的给受电子能力的基团)的诱导效应和共轭效应等作用,使得富勒烯大 π 键的电子云密度将发生相对变化^[4]。在富勒烯衍生物中,富勒烯的大部分 π 电子保存下来,附加的链结构破坏了富勒烯分子的对称性,引入的不同基团对其激发态光物理特性产生影响^[2,5]。上述一些研究结果表明富勒烯的化学修饰对其激发态的光物理特性以及光限幅特性产生了较大影响。对 C₆₀ 醛类衍生物以及其他类衍生物光学非线性特性、光限幅特性研究,其目的也就是探索研究取代基的性质、种类

和数量等对富勒烯衍生物的激发态光物理参量、光学非线性和光限幅特性的影响,为进一步优化富勒烯衍生物提供一定的参考,以便尽快尽好地研制出实用的光限幅器等光电器件。

2 实验及结果

C₆₀ 醛类衍生物由南京大学配位化学国家重点实验室合成。这些化合物的制备方法十分类似。按照文献^[6],将 C₆₀、肌氨酸及相应的醛以 1:4:3(物质的量)的投料加入到甲苯溶液中,加热回流,减压抽去溶剂,经硅胶柱色谱分离,得到产物。产物 C₆₀ 苯甲醛 (C₆₀bjq)、C₆₀ 萘醛 (C₆₀nq)、C₆₀ 蒽醛 (C₆₀eq)、C₆₀ 茚醛 (C₆₀bq)、C₆₀ 吡啶醛 (C₆₀bdq)、C₆₀ 胡椒醛 (C₆₀hjq) 经紫外谱 (UV)、红外谱 (IR)、电喷雾质谱 (ESI-MS)、核磁共振 ¹H 谱 (¹H-NMR) 和核磁共振 ¹³C 谱 (¹³C-NMR) 表征。其化学结构式如图 1 所示。

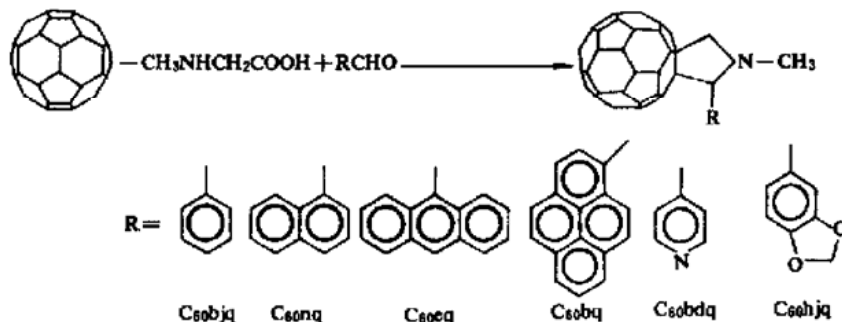


Fig. 1 The chemical structures of the C₆₀ derivatives

* 现通信地址: 中国科学技术大学物理系, 合肥 230016。

收稿日期: 1999-06-21; 收到修改稿日期: 1999-11-03

2.1 三阶光学非线性的研究

C₆₀醛类衍生物三阶光学非线性的研究是通过简并四波混频方法进行的。在实验中采用的激光源是脉宽为 15 ns 的调 Q Nd:YAG 激光器, 激光波长 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 。实验装置如图 2 所示。

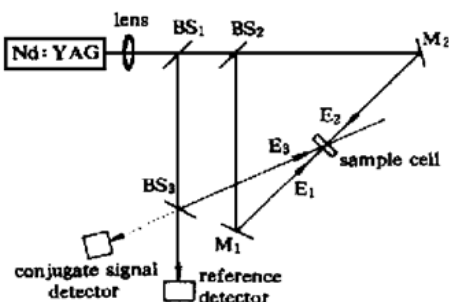


Fig. 2 Experimental setup of DFWM

同以往的实验一样, 在测量过程中, 为避免绝对测量可能带来的误差, 采用在同一实验条件下的相对测量进行比较, 即把样品的共轭光强与已知 $\chi^{(3)}$ 的标准样品的共轭光强作比较。通常选 CS₂ 为标准样品, 其在 532 nm 处的 $\chi^{(3)} = 6.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$, 从而确定样品的三阶光学非线性极化系数为^[7]

$$|\chi_s^{(3)}| = |\chi_r^{(3)}| \frac{n_s^2}{n_r^2} \left[\frac{I_s}{I_r} \right]^{1/2} \left[\frac{\alpha l}{e^{-\alpha l/2}(1 - e^{-\alpha l})} \right], \quad (1)$$

式中下标 s 和 r 分别表示待测样品与参照样品 (CS₂) 所对应的物理量。l 为作用区长度, α 为线性吸收系数。I_s 和 I_r 分别为待测样品与参照样品的共轭光的强度。样品三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 与分子三阶超极化率 $\gamma^{(3)}$ 的关系为^[7]

$$\chi^{(3)} = N L \gamma^{(3)}, \quad (2)$$

$L = [(n^2 + 2)/3]^4$ 为局域场修正因子, n 为折射率; $N = N_A C$, N_A 为阿伏伽德罗常数, C 为溶液浓度。在上述条件下, 由(1)式和(2)式得到 6 种 C₆₀醛类衍生物的三阶光学非线性系数。结果列于表 1。

Table 1 $\chi^{(3)}$ and $\gamma^{(3)}$ values of C₆₀ derivatives

derivative	concentration C	$\chi^{(3)}$	$\gamma^{(3)}$
	$l / (10^{-5} \text{ M})$	$l / (10^{-13} \text{ esu})$	$l / (10^{-30} \text{ esu})$
C ₆₀ bdq	4.935	8.6	5.667
C ₆₀ bq	4.313	11.869	9.609
C ₆₀ nq	4.463	10.7	8.631
C ₆₀ eq	3.700	8.9	8.404
C ₆₀ hq	4.638	10.77	7.976
C ₆₀ bjq	4.326	9.858	7.608

通过比较分子的三阶光学非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$, 来比较加合不同的取代基对 C₆₀醛类衍生物三阶光学非线性的影响。从表中可见, 不同的取代基

对 C₆₀醛类衍生物的三阶光学非线性的影响不同。富勒烯的光学非线性来源于大 π 键的极化, 其三阶光学非线性同大 π 键电子云的密度成正比。在 C₆₀醛类衍生物中, 吡啶醛基为吸电子基团, 其他醛基为推电子基团。由于推电子基团同大 π 键的作用使得 π 电子云的密度相对增加, 而吸电子基团则使大 π 键电子云的密度相对减少。因此 C₆₀吡啶醛的三阶光学非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 较小。刘志斌等^[8]研究了取代基对吡啶三阶光学非线性的影响, 也得到了类似结果。另一方面取代基给受电子能力的强弱对材料的三阶光学非线性也有影响, 研究表明越大的三阶非线性对应分子内越强的给受电子能力^[9, 10]。茈醛基的给电子能力较强, 因而 C₆₀茈醛的三阶光学非线性超极化率 $\gamma^{(3)}$ 较大。实验结果同这种现象较好地符合。

2.2 光限幅特性的研究

C₆₀醛类衍生物光限幅特性研究采用的实验装置如图 3 所示。实验中使用的激发光源是调 Q Nd:YAG 激光器, 激发波长为 532 nm, 激光脉冲宽度为 15 ns, 重复频率为 1 Hz。通过调节格兰棱镜来改变入射光的能量, 从而测得不同样品入射光能量与透射光能量的关系。测量结果如图 4 所示。这些样品的线性透过率均约为 47%。

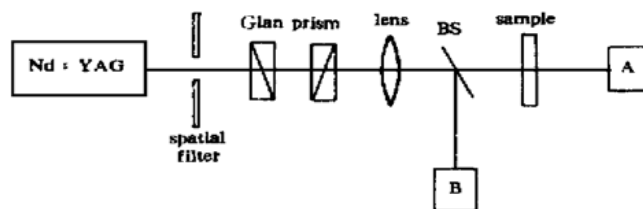


Fig. 3 Experimental setup of optical limiting

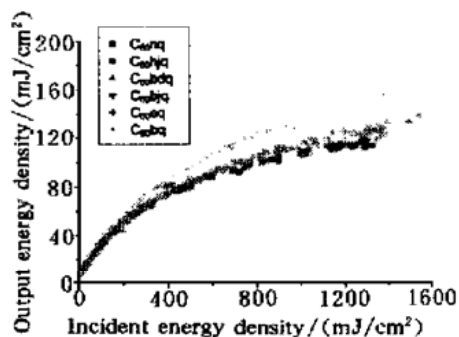


Fig. 4 The optical limiting properties of C₆₀ derivatives with 47% linear transmittance

在很小的入射光强下, 透射光能量随入射光能量的增大而线性增加, 即符合比尔 (Beer) 定律。随着入射光能量的不断增大, 透射能量增长的速度明显下降, 透过能量趋于一平台, 产生了光限幅效应。

从图 4 可见取代基对 C₆₀醛类衍生物的光限幅特性也有影响。C₆₀茈醛的光限幅阈值比较高。

结论 研究结果表明取代基的不同性质对 C₆₀醛类衍生物三阶光学非线性及光限幅特性有一定的影响。推电子基团取代使得 C₆₀醛类衍生物的三阶光学非线性超极化率 $\chi^{(3)}$ 值相对增加, 而吸电子基团取代使得 C₆₀醛类衍生物的 $\chi^{(3)}$ 值相对减少。取代基给受电子能力的强弱对三阶光学非线性也有影响; 并且取代基对 C₆₀醛类衍生物的光限幅特性也有影响。总之探索研究取代基的性质、种类和数量等对富勒烯衍生物的激发态光物理参量、光学非线性及光限幅特性的影响, 对推进富勒烯材料的研究和应用具有一定的意义。

参 考 文 献

- [1] Smilowitz L, McBranch D, Klimov V *et al.*. Enhanced optical limiting in derivatized fullerenes. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(13): 922~ 924
- [2] Sun Yaping, Lawson G E, Riggs J E *et al.*. Photophysical and nonlinear optical properties of C₆₀ fullerene derivatives. *J. Phys. Chem. (A)*, 1998, **102**(208): 5520~ 5528
- [3] Song Yinglin, Fang Guangyu, Wang Yuxiao *et al.*. Excited state absorption performance and optical limiting properties of new organometallic fullerene C₆₀. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(3): 332~ 334
- [4] Tan H, Simonis U, Shokhiev N V *et al.*. Substituent effects on the choice of the orbital preferred for electron spin delocalization in two paramagnetic low-spin iron (III) porphyrins: Mapping the spin density distribution at the pyrrole positions by ¹H COSY and NOESY techniques. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(13): 5784~ 5790
- [5] Williams R M, Zwier J M, Verhoeven J W. Photoinduced intramolecular electron transfer in a bridged C₆₀(acceptor)-aniline (donor) system. Photophysical properties of the first "active" fullerene diad. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**(14): 4093~ 4099
- [6] Maggini M, Scorrano G, Prato M. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**(21): 9798~ 9799
- [7] Jenekhe S A, Lo S K, Flom S R *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(25): 2524~ 2526
- [8] 刘志斌, 潘海滨, 金 锋等. 取代基对卟啉三阶光学非线性及弛豫过程的影响. *光学学报*, 1996, **16**(7): 922~ 925
- [9] 杨少辰, 富金刚, 宫润泽等. 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. *光学学报*, 1996, **16**(7): 917~ 921
- [10] 鲍信先, 郑树梓, 李淳飞. 偶氮苯衍生物掺杂 PMMA 薄膜的非共振三阶非线性研究. *中国激光*, 1998, **A25**(10): 914~ 918

Nonlinear Optical Properties of C₆₀ Derivatives

Wang Pei Zhang Weijun Cheng Ping Ge Chuanwen Nie Jinsong
Tang Xiaojia Yang Yong

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Wei Xianwen Xu Zheng

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 21 June 1999; revised 3 November 1999)

Abstract: The nonlinear optical properties of a series of C₆₀ derivatives with different substituents are reported. The optical limiting properties were measured using the second harmonic of a Q-switched Nd:YAG at 532 nm, the third-order optical nonlinearities of C₆₀ derivatives in solution were studied by nanosecond degenerate four-wave mixing (DFWM) experiment. The values of the third-order hyperpolarizabilities $\chi^{(3)}$ and the third-order nonlinear optical susceptibilities $\chi^{(3)}$ of C₆₀ derivatives were obtained, respectively. Experimental results show that different substituents have different effects on the nonlinear optical properties of C₆₀ derivatives.

Key words: substituent; C₆₀ derivatives; nonlinear optical property