

文章编号: 0253-2239(2004)03-360-4

## 萘酞菁铅化合物的光限幅特性研究

常 青<sup>1,2</sup> 叶红安<sup>1</sup> 吴谊群<sup>1</sup> 左 霞<sup>1</sup> 刘 颖<sup>1</sup> 王玉晓<sup>2</sup> 宋瑛林<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 黑龙江大学电子工程学院, 哈尔滨 150080  
<sup>2</sup> 哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 应用调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲激光, 在波长为 532 nm, 脉冲宽度为 8 ns, 重复频率为 1 Hz 的条件下, 研究了溶于二甲基亚砜(DMSO)中的萘酞菁铅溶液的反饱和吸收和光限幅特性。实验表明, 萘酞菁铅具有良好的光限幅特性, 它的有效激发态吸收截面与基态吸收截面的比值约为 15.21, 大于萘酞菁铜。研究结果表明, 萘酞菁铅的光限幅特性优于 C<sub>60</sub>, 激发态吸收是其主要的限幅机理。实验结果证实了重原子效应可以通过增强系际跃迁而使三重态的反饱和吸收增强, 从而提高光限幅的能力。

**关键词:** 非线性光学; 光限幅; 萘酞菁; 激发态吸收

中图分类号: O437 文献标识码: A

## Optical Limiting Properties of Naphthalocyanine Lead

Chang Qing<sup>1,2</sup> Ye Hong'an<sup>1</sup> Wu Yiqun<sup>1</sup> Zuo Xia<sup>1</sup>

Liu Ying<sup>1</sup> Wang Yuxiao<sup>2</sup> Song Yinglin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080  
<sup>2</sup> Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 18 December 2002; revised 7 March 2003)

**Abstract:** The reverse saturable absorption and optical limiting properties in naphthalocyanine lead, dissolved in dimethyl sulphoxide are studied by using a Q-switched, double frequency ns/ps Nd:YAG pulse laser system at 532 nm with pulse width of 8 ns, repetition rate of 1 Hz. The experimental results show that the naphthalocyanine lead owns good optical limiting performance, and the ratio of effective excited-state absorption cross section to ground-state absorption cross section of naphthalocyanine lead is approximately to 15.21, which is larger than that of naphthalocyanine copper. The experimental results show that the optical limiting behavior is better than C<sub>60</sub>, and the excited-state absorption is the main cause of optical limiting. The experimental results approve that the heavy-atom effect increases the reverse saturable absorption which improve the power of optical limiting because they enhance the intersystem crossing rates.

**Key words:** nonlinear optics; optical limiting; naphthalocyanine; excited-state absorption

## 1 引 言

为了保护光学传感器和人眼免受强激光的伤害, 人们对激光防护技术进行了广泛的研究。光限幅技术对于研制实用的激光防护器件具有重要意义。它可通过非线性吸收、非线性散射、热透镜效应等不同

的非线性光学机制实现, 其中反饱和吸收是产生光限幅效应的一个重要机制<sup>[1]</sup>。研究表明, 具有高度共轭的  $\pi$  电子体系的卟啉、C<sub>60</sub> 及其衍生物、金属团簇、酞菁材料具有强的反饱和吸收效应<sup>[2~10]</sup>。最近的研究发现重金属酞菁化合物在 532 nm 波长处具有较好的限幅特性<sup>[11]</sup>, 同富勒烯相比限幅箱位值大大降低, 但重金属酞菁化合物在可见光波段存在强吸收峰, 影响了可见光透过率及防护波段。Hanack 等<sup>[11]</sup>研究了萘酞菁及其氯代复合物的吸收特性及光限幅特性, 将 Q

E-mail: changq@hit.edu.cn

收稿日期: 2002-12-18; 收到修改稿日期: 2003-03-07

带吸收峰从可见波段移至 800 nm 以外的近红外波段,从而提高了可见光透射率的光限幅特性。Hari Singh Nalwa 等<sup>[12]</sup>研究了萘酞菁锆衍生物的吸收谱及三阶光学非线性,通过苯环替代增加了电子的共轭增加了其光学非线性的特性。本课题组<sup>[13]</sup>自 1998 年开始研究萘酞菁化合物的高可见光透过率光限幅,如萘酞菁铜及萘酞菁锌化合物。本文对重金属萘酞菁化合物的光限幅特性进行了实验研究,并用有效激发态吸收理论对其限幅特性进行了理论分析。

## 2 实 验

所用的实验材料为萘酞菁铅,它的分子式为  $PbC_{48}H_{20}N_8H_4$ ,分子量为 919.9736,分子结构如图 1 所示,基态吸收光谱如图 2 所示。

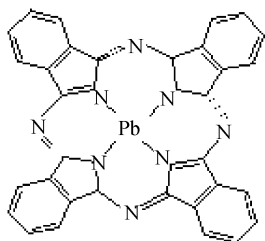


Fig. 1 Molecular structure of naphthalocyanine lead

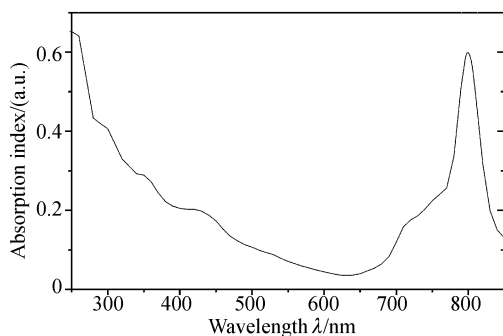


Fig. 2 Ground-state absorption spectra of naphthalocyanine lead

由图 2 可知萘酞菁铅在紫外及近红外区存在吸收峰,在 350~750 nm 的波段范围内,基态吸收为非共振区,可能存在反饱和吸收特性。实验时将萘酞菁铅溶于二甲基亚砷(DMSO)中,盛于 5 mm 厚的比色皿中,在 532 nm 处其线性透射率为 88% 和 92%,相对应的浓度分别为  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/l 和  $3.3 \times 10^{-4}$  mol/l。光源为 Continuum 公司生产的调 Q 倍频的 Nd:YAG 脉冲激光器,输出激光波长为 532 nm,脉宽为 8 ns,重复频率为 1 Hz,激光脉冲的时间和空间分布为近高斯分布。入射激光首先经过减光棒改变光强,然后由分束器分成两束;一束作为参考光,监测

入射激光能量的变化;另一束经焦距为 308 mm 的透镜聚焦在样品的中心,焦点的光斑半径约为 110  $\mu$ m。输出光经另一透镜恢复为平行光。两束光的能量分别由两个积分能量计探头(KJP.735)检测。调节减光棒使输入光强逐步增加,测量透射光强的变化。

萘酞菁铅化合物对纳秒脉冲的光限幅实验结果如图 3、图 4 所示。图 3 为线性透射率分别为 88% 和 92% 的输入-输出单脉冲能流关系,图 4 为样品对应的透射率曲线。

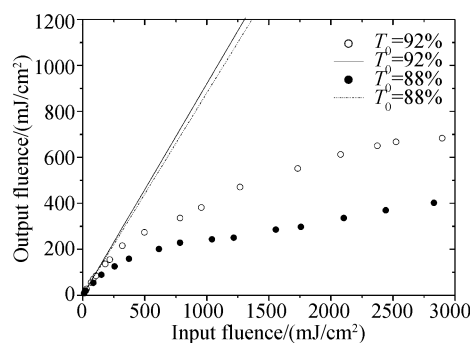


Fig. 3 Optical limiting properties of naphthalocyanine lead

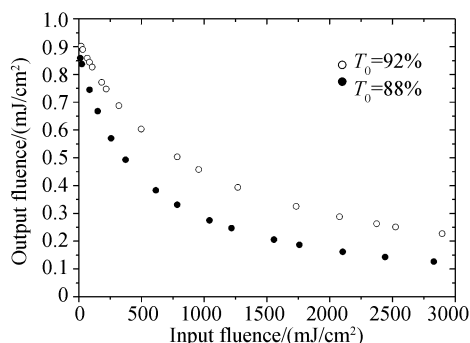


Fig. 4 Transmittance curve of naphthalocyanine lead

图 3 中的实线和虚线分别代表 88% 和 92% 的萘酞菁铅的线性透射率,图 3 和图 4 中的实心 and 空心圆分别代表线性透射率为 88% 和 92% 的实验曲线。从图 3 中可以看出,随着样品浓度的增加限幅特性增加;从图 4 中可以看出萘酞菁铅具有较强的反饱和和吸收,在未饱和和以前,透过率下降较快。

## 3 理论分析

以往的研究表明酞菁材料的光限幅机制主要是激发态吸收<sup>[11]</sup>,从速率方程模型看,反饱和和吸收行为可用有效激发态吸收截面和基态吸收截面的比值来表征。有效的光限幅要求大的吸收截面比值。吸收截面的比值为<sup>[14]</sup>

$$\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_g} = \frac{\ln T_{\text{sat}}}{\ln T_{\text{lin}}}, \quad (1)$$

其中  $\sigma_{\text{eff}}$ 、 $\sigma_{\text{g}}$  分别为有效激发态吸收截面和基态吸收截面;  $T_{\text{sat}}$ 、 $T_{\text{lin}}$  分别为完全饱和时的透射率和线性透射率。

(1) 式中基态吸收截面<sup>[14]</sup> 可以由线性透射率求出:

$$\sigma_{\text{g}} = \frac{-\ln T_{\text{lin}}}{NL}, \quad (2)$$

其中  $N$  是粒子数密度,  $L$  为样品厚度。

(1) 式中有有效激发态吸收截面可由下式给出:

$$\sigma_{\text{eff}} = (\sigma_{\text{s}}f_{\text{s}} + \sigma_{\text{t}}f_{\text{t}}), \quad (3)$$

其中  $\sigma_{\text{s}}$ 、 $\sigma_{\text{t}}$  分别为单重态和三重态的激发态吸收截面。 $f_{\text{s}}$ 、 $f_{\text{t}}$  分别为在脉冲作用时间内单重态和三重态粒子数分布的权重系数。

利用(1) 式计算可得萘酞菁铅的有效激发态吸收截面与基态吸收截面的比值  $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_{\text{g}} \approx 15.21$ , 利用(2) 式计算可得萘酞菁铅的基态吸收截面  $\sigma_{\text{g}} \approx 8.49 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 由此可得有效激发态吸收截面  $\sigma_{\text{eff}} \approx 1.29 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。 $\text{C}_{60}$  和萘酞菁铜的有效激发态吸收截面与基态吸收截面的比值分别为: 3.1<sup>[15]</sup> 和 8.75<sup>[16]</sup>。从其特征参量看, 这两种化合物作为激发态光限幅材料都要优于  $\text{C}_{60}$ , 而萘酞菁铅的限幅特性又优于萘酞菁铜。

我们认为这种光限幅特性的增强是由于重金属效应引起的。酞菁化合物的非线性吸收行为可以利用五能级模型说明, 其中三重态的寿命通常比单重态的寿命长得多, 并且, 三重态间的跃迁较单重态间的跃迁所引起的吸收大得多<sup>[11]</sup>, 因此, 如果能增加三重态间的跃迁几率将会使吸收增加。但在没有加金属原子时, 按照偶极辐射的选择定则的要求单重态和三重态间的跃迁是禁止的。加入金属原子, 电子的自旋轨道耦合作用增强, 从而提高电子自旋翻转的跃迁的速度常数, 即  $\pi$  电子态的系际跃迁几率增大, 因此, 在纳秒时间范围内建立一定数量的三重态布居, 由于三重激发态吸收截面远大于单重激发态的吸收截面, 使三重激发态吸收明显增强, 从而光限幅能力得到充分提高。在本实验中萘酞菁铅的限幅特性优于萘酞菁铜, 是因为铅原子重于铜原子, 所以酞菁铅电子的自旋-轨道耦合作用强于萘酞菁铜, 电子态的系际跃迁几率增大, 反饱和吸收增加。可以看出理论和实验基本符合, 这也说明在所用光强下, 一、三重态激发态粒子数确实已经接近饱和, 材料的限幅能力得到了充分的发挥。

**结论** 应用波长为 532 nm, 脉冲宽度为 8 ns 的激光

脉冲研究了萘酞菁铅的光限幅特性。实验结果表明, 萘酞菁铅化合物对纳秒激光脉冲具有良好的光限幅特性, 其有效吸收截面与基态吸收截面的比值约为 15.21, 其光限幅特性优于萘酞菁铜。分析结果表明萘酞菁铅化合物的光限幅起源于材料的反饱和和吸收特性, 证实了重原子效应可以通过增强系际跃迁而使三重态的反饱和吸收增强, 从而提高光限幅能力。目前有关宽带光限幅研究工作正在进行中。

### 参 考 文 献

- 1 Blau W, Byrne H, Dennis W M. Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins. *Opt. Commun.*, 1985, **56**(1):25~29
- 2 Miles P A. Bottleneck optical limiters; the optical use of excited-state absorbers. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(30):6965~6979
- 3 Owens T W, Smith R, Robinson R. Photophysical properties of porphyrins, phthalocyanines, and benzochlorins. *Inorganica Chimica Acta*, 1998, **279**(2):226~231
- 4 Xia Haiping, Masayuki Nogami. Copper phthalocyanine bonding with gel and their optical properties. *Opt. Mater.*, 2000, **15**(2):93~98
- 5 Unnikrishnan K P, Thomas J, Nampoori V P N *et al.*. Third order nonlinear optical studies in europium naphthalocyanine using degenerate four wave mixing and Z-scan. *Opt. Commun.*, 2002, **204**(1~6):385~390
- 6 Golovlev V V, Garrett W R, Chen C H *et al.*. Reverse saturable absorption of  $\text{C}_{60}$  in liquids irradiated by picosecond and nanosecond laser pulses. *Opt. Soc. Am. (B)*, 1996, **13**(12):2801~2806
- 7 Luo Ting, Zhao Jiran, Wu Zhengliang *et al.*. Study of reverse saturable absorption of  $\text{C}_{60}$  with incompletely self-mode-locked laser. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1994, **14**(1):23~25 (in Chinese)
- 8 Fang Guangyu, Song Yinglin, Wang Yuxiao *et al.*. Excited-state nonlinear optical properties of cluster  $\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(2\text{-MePy})$ . *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(5):541~544 (in Chinese)
- 9 Qu Shiliang, Du Chimin, Song Yinglin *et al.*. Nonlinear refraction and optical limiting in the nanocomposite based on  $\text{C}_{60}$  structured system with gold nanoparticles. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2002, **29**(4):335~338 (in Chinese)
- 10 Wu Yiqun, Gu Donghong, Gan Fuxi. Refractive index and absorption of bromo-substituted copper phthalocyanine derivative thin films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(11):1286~1290 (in Chinese)
- 11 Hanack M, Schneider T, Barthel M *et al.*. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, **219~221**(1):235~258
- 12 Nalwa H S, Hanack M, Pawlowski G. Third order nonlinear optical properties of porphyrine,

- phthalocyanine and naphthalocyanine germanium derivative; Demonstrating the effect of  $\pi$ -conjugation length on third order optical nonlinear of two-dimensional molecules. *Chem. Phys.*, 1999, **245**(1~3):17~26
- 13 Song Yinglin, Fang Guangyu, Yang Xuedong *et al.*. Optical limiting properties of naphthalocyanine complexes. *Proc. SPIE*, 1998, **3554**:241~245
- 14 Perry J W, Mansour K, Marder S R *et al.*. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanine. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(9):625~627
- 15 Perry J W, Mansour K, Lee I Y S *et al.*. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, 1996, **273**(5281):1533~1536
- 16 Fang Guangyu, Song Yinglin, Wang Yuxiao *et al.*. Reverse saturable absorption and optical limiting properties of a novel tetrabromo 2, 3-naphthalocyanine copper (II). *Laser Technol.* (激光技术), 2000, **24**(5): 259~261 (in Chinese)

\*\*\*\*\*

## 《光学学报》三级学科名称

本刊要求所写的 4~6 个关键词中,头一个为该文的三级学科名称。现在本刊推荐使用下列三级学科名称。由于有些课题可能可以归入这个或那个学科,故选用时请注意着重文章的内容,使之课题与三级学科尽量切合。

Applied Optics	应用光学
Applied Optoelectronics	应用光电子学
Atmosphere Optics	大气光学
Biological Optics	生物光学
Film Optics	薄膜光学
Geometrical Optics (Imaging Optics)	几何光学(成像光学)
Guided Wave Optics (Fiber and Integrated Optics)	导波光学(光纤,集成光学)
Information Optics	信息光学
Laser Physics	激光物理
Laser Techniques	激光技术
Lasers	激光器
Luminescence	发光学
Nonlinear Optics	非线性光学
Ocean Optics	海洋光学
Optical Fiber Communication Technology	光纤通信技术
Optical Materials	光学材料
Optical Measurement	光学测量
Photochemistry	光化学
Physical Optics	物理光学
Plasma Physics	等离子体物理学
Quantum Optics	量子光学
Spectroscopy	光谱学
X-Ray Optics	X 射线光学