

文章编号: 0253-2239(2005)10-1380-5

两种三光子吸收染料光限幅性能的实验研究*

马文波¹ 吴谊群^{1,2} 韩俊鹤³ 顾冬红¹ 于福熹¹

{ 1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800
2 黑龙江大学功能材料实验室, 哈尔滨 150080
3 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001 }

摘要: 研究了两种新型 D- π -D 结构的芴类衍生物 4-(7-[4-(二甲基胺)苯基]-9,9-二(2-乙基己基)-9H-芴-2-yl)-N,N-二甲基苯胺[缩写为 B(DMAP)F]和 4-(2-[7-(4-氨基苯乙烯基)-9,9-二(2-乙基己基)-9H-芴-2-yl]乙烯基)苯胺(缩写为 BASF)在四氢呋喃(THF)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的线性吸收和单光子荧光行为,用脉冲宽度为 38 ps,重复频率为 10 Hz 的 1064 nm Nd:YAG 脉冲激光研究了两种化合物的三光子吸收性质,结果表明:受溶剂效应的影响,两种化合物在极性较大的四氢呋喃溶剂中的最大线性吸收峰和荧光发射峰都有所红移;在极性较大溶剂中三光子吸收截面的数值较大,最高达到 10^{-76} cm⁶ s² 数量级。两种新材料还表现出明显的三光子吸收光限幅效应,当入射光强为 8 GW/cm² 时,B(DMAP)F 和 BASF 的非线性透过率分别达到 35% 和 39%。

关键词: 非线性光学; 芴类衍生物; 溶剂效应; 三光子吸收; 光限幅

中图分类号: TN244 文献标识码: A

Experimental Studies on Optical Power Limiting of Two Three-Photon Absorption Dyes

Ma Wenbo¹ Wu Yiqun^{1,2} Han Junhe³ Gu Donghong¹ Gan Fuxi¹

{ 1 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800
2 Laboratory of Functional Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080
3 Department of Physics and Information, Henan University, Kaifeng 475001 }

Abstract: The linear absorption, single-photon fluorescence and three-photon absorption properties of two novel fluorene-based derivatives (4-(7-(4-(dimethylamino) phenyl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2-yl)-N,N-dimethylbenzenamine (abbreviated as B(DMAP)F) and 4-(2-(7-(4-aminostyryl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2-yl) vinyl) benzenamino (abbreviated as BASF) with D- π -D structural motifs were reported in THF and DMF solvents. The results show that the absorption peaks and emission peaks of two compounds all have red shift induced by solvent effect. It was found that the three-photon absorption cross-section becomes larger in the more polarity solvent and maximal cross-section is in the order of 10^{-76} cm⁶ s². Large optical power limiting induced by three-photon absorption has also been demonstrated for both dyes. When the incident irradiance reaches 8 GW/cm², the limiting nonlinear transmissions of B(DMAP)F and BASF can reach 35% and 39%, respectively.

Key words: nonlinear optics; fluorene-based derivatives; solvent effect; three-photon absorption; optical limiting effect

1 引言

随着双光子吸收有机材料在三维存储和成像等领域中的巨大应用前景,研究并开发具有多光子吸收现象的有机材料成为一个热点^[1~3]。特别是开拓

基于三光子激发的技术应用越来越引起人们的关注。三光子吸收可以使用波长更长的激发光源激发,提高了在吸收材料中的穿透力,实现了材料的更深层观察;三光子过程与入射光强的立方成正比,具

* 国家自然科学基金(60490290)和上海市科学技术发展基金(012261068)资助课题。

作者简介: 马文波(1978~),山东泰安人,博士研究生,主要从事多光子吸收有机材料的研究。

E-mail: ma_wenbo@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2004-10-14; 收到修改稿日期: 2005-01-24

有更高的空间调制性能,并因而可以获得更高的图像对比度。多数的商业染料的三光子吸收截面都很小,达不到使用要求;一些合成材料的吸收截面小,或稳定性不高。开发具有有效三光子吸收效应并有相当稳定性能的材料成为当前研究的关键。苝类衍生物,具有高的热稳定性和光化学稳定性的共轭体系^[4],是一类极具应用潜力的双光子吸收材料^[5~7]。我们合成了两种新型苝类衍生物,即 4-(7-(4-(二甲基胺)苯基)-9,9-二(2-乙基己基)-9H-苝-2-)-N,N-二甲基苯胺[缩写为 B(DMAP)F]和 4-(2-(7-(4-氨基苯乙烯基)-9,9-二(2-乙基己基)-9H-苝-2-)-乙烯基)苯胺(缩写为 BASF),两种化合物均属于双给体对称型(D- π -D)结构。采用 1064 nm, 38 ps 的脉冲激光光源对两种化合物在不同溶剂中的三光子吸收特性进行了实验研究,发现两种材料对目前普遍使用的 1064 nm 激光具有很好的三光子吸收光限

幅特性;而且化合物的三光子吸收特性在很大程度上受到溶剂的影响,这对实现材料的多功能性具有实际的参考意义。

2 实 验

2.1 材料合成与表征

B(DMAP)F 和 BASF^[8,9] 的化学结构如图 1 所示。在苝环的两侧分别对称地连有电子给体二甲基胺和氨基,形成对称电荷转移 D- π -D 结构。最终产物通过质谱、元素分析、红外、紫外-可见光谱以及荧光光谱表征。两种化合物在溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)中的线性吸收谱和单光子荧光谱分别用 Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪(Perkin-Elmer 公司)和 FP-6500 荧光光谱仪(Jasco 公司)测试。溶液浓度均为 1.5×10^{-5} mol/l。

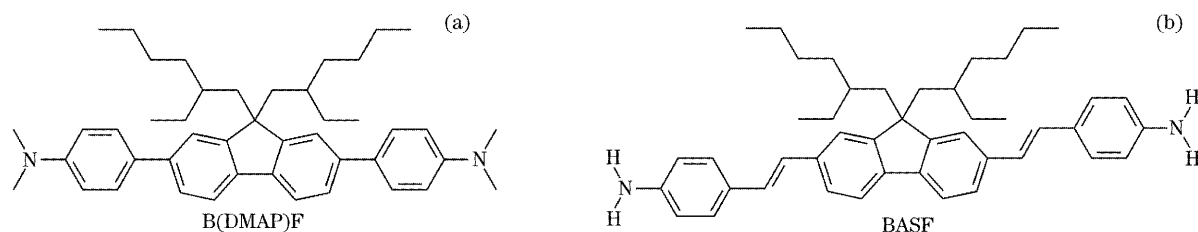


图 1 两种化合物 B(DMAP)F 和 BASF 的分子结构式

Fig. 1 The molecular structure of B(DMAP)F and BASF

2.2 光限幅性能测试

实验装置如图 2 所示。将浓度为 0.03 mol/L 的 B(DMAP)F 和 BASF 的 DMF 和 THF 溶液置于 1 cm 的石英池中,光源为调 Q Nd:YAG 脉冲激光系统,输出波长为 1064 nm,脉宽 38 ps,重复频率为 10 Hz。激光束通过一个分束棱镜分为两束,弱

的一束通过光电二极管 Detector 1 监测入射光的能量,强的一束通过透镜 L ($f=25$ cm) 聚焦到样品池上作为激发光束,透过样品后的出射光由另外一个光电二极管 Detector 2 收集,两个光电二极管都连接到双探头能量计(Molelectron EPM 2000)上,同时检测输入和输出光的能量。输入光的能量可以通过连续旋转一个衰减片使入射能量由低到高变化,由此可以得到不同入射能量下的透过能量。

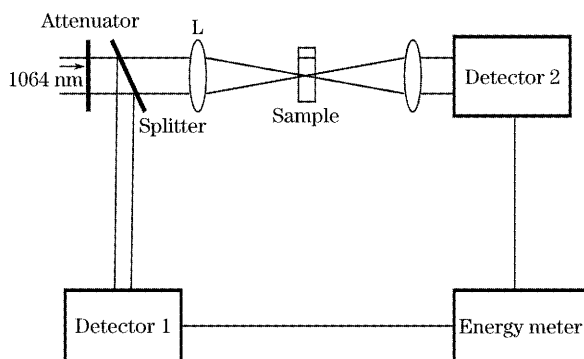


图 2 三光子吸收诱导光限幅效应实验装置

Fig. 2 The experimental setup of three-photon absorption-induced optical limiting

3 结果与讨论

3.1 B(DMAP)F 和 BASF 的线性光学性质

图 3 为化合物 B(DMAP)F 和 BASF 在两种溶剂中的线性吸收谱,样品池和溶剂的影响均已扣除。两种化合物在极性较大的 DMF 溶剂中最大吸收峰都红移了 6~7 nm。这一结果表明,在紫外光的照射下,发生相应的电子跃迁后,化合物激发态的极性比基态大。极性较大的溶剂对激发态的溶剂化稳定作用较大,使激发态能量降低,相应的电子跃迁吸收发生红

移。与 B(DMAP)F 相比, BASF 分子共轭长度的增加使得 BASF 的最大吸收峰在两种溶剂中也发生了红移。两种材料在大于 470 nm 波段无线性吸收,

其吸收峰覆盖了 280~470 nm 波段。1064 nm 辐射的三光子能量正好落在这个区间内, 因此用 1064 nm 激光进行激发, 可能会出现三光子吸收现象。

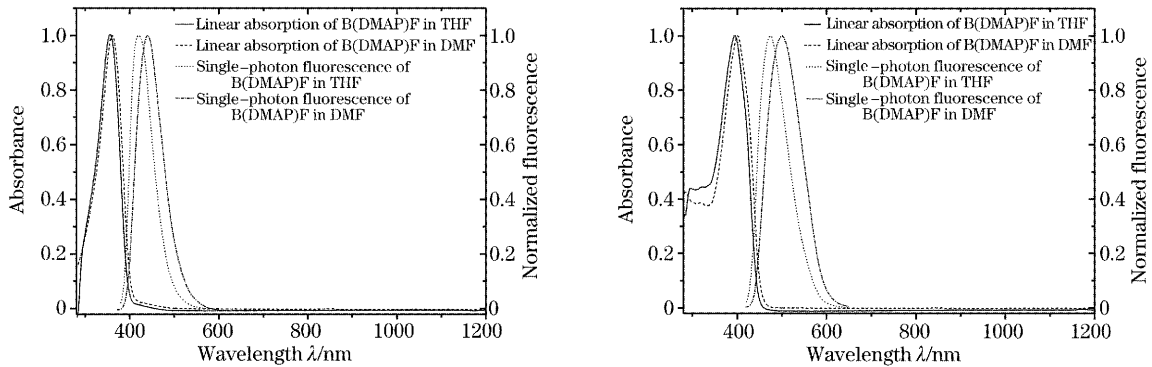


图 3 化合物 B(DMAP)F 和 BASF 在 THF 和 DMF 中(浓度 1.5×10^{-5} mol/L)的线性吸收和单光子荧光谱

Fig. 3 The linear absorption spectrum and one-photon fluorescence spectrum of B(DMAP)F and BASF

in THF and DMF at a concentration of 1.5×10^{-5} mol/L

化合物在两种溶剂中的单光子荧光谱见图 3。从图 3 中可以看到, 两种化合物的荧光带位于蓝-绿区。在 DMF 中, 荧光峰红移 20~26 nm。这可以用扭曲分子内电荷转换(twisted intramolecular charge transfer, TICT)理论来解释^[10]。分子在激发态发生电荷转移时, 随着化学键的扭转, 降低能量并辅助稳定电荷转移。极性较大的溶剂容易形成能量更低的扭曲分子内电荷转换态, 使得辐射出的光子红移。

3.2 三光子吸收特性及光限幅效应

根据三光子吸收的理论, 在激光工作波长(1064 nm)下, 如果线性吸收和双光子吸收可以忽略的话, 通过样品溶液后, 由于三光子吸收而导致的透过光强的改变可以写为^[1]

$$I_{(\infty)} = I_0 / \sqrt{(1 + 2\gamma z I_0^2)}, \quad (1)$$

这里 γ 为样品在介质中的三光子吸收系数 (cm^3/W^2), I_0 为入射光束的强度, z 为穿过样品的

距离。

从(1)式中可以看出, 在给定 z 值的条件下, γ 值可以通过测量入射光强 I_0 和相应的透射光强 $I_{(\infty)}$ 而得到。对于一个给定溶液样品的 γ 值, 它与样品浓度 d_0 (mol/L) 的关系为

$$\gamma = \sigma_3 N_A d_0 \times 10^{-3}, \quad (2)$$

这里 σ_3 表示为分子的三光子吸收截面 (cm^6/W^2), N_A 代表阿佛加德罗常量。另外, 分子的三光子吸收截面也可以表示为

$$\sigma' = \sigma_3 (h\nu)^2, \quad (3)$$

这里 $h\nu$ 为入射光束的单个光子的能量, σ'_3 的单位为 $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^2$ 。

图 4 为化合物 B(DMAP)F 和 BASF 在两种溶剂 THF 和 DMF 中所测量的 1064 nm 透过光强随入射光强改变的曲线(三角代表测量数据)。图中的实线是根据(1)式进行的理论拟合。在低入射光强

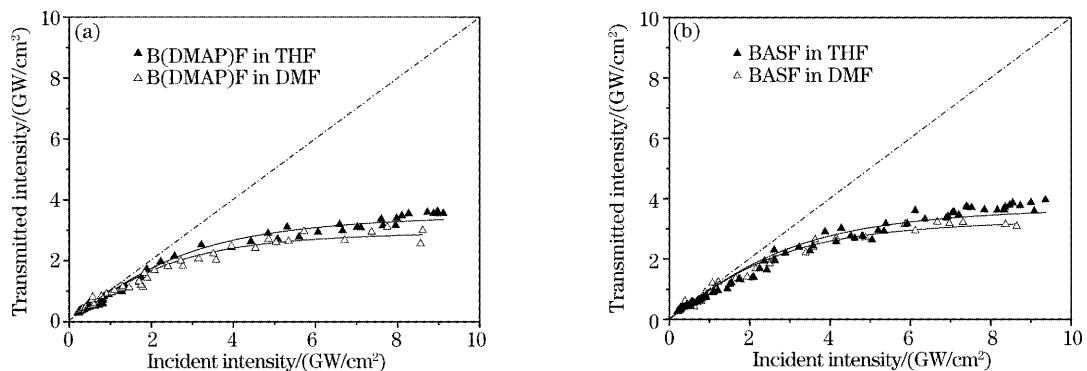


图 4 B(DMAP)F 和 BASF 在 THF 和 DMF 溶剂中(浓度 0.03 mol/L)的输入-透过强度曲线

Fig. 4 Transmitted intensity as a function of the incident intensity for B(DMAP)F and BASF in THF and DMF

at a concentration of 0.03 mol/L

下,实验数据很好的与理论拟合曲线相吻合。分子的三光子吸收截面结果见表 1。由于石英样品池和

入射光强不确定因素的影响,两种化合物的最终结果有 10% 的实验误差。

表 1 B(DMAP)F 和 BASF 在 THF 和 DMF 溶剂中的三光子吸收数据

Table 1 The data of three-photon absorption for B(DMAP)F and BASF in THF and DMF

Laser working conditions	Compounds	Solvent	Concentration / (mol/L)	$\gamma / (10^{-20} \text{ cm}^3/\text{W}^2)$	$\sigma_3 / (10^{-39} \text{ cm}^6/\text{W}^2)$	$\sigma'_3 = \sigma_3 (h\nu)^2 / (10^{-78} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2)$
1064 nm 38 ps	B(DMAP)F	THF	0.03	3.85	2.13	75
		DMF		5.46	3.02	106
	BASF	THF	0.03	3.41	1.89	66
		DMF		4.34	2.40	84

从表 1 中看出,两种化合物在 THF 和 DMF 中都有大的三光子吸收截面。特别是 B(DMAP)F 在 DMF 中吸收截面高达 $10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ 数量级,这与文献报道的其他材料^[2]相当,并且高于 Naskrecki 等^[11]报道的有机分子的吸收截面。采用量子化学参量化模型修正版 3(PM3)方法,在 MOPAC 量子化学程序包上计算了两种化合物基态与激发态的电荷密度分布,以 BASF 为例,结果见图 5。可以看出,当化合物受到激发时,沿着共轭体系上发生了有效的电荷转移。这种电荷密度的再分布有利于三光子吸收截面的提高。从表 1 的数据对比中还可以看出,两种化合物在极性较大的 DMF 溶剂中得到的三光子吸收截面均明显地高于在 THF 中的吸收截面。由双光子吸收与分子结构的关系可知^[12~15],电荷从中心环向共轭体系的两端(或相反)转移的程度增加,有利于分子的三光子吸收截面的提高。根据扭曲分子内电荷转移理论,分子在极性较大的溶剂中电荷分离结构更为稳定,电荷转移的贡献较大。因此,在极性较大的 DMF 溶剂中得到的 σ'_3 值也就较大。

从图 4 中可以看到,两种化合物在 THF 和

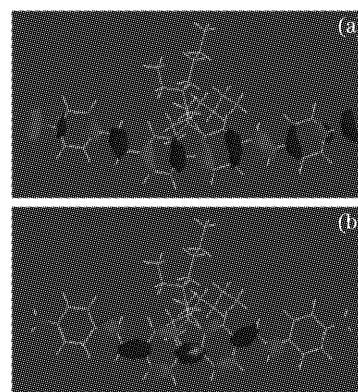


图 5 化合物 BASF 基态(a)与激发态(b)的电荷密度分布
Fig. 5 The charge density distribution for BASF in the ground-state (a) and excited-state (b)

DMF 中都具有明显的光限幅效应。图 6 为两种化合物在 DMF 中的非线性透过率随入射光强的变化曲线,浓度为 0.03 mol/L。由图可以看出,随着入射光强的增加,透过率呈现出非线性的降低。当入射光强为 $8 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 时,B(DMAP)F 和 BASF 的非线性透过率分别达到最初的 35% 和 39%。实验结果表明,茈类衍生物是一类具有在近红外区域内通过多光子吸收机制实现光限幅性能的潜在应用材料。

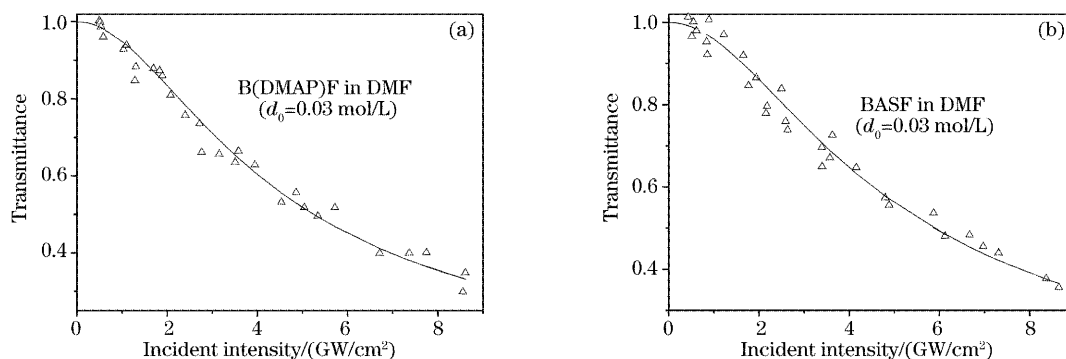


图 6 在 1064 nm 激光激发下,两种化合物在 DMF 溶液中由于三光子吸收引起的非线性透过率随入射光强的变化曲线

Fig. 6 Transmission change induced by three-photon absorption versus input intensity of 1064 nm radiation for both two compounds in DMF

4 结 论

研究了两种新型茈类衍生物 B(DMAP)F 和 BASF 在 THF 和 DMF 溶剂中的线性光学行为。讨论了溶剂效应对线性光学行为的影响,由于极性较大的溶剂对激发态的溶剂化稳定作用使得两种化合物在极性较大的 DMF 溶剂中的最大线性吸收峰和荧光发射峰都有所红移。在皮秒脉冲激光条件下,研究了两种化合物的三光子吸收特性,根据三光子吸收的理论计算出它们的三光子吸收截面,最高达到 $10^{-76} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ 数量级,由此证明对称电荷转移的茈类衍生物具有大的三光子吸收截面。根据扭曲分子内电荷转移理论,解释了两种化合物在极性较大的 DMF 溶剂中具有较大 σ_3' 值的现象。通过参量化模型修正版 3 半经验方法计算了两种化合物基态与激发态的电荷密度分布,我们发现当化合物受到激发时,沿着共轭体系上发生了有效的电荷转移,认为这种电荷密度的再分布有利于三光子吸收截面的提高。另外,大的光限幅响应也在两种化合物的溶液中得到证实。可见该类染料分子在光限幅方面具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- Guang S. He, Jayant D. Bhawalkar, Paras N. Prasad. Three-photon-absorption-induced fluorescence and optical limiting effects in an organic compound[J]. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(14): 1524~1526
- Duo-Yuan Wang, Chuan-Lang Zhan, Yu Chen *et al.*. Large optical power limiting induced by three-photon absorption of two stilbazolium-like dyes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**: 621~626
- Guang S. He, Prazemyslaw P. Markowicz, Tzu-Chau Lin *et al.*. Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation[J]. *Nature*, 2002, **415**(6873): 767~770
- Kevin D. Belfield, Mykhailo V. Bondar, Olga V. Przhonska *et al.*. Photostability of a series of two-photon absorbing fluorene derivatives [J]. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **162**(23): 489~496
- Guang S. He, J. Swiatkiewicz, Y. Jiang *et al.*. Two-photon excitation and optical spatial-profile reshaping via a nonlinear absorbing medium[J]. *J. Phys. Chem. (A)*, 2000, **104**(20): 4805~4810
- W. B. Ma, Y. Q. Wu, D. H. Gu *et al.*. Fluorene derivative and its application [P]. 2003, Chinese Patent Publication Number: 1546446
马文波,吴谊群,顾冬红等. 茈类衍生物及其应用[P]. 2003 专利公开号:1546446
- W. B. Ma, Y. Q. Wu, D. H. Gu *et al.*. The preparation and application of multiphoton absorption fluorene-benzene-based derivation [P]. 2003, Chinese Patent Publication Number: 1587252
马文波,吴谊群,顾冬红等. 多光子吸收苯基茈类衍生物的制备及应用[P]. 2004 专利公开号: 1587252
- Ryszard Naskrecki, Marjorie Menard, Peter van der Meulen *et al.*. Three photon absorption cross-section of simple molecular liquids[J]. *Opt. Commun.*, 1998, **153**(1~3): 32~38
- B. A. Reinhard, Lawrence L. Brott, Stephen J. Clarson *et al.*. Highly active two-photon dyes: design, synthesis, and characterization toward application [J]. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(7): 1863~1874
- Mariacristina Rumi, Jeffrey E. Ehrlich, Ahmed A. Keikal *et al.*. Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: bis-donor diphenylpolyene and bis(styryl)benzene derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(39): 9500~9510