

文章编号: 0253-2239(2010)04-1122-08

全氟取代的钛酞菁衍生物的非线性光学和 光限幅性能研究

高丽丽¹ 陈 彧¹ 何 楠¹ 刘 莹¹ Wang Jun² Blau W. J.²

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院教育部结构可控先进功能材料及其制备重点实验室, 上海 200237)
² 爱尔兰三一学院物理系爱尔兰聚合物材料研究中心, 爱尔兰 都柏林)

摘要 制备和研究了全氟取代的钛酞菁 $F_{16}PcTiO$ 及其轴向取代衍生物 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 的线性和非线性光学(含光限幅)性能。与 $F_{16}PcTiO$ 相比,轴向取代的钛酞菁 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 的 Q 带最大峰红移了 7 nm。Z-扫描实验表明,无论在甲苯溶液中还是在氯仿溶液中, $F_{16}PcTiO$ 都展现出比 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 更大的非线性吸收系数和低的饱和能量密度。 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 在氯仿溶液中的光限幅性能要明显优于其在甲苯溶液中的光限幅性能。与高度可溶的四叔丁基取代的钛酞菁(tBu_4PcTiO 和 tBu_4PcTiO_2PhCHO)相比,十六氟取代的钛酞菁化合物具有较强的由酞菁环间范德华力驱动的分 子间相互作用,这种相互作用导致材料在有机溶剂中的溶解度降低和非线性性能(含光限幅)性能下降。

关键词 非线性光学;全氟取代的钛酞菁;光限幅;Z-扫描

中图分类号 O437 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103004.1122

Studies on the Nonlinear Optical and Optical Limiting Properties of Perfluorinated Titanium (IV) Phthalocyanines

Gao Lili¹ Chen Yu¹ He Nan¹ Liu Ying¹ Wang Jun² Blau W. J.²

(¹ Key Laboratory for Advanced Materials, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)
² Materials Ireland Polymer Research Centre, Department of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland)

Abstract The nonlinear optical and optical limiting properties of the perfluorinated phthalocyaninatotitanium (IV) oxide ($F_{16}PcTiO$) and its derivative $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ have been studied. Compared to $F_{16}PcTiO$, the peak maxima of the Q-band of $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ is shifted to the red by $\Delta\lambda = 7$ nm. Z-scan experimental results show that $F_{16}PcTiO$ exhibited much greater nonlinear absorption coefficient and lower saturable fluence for optical limiting when compared to $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ in solution. The latter displays much better optical limiting performance in chloroform than in toluene. In contrast to the highly soluble tetra (tert-butyl)-substituted titanium (IV) phthalocyanines, *i. e.*, tBu_4PcTiO and tBu_4PcTiO_2PhCHO , the perfluorinated titanium (IV) phthalocyanines display stronger intermolecular interactions which are driven by enhanced Van der Waal's attractive forces between phthalocyanine rings, and reduces the effective nonlinear absorption and the solubility in common organic solvents as well.

Key words nonlinear optics; perfluorinated titanium (IV) phthalocyanines; optical limiting; Z-scan

1 引 言

在非线形光学领域诸多重要应用中,设计和制备基于非线性光学原理的具有弱分子间相互作用、

能在很宽的光谱范围内展现出大的非线性吸收、纳秒或皮秒级超快响应时间和高的光限幅损害域值的有机/高分子非线性光学功能材料已成为激光防护

收稿日期: 2009-04-10; 收到修改稿日期: 2009-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(20676034, 20876046)和上海市曙光跟踪项目(08GG10)资助课题。

作者简介: 高丽丽(1983—),女,硕士研究生,主要从事有机激光防护材料方面的研究。E-mail: gaolili-1983@163.com

导师简介: 陈 彧(1966—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事有机/高分子光电材料方面的研究。

E-mail: advmaterials@yahoo.com(通信联系人)

领域的一个热点研究领域。随着激光器件尤其是激光武器的发展,激光辐射对于人类眼睛、常规仪器光学窗口、武器系统及卫星光电传感器等已构成日益严重的威胁^[1~7]。开发有效的激光保护器保护人眼和所有光学及光电传感器免受激光束导致的暂时性或永久性伤害的意义不仅限于军事上,也是一个逐渐增大的社会问题。国际上开发了各种各样的诸如机械快门、可调过滤器、光限幅器和光学开关等光学保护方法,但比较而言,基于非线性光学原理的光限幅器^[8~13]具有广谱抗变波长激光的能力,响应时间短,保护器激活后不影响仪器的探测或图像处理与传输能力,是一类具有实际应用价值的激光防护器。

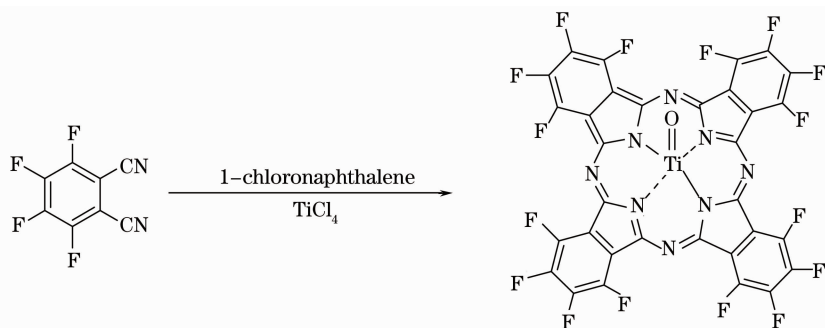
在过去的几年中,钛氧酞菁及其衍生物引起了人们很大的研究兴趣。Barthel 等^[14]利用四叔丁基取代的钛氧酞菁($t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$)中金属钛原子的亲电性质以及 O, S 原子的亲核性质合成了一系列轴向取代钛酞菁化合物和钛氧酞菁二聚体。研究发现在轴向取代的钛酞菁化合物中,当轴向苯基取代基上有吸电子基 CH_2CN , CHO , CN 时,在紫外可见吸收光谱中的 Q 带较钛氧酞菁单体发生红移;当轴向苯基取代基上有供电子基叔丁基($t\text{Bu}$)时,钛酞菁在紫外可见吸收光谱中的 Q 带较钛氧酞菁单体发生蓝移;而轴向桥联的钛酞菁二聚体的紫外可见吸收光谱几乎和钛氧酞菁单体相同。2005 年报道了一种新的含 C_{60} 的有机配体轴向取代的钛酞菁化合物的合成方法^[15]。该方法改进了传统合成共价键合有机功能基团的不对称酞菁的方法。在金属酞菁分子骨架平面引入垂直于酞菁环平面的轴向偶极矩,改变其 π 电子分布,进而调节其电子结构特征。开孔 Z-扫描实验表明,该化合物拥有很强的非线性反饱和和吸收性能。在共轭分子材料中的拉电子效应能够增加取代分子的氧化电势,从而提高材料对于氧气和光的化学稳定性,在另一方面拉电子基团(如氟原子)的引入能增强电子云的极化度,导致分子中电子云的重新分布。全氟取代的钛、钒、锆等酞菁衍生物 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$, F_{16}PcVO , $\text{F}_{16}\text{PcZr}(\text{OH})_2$, $\text{F}_{16}\text{NcGaCl}$ 和 $\text{F}_{16}\text{NcGa}_2\text{O}$ 被陆续合成出来^[16~19]。根据文献^[14~16]的方法合成了十六氟取代的钛酞菁 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 及 3,4-二羟基苯甲醛轴向整合的衍生物 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$, 用 Z-扫描方法研究了材料的非线性光学和光限幅性能。为了比较侧基取代基对材料

非线性光学和光限幅性能的影响,按照文献^[15]的方法合成了四叔丁基取代的钛酞菁 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$ 及 3,4-二羟基苯甲醛轴向整合的衍生物 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 。

2 实验部分

2.1 侧基全氟取代钛氧酞菁 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 的合成

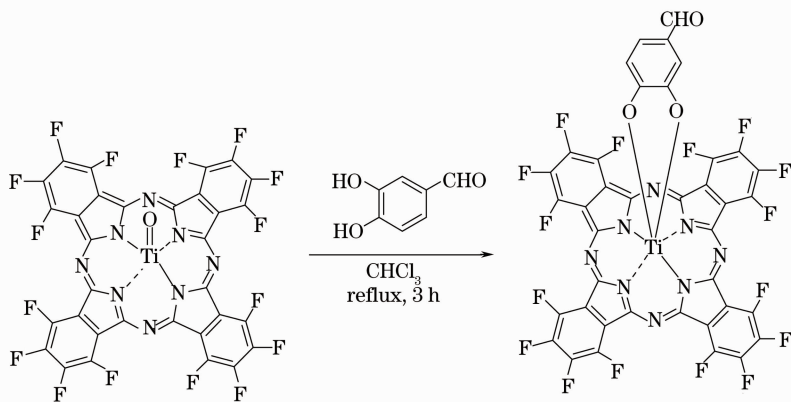
化合物 3,4,5,6-四氟邻苯二菁、 α -氯萘购自 ACROS 试剂公司, TiCl_4 购自国药试剂集团。所有的合成反应均在无水无氧操作系统中完成,反应过程中保持高纯氮气气氛,所有酞菁化合物的合成及后处理纯化过程中均严格避光。称量 1.004 g 的 3,4,5,6-四氟邻苯二菁放入三口烧瓶中,用注射器加入 15 mL α -氯萘,缓缓加热至 100 $^\circ\text{C}$,然后再用注射器抽取 5 mL TiCl_4 加入反应体系中,此时烧瓶中充满了红棕色烟雾,继续加热至 220 $^\circ\text{C}$ 反应 14 h。停止加热冷却至室温,在体系中加入甲醇 100 mL、去离子水 50 mL 继续搅拌 2 h 后静置沉淀,抽滤得到的固体放入真空干燥箱干燥过夜。用 100~200 目(75~150 μm)的硅胶、甲苯为溶剂装柱,开始用纯甲苯为洗脱剂分别冲出第一段为棕黄色杂质、第二段为绿色无金属酞菁及第三段棕黄色杂质。之后洗脱时逐渐加入氯仿增大洗脱剂的极性。通过紫外-可见光(UV-Vis)检测发现并没有冲出全氟取代的酞菁,随后逐渐加入乙酸乙酯增大洗脱剂的极性但通过 UV-Vis 检测仍然发现没有全氟取代的酞菁的吸收特征。用手电筒照射色谱柱发现在柱子最上部的深蓝色物质一直没有下移,推断可能是由于全氟取代的酞菁极性太强和硅胶形成强相互作用而无法被洗脱出来。下一步将柱子顶部的深蓝色硅胶取出用干净的四氢呋喃反复超声、溶解、沉淀、静置和过滤,收集所有滤液蒸干后放入真空干燥箱干燥得到蓝色固体。得到的固体再用乙醇反复溶解、过滤直到 UV-Vis 检测滤液基本没有吸收信号为止,固体真空干燥得到靛蓝色粉末状固体^[16]。图 1 给出了 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 的合成过程。元素分析(EA,求各元素的百分含量):计算值 $\text{C}_{32}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{TiO}$ (864.24 g/mol), C: 44.47%, N: 12.97%; 实测值 C: 44.61%, N: 12.90%; $^{19}\text{F-NMR}$: $\sigma/10^{-6} = -152.2 \sim -154.5$; $-141.7 \sim -143.2$ 。

图 1 F_{16} PcTiO 的合成Fig. 1 Synthesis of F_{16} PcTiO

2.2 轴向取代全氟钛氧酞菁 F_{16} PcTiO₂PhCHO 的合成

化合物 3,4-二羟基苯甲醛购自 ABCR 试剂公司。 $CHCl_3$ 购自上海第一试剂厂,使用前先用水洗除去其中少量的 EtOH, K_2CO_3 等杂质,在洗好的 $CHCl_3$ 中放入无水 $CaCl_2$ 回流 2 h 后在干燥高纯氮气气氛下蒸出使用。所有的合成反应均在无水无氧操作系统中完成,严格避光。分别称量 300 mg 的 F_{16} PcTiO, 82 mg 的 3,4-二羟基苯甲醛加入反应烧瓶中,再加入 100 mL 无水无氧 $CHCl_3$, 超声反应 1 h (效率为千赫兹,温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$), 然后加热至回流继续反应 2 h。反应结束后将 $CHCl_3$ 减压蒸干,用 50 mL

乙醇将固体溶解,过滤洗涤(除去过量的化合物 3,4-二羟基苯甲醛,用 UV-Vis 光谱监测直到滤液不含有 3,4-二羟基苯甲醛为止)。为防止反应产物中可能存在未反应的 F_{16} PcTiO,将固体用索氏提取器以正己烷为萃取剂萃取 3 天,滤纸包中的固体真空干燥得到灰绿色固体 F_{16} PcTiO₂PhCHO^[14]。图 2 给出了 F_{16} PcTiO₂PhCHO 的合成过程。元素分析:计算值 $C_{39}F_{16}H_4N_8TiO_2$ (968.34 g/mol), C: 48.37%, N: 11.57%, H: 0.42%; 实测值 C: 48.05%, N: 12.00%, H: 0.39%; $^{19}\text{F-NMR}$: $\sigma/10^{-6} = -151.7 \sim -154.8$; $-141.8 \sim -143.5$ 。

图 2 F_{16} PcTiO₂PhCHO 的合成Fig. 2 Synthesis of F_{16} PcTiO₂PhCHO

2.3 四叔丁基取代的钛氧酞菁 tBu_4 PcTiO 的合成

在高纯氮气保护下将 1.86 g (2.32 mmol) 无水 4-叔丁基邻苯二菁加入到 15 mL 热的 α -氯萘溶剂中搅拌均匀,缓慢加热到 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,用注射器抽取四氯化钛 $TiCl_4$ 1.5 mL 迅速加入到反应瓶中,逐渐加热到 $2200\text{ }^\circ\text{C}$,在静态氮气下反应 14 h。反应结束后冷却到室温,将混合物倾倒入 100 mL 甲醇溶剂中,继续搅拌 5 h。用减压蒸馏方法除去反应溶剂,得到的固体以甲苯/氯仿为洗脱剂进行梯度柱色谱分离,除去无

金属酞菁以及大部分极性杂质后,收集得到深蓝色产物。最终产品在二氯甲烷/甲醇(体积比为 4/3)混合溶剂中进行重结晶。过滤后的固体用适量甲醇淋洗 2 次后,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 10 h 得到 706 mg 产物 tBu_4 PcTiO,产率为 35%^[15]。图 3 给出了 tBu_4 PcTiO 的合成过程。结构表征数据 $^1\text{H-NMR}$ (溶剂: $CDCl_3$): $\delta/10^{-6} = 1.95 \sim 1.89$ (m, 36H; CH_3), 8.39 ~ 8.29, 8.4 (m, 4H, H-1), 9.23 ~ 9.12 (m, 8H; H-2, 2'); 红外光谱 IR (KBr 压片): $\nu/cm^{-1} = 2956$ s,

2905 s, 2363 m, 2338 m, 1734 w, 1718 s, 1613 m, 1484 m, 1393 m, 1364 m, 1326 s, 1280 m, 1256 ms, 1200 w, 1152 m, 1072 s, 974 m($\nu_{\text{Ti=O}}$), 925 m, 894 w, 864 vw, 830 m, 757 vw, 762 m, 751 m, 694 m, 670 m,

601 w, 566 w, 525 w; 场电离质谱 FD-MS: 理论值 $m/z=800.84[M^+]$, 实测值 $m/z=801.0[M^+]$; 元素分析: 计算值 C: 71.99%, H: 6.04%, N: 13.99%; 实测值 C: 71.61%, H: 6.27%, N: 13.62%。

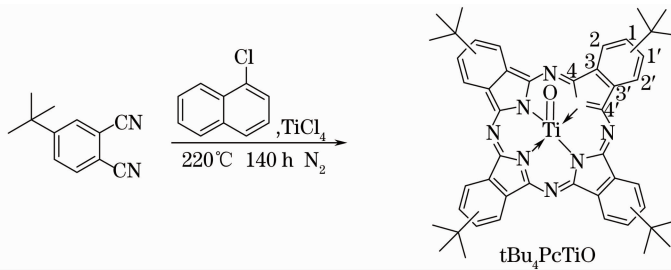


图 3 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$ 的合成

Fig. 3 Synthesis of $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$

2.4 四叔丁基取代的钛氧酞菁 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的合成

将 200 mg (0.25 mmol) 化合物 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$ 和 100 mg (0.72 mmol) 3,4-二羟基苯甲醛加入反应烧瓶, 加入无水三氯甲烷 100 mL 溶解后, 在氮气保护下加热回流 1.5 h。反应结束后冷却至室温, 将溶剂蒸干, 在二氯甲烷/甲醇混合溶剂中进行重结晶。过滤后的绿色固体用适量甲醇淋洗两次后, 在 700 °C 下真空干燥数小时得到 198 mg 产物 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$, 产率为 86%^[15]。图 4 给出了 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的合成过程。结构表征数据: 紫外可见光谱 UV/Vis (溶剂: 苯腈): $\lambda_{\text{max}}=702, 634$ 和 352 nm; 荧光光谱 PL (溶剂: 苯腈): $\lambda_{\text{max}}^{\text{fluo}}=710$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=420$ nm); ^1H 核磁共振谱 (溶剂: CDCl_3): $\delta/10^{-6}=1.99\sim 1.88$ (s, 36H; tBu), 4.39~4.18

(d, 1H, H- β'), 4.75~4.56 (d, 1H, H- γ), 6.02~5.58 (s, 1H, H- β), 8.45~8.28 (m, 4H; H-1), 8.78~8.66 (s, 1H; CHO), 9.55~9.01 (m, 8H; H-2, 2'); 红外光谱 FTIR (KBr 压片): $\nu/\text{cm}^{-1}=2961$ s, 2363vs, 2338 s, 1727 ms, 1684s(ν_{CHO}), 1613 m, 1588 w, 1567 w, 1509 m, 1483 m, 1466 m, 1453 m, 1395 m, 1365 m, 1327 s, 1276 vs, 1256 s, 1200 m, 1146 m, 1064 vs, 927 ms, 895 m, 860 m, 829 ms, 776 m, 756 ms, 693 m, 669 ms, 641 m, 599 m, 548 m, 530 w, 465 w; 基质辅助激光解析飞行时间质谱 MALDI-TOF-MS 计算值 $m/z=920.36[M^+]$ 实测值: $m/z=920.5[M^+]$; 元素分析: 计算值 C: 71.73%, H: 5.69%, N: 12.17%, 实测值 C: 70.12%, H: 5.23%, N: 11.67%。

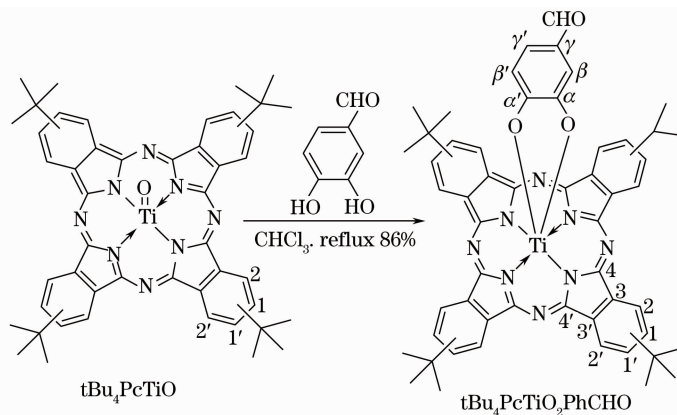


图 4 $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的合成

Fig. 4 Synthesis of $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$

2.5 线性和非线性光学实验

使用 Shimadzu UV3100 紫外可见近红外光谱研究材料的线性光学性质。用开孔 Z-扫描方法在 532 nm 处研究材料在甲苯和氯仿溶液中的非线性

光学(含光限幅)性能。样品浓度为 0.5g/mL。所有的光限幅实验均使用由 Q 开关 Nd:YAG 激光器产生的 6 ns 高斯脉冲, 光束经空间过滤除去较高阶谐波并通过一个焦距为 9 cm 的透镜聚焦产生频率

为 10 Hz 的 532 nm 二阶谐波激光脉冲。光束腰斑半径的大小介于 20~30 μm 之间。图 5 给出了 Z-扫描实验装置示意图。

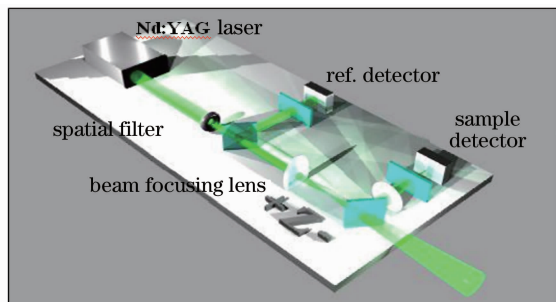


图 5 纳秒开孔 Z-扫描实验装置图

Fig. 5 Experimental set-up for nanosecond open-aperture Z-scan measurements

3 结果与讨论

利用文献[14]和[16]的方法制备了含有轴向取代基的目标化合物 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 和 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 。对于这两种材料而言,元素分析计算值和实测值相当接近,意味着材料的分子组成与理论上预测的组成是一致的,材料的纯度足以满足材料的基本结构表征和性能测试。 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 中位于 964 cm^{-1} 的谱带归属于典型的 $\text{Ti}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰(作为比较,四叔丁基侧向取代的酞氧酞菁 tBu_4PcTiO 的 $\text{Ti}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰位于 972 cm^{-1} [14,15]);谱带 1099 cm^{-1} 归属于 C-F 键的伸缩振动峰。 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的红外光谱缺失 $\text{Ti}=\text{O}$ 键的伸缩振动谱带,意味着螯合配体 3,4-二羟基苯甲醛成功地螯合在钛酞菁的钛原子上了。由于 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 没有氢原子,只能使用 ^{19}F -NMR 谱对化合物进行表征。 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 的分子结构高度对称,图谱中有两组主要的信号 $-152.2\sim-154.5$; $-141.7\sim-143.2$ 分别归属于分子中两种位置的 F 原子[19]。在 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的 ^{19}F -NMR 中由于轴向向 3,4-二羟基苯甲醛取代基的存在导致这两组峰发生了一定程度的裂分。

酞菁的电子吸收光谱是以位于可见光谱红端 600~700 nm 处的强的 Q 带(摩尔吸收系数常常超过 $105\text{ cm}^2/\text{mol}$)和位于可见光谱蓝端 300~400 nm 处的 B 带为特征的。在金属酞菁溶液的光谱中,强的 Q 带起源于 $\text{A}_{1g}(\text{a}_{1u}^2)$ 基态和具有 $\text{E}_u(\text{a}_{1u}^1\text{e}_g^1)$ 对称性的第一激发单重态之间的双重简并的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。另一个 $\pi-\pi^*$ 跃迁(B 带)是源于从 a_{2u} 或 b_{2u} 轨道到 e_g 轨道(LUMO)之间的跃迁。由于减弱的 D_{2h} 分子对称性,在无金属酞菁的情况下,所有态都是非简并的,Q 带跃迁在 x 或 y 方向发生极化,裂分为两个带。从图 6 可以

看出,无论是 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 还是 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$,均表现出典型的金属酞菁的电子吸收特征。 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 的 B 带位于 353 nm 处,而含有轴向苯甲醛取代基的钛酞菁 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的 B 带则略微蓝移了 2 nm,位于 351 nm 处。 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 和 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的 Q 带最大峰分别位于 706 nm 和 713 nm,与 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 相比,后者的 Q 带红移了 7 nm,这与 Barthel 等[14]的实验结果是一致的,在他们的研究中,当钛氧酞菁 tBu_4PcTiO 的轴向苯基取代基上有吸电子基 CH_2CN , CHO , CN 时,它们在紫外可见吸收光谱中的 Q 带较酞菁单体发生红移。与四叔丁基取代的钛氧酞菁相比,十六氟取代的钛氧酞菁的紫外可见光谱的吸收带要宽,这是由于与大体积的叔丁基相比,氟原子体积相对较小,导致十六氟取代的钛氧酞菁的分子聚集效应要大大强于四叔丁基取代的钛酞菁,从而其在有机溶剂中的溶解度大大小于四叔丁基取代的钛酞菁。

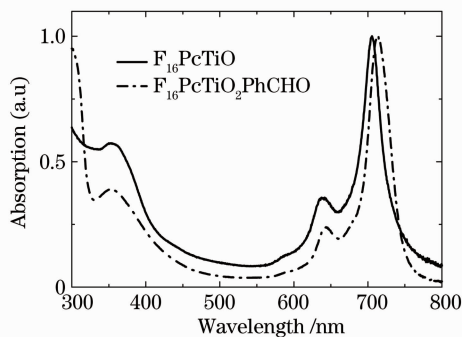


图 6 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ 和 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 在甲苯稀溶液中的紫外-可见光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ and $\text{F}_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ in dilute toluene solution

在 Z-扫描实验中,沿 z 轴方向移动样品通过入射激光焦点就可以测出样品的相对透射率随着入射激光强度的变化趋势。当样品接近 z 轴焦点时,入射激光照射到样品上的强度是远离焦点时的几个数量级,从而诱导了样品的非线性吸收。利用 Sheik-Bahae 等[20]提出的拟合理论可以计算出材料的非线性吸收系数。样品归一化透射率 $T_{\text{Norm}}(z)$ 是样品所处位置 z 的函数,可以表达为

$$T_{\text{Norm}}(z) = \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ \frac{[-q_0(z,0)]^i}{(i+1)^{3/2}} \right\}. \quad (1)$$

式中 $q_0(z)$ 可以通过下式进行计算得

$$q_0(z) = \frac{q_{00}}{1 + (z/z_0)^2}, \quad (2)$$

式中 z_0 是入射光束的衍射长度, $q_{00} = \beta^{(3)} I_0 L_{\text{eff}}$ ($L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$), $\beta^{(3)}$ 是三阶非线性吸收系数,

I_0 是激光在焦点处的强度, L_{eff} 则是样品的有效长度, α_0 为样品的线性吸收系数, 而 L 则为通过样品的光路长度。

通常用样品的三阶非线性磁化率虚部系数 $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ 来表达样品的非线性吸收。与样品的三阶吸收系数 $\beta^{(3)}$ 有关, 可以表达为

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda \beta^{(3)}}{2\pi}, \quad (3)$$

式中 n_0 是线性折光指数, ϵ_0 是自由空间的介电常数, c 为光速, λ 为入射光波长。

图 7 给出了样品分别在甲苯和氯仿中的 Z-扫描曲线。与所有酞菁化合物一样, 这些样品都表现出了很强的反饱和和吸收性能^[8~11, 21~27], 即随着入射光强度增加, 样品的相对透射率逐渐下降, 到焦点时样品的相对透射率最小, 随着样品逐步远离焦点相

对透射率又进一步上升。酞菁化合物所展现出来的反饱和和吸收现象源于激光辐照时发生了从能量最低的激发单重态 (S_1) 到能量最低的三重态 (T_1) 之间的系间串跃, 从而导致在纳秒级的时间范围内 T_1 布居数的迅速增加。在光限幅效应中, 激发态与基态交叉吸收截面的比值 (κ) 通常被认为是比较材料性能的一个重要参数之一, 饱和能量密度 (F_{sat}) 值越小, 材料的光限幅性能越好。图 8 比较了 $F_{16}\text{PcTiO}$ 和 $F_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 的在甲苯和氯仿中的光限幅性能 (实线是理论拟合曲线), 可以看出 $F_{16}\text{PcTiO}$ 在两种溶剂中非线性光学性质差别不大, 但无论在甲苯溶液中还是在氯仿溶液中 $F_{16}\text{PcTiO}$ 非线性光学性质 (含光限幅) 都要优于 $F_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 。而由于 $F_{16}\text{PcTiO}$ 和 $F_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 本身都是轴

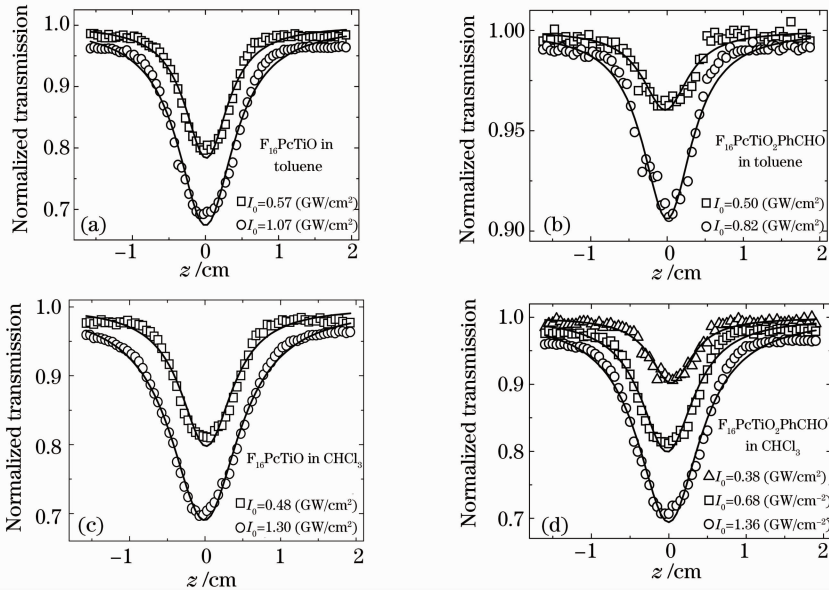


图 7 $F_{16}\text{PcTiO}$ 和 $F_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ 在不同有机溶剂中的 Z-扫描曲线

Fig. 7 Z-scan profiles of compounds $F_{16}\text{PcTiO}$ and $F_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ in different organic solvents

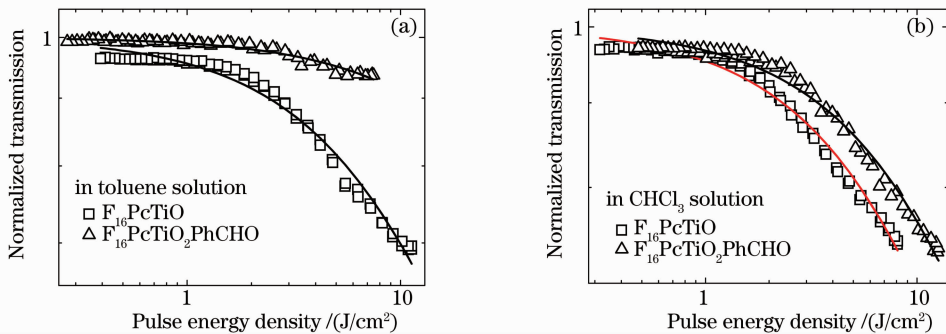


图 8 样品归一化的透射率与入射脉冲能量密度的关系

Fig. 8 Plot of normalized transmission against pulse energy density for compounds $F_{16}\text{PcTiO}$ and $F_{16}\text{PcTiO}_2\text{PhCHO}$ in organic solvents

向取代的酞菁,在具有完全相同的酞菁环平面侧向取代基的前提下,只能比较不同的轴向取代基对材料性能的影响。在 $F_{16}PcTiO$ 中中心金属钛原子上的轴向取代基是 O 原子,而在 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 中的取代基是苯甲醛官能团。对于后者而言,醛基也是一个吸电子基团,吸电子能力比氧原子要强得多,在分子中无论是在侧向还是在轴向上都含有吸电子基团可能不利于电子云在分子中的分布(没有任何取代基的酞菁平面通常扮演给电子的基团)或分子的整体极化能力。电子云极化能力越强的分子所表现出来的非线性光学性能越好,也就能理解为什么 $F_{16}PcTiO$ 非线性光学性能好于 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 了。

含有轴向苯甲醛取代基的钛酞菁 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 在氯仿溶液中的光限幅性能要明显优于其在甲苯溶液中的光限幅性能,说明增加溶剂极性有助于增强这种材料的光限幅响应性能,这是可以理解的,在轴向苯甲醛取代基上含有极性基团醛基,增加溶剂极性有助于增大该材料在有机溶剂中的溶解度,在单位体积中酞菁的分子数就多,其非线性光学

(光限幅)性能也就增加了。从前面的讨论也可知十六氟取代的钛酞菁化合物具有较强的分子间相互作用,在有机溶剂中的溶解度较小,而四叔丁基取代的钛酞菁则高度可溶,分子间相互作用很弱。通常而言,很强的分子间相互作用会增加弛豫通道,缩短激发态的存活寿命,从而降低有效的非线性吸收^[8~11]。表 1 的数据证实了这一判断:无论是 $F_{16}PcTiO$ 还是 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$,其非线性吸收系数、三阶非线性磁化率虚部系数 $Im\{\chi^{(3)}\}$ 均小于相应的四叔丁基取代的钛酞菁化合物。它们的饱和能量密度值则大于相应的四叔丁基取代的钛酞菁,这意味着十六氟取代的钛酞菁的光限幅性能明显低于四叔丁基取代的钛酞菁。在基于酞菁的光限幅材料研究领域,目前绝大多数研究主要集中在新的酞菁的合成及其在有机溶液中的光限幅性质研究,极少涉及基于这些材料的固体光限幅器件性能的研究。用酞菁制造实际非线性光学器件,不可避免地会将酞菁单元嵌埋到某种形式的多层固态实体(如高分子复合物薄膜)中制造成具有优良光学质量的固态薄膜^[28~30]。

表 1 $F_{16}PcTiO$ 和 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 在不同有机溶剂中的非线性光学数据

Table 1 Nonlinear optical data for $F_{16}PcTiO$ and $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ in different organic solvents

Samples	Incidence E /mJ	I_0 /(GW/cm ²)	β_1 /(10 ⁻⁹ cm/W)	$Im\{\chi^{(3)}\}$ /(10 ⁻¹³ esu)	κ /(σ_{ex}/σ_0)	F_{sat} /(J/cm ²)
$F_{16}PcTiO$ in toluene	0.17	0.83	1.08	4.08	42.1±10.6	44.8±13.1
$F_{16}PcTiO_2PhCHO$ in toluene	0.17	0.82	0.27	1.02	13.4±8.3	63.4±46.9
$F_{16}PcTiO$ in chloroform	0.17	0.76	1.11	3.90	18.6±2.6	28.7±5.0
$F_{16}PcTiO_2PhCHO$ in chloroform	0.17	0.78	0.73	2.56	13.8±3.5	42.0±13.1
tBu ₄ PcTiO in toluene	0.10	0.58	18.37	69.28	6.34±0.2	11.7±0.6
tBu ₄ PcTiO ₂ PhCHO in toluene	0.10	0.74	8.72	34.68	6.96±1.0	35.6±6.6

4 结 论

与四叔丁基取代的钛酞菁 tBu₄PcTiO 及 tBu₄PcTiO₂PhCHO 一样,无论是 $F_{16}PcTiO$ 还是 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$,均表现出典型的金属酞菁的电子吸收特征和反饱和吸收性能。在紫外可见光谱中 $F_{16}PcTiO$ 的 B 带位于 353 nm 处,而 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 的 B 带则略微蓝移了 2 nm,位于 351 nm 处。 $F_{16}PcTiO$ 和 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 的 Q 带最大峰分别位于 706 nm 和 713 nm,与 $F_{16}PcTiO$ 相比,后者的 Q 带红移了 7 nm。含有轴向苯甲醛取代基的 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 在氯仿溶

液中的光限幅性能要明显优于其在甲苯溶液中的光限幅性能,说明增加溶剂极性有助于增强 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 的光限幅响应性能。无论在甲苯溶液中还是在氯仿溶液中 $F_{16}PcTiO$ 非线性光学性质(含光限幅)都要优于 $F_{16}PcTiO_2PhCHO$ 。与高度可溶的四叔丁基取代的钛酞菁相比,十六氟取代的钛酞菁化合物具有较强的分子间相互作用,导致材料在有机溶剂中的溶解度下降和非线性性能(含光限幅)性能的降低。

参 考 文 献

- 1 For more information, please visit USAF Institute for National Security Studies (INSS) home page at www.usafa.af.mil/inss
- 2 Abc News reported on Dec. 30, 2004. See <http://abcnews.go.com>
- 3 C. W. Spangler. Recent development in the design of organic materials for optical power limiting[J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**: 2013~2020
- 4 Xu Jie, Zhao Shanghong, Wang Huaijun *et al.*. High power optical fiber laser for tactical laser weapon[J]. *Laser Journal*, 2007, **28**(5): 6~7
胥杰, 赵尚弘, 王怀军等. 高功率光纤激光器用于战术激光武器[J]. *激光技术*, 2007, **28**(5): 6~7
- 5 Wang Pinghe, Liao Xian, Rao Yunjiang *et al.*. A novel self-exciting brillouin erbium-doped fiber laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2200~2204
汪平河, 廖 依, 饶云红等. 一种新型自激发布里渊掺铒光纤激光器[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2200~2204
- 6 Wang Qingyue, Hu Minglie, Song Youjian *et al.*. Large-mode-area photonic crystal fiber laser durput high average power femtosecond pulses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(12): 1603~1606
王清月, 胡明列, 宋有健等. 用大模场光子晶体光纤获得高功率飞秒激光[J]. *中国激光*, 2007, **34**(12): 1603~1606
- 7 Wang Yuanhu, Qu Yanchen, Zhao Weijiang *et al.*. Tunable TEA. CO₂ laser by a two-dimensional scanning system [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3): 359~362
王元虎, 曲彦臣, 赵卫疆等. 二维振镜调谐 TEACO₂ 激光器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(3): 359~362
- 8 Y. Chen, M. Hanack, Y. Araki *et al.*. Axially modified gallium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**(6): 517~529
- 9 Y. Chen, M. E. El-Khouly, J. J. Doyle *et al.*. Phthalocyanines and Related Compounds; Nonlinear Optical Response and Photoinduced Electron transfer Process [M]. *Handbook of Organic Electronics and Photonics* Stevenson Ranch, California, USA; American Scientific Publishers, 2008, **2**: 151~181
- 10 Y. Chen, Y. Lin, Y. Liu *et al.*. Carbon nanotube - based functional materials for optical limiting [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, **7**: 1268~1283
- 11 M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting [J]. *Synth. Met.*, 2004, **141**: 231~243
- 12 J. J. Doyle, B. Ballesteros, G. Torre *et al.*. Combination of phthalocyanine and fullerene moieties for optical limiting [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **428**: 307~311
- 13 G. J. Zhou, W. Y. Wong, C. Ye *et al.*. Optical power limiters based on colorless di-, oligo-, and polymetallaynes: highly transparent materials for eye protection devices[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**: 963~975
- 14 M. Barthel, D. Dini, S. Vagin *et al.*. An easy route for the synthesis of new axially substituted titanium(IV) phthalocyanines [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3756~3762
- 15 Y. Chen, M. E. El-Khouly, M. Sasaki *et al.*. Synthesis of the axially substituted titanium Pc-C₆₀ dyad with a convenient method [J]. *Org. Lett.*, 2005, **7**: 1613~1616
- 16 Y. Hung, T. R. Klose, T. M. Regan *et al.*. U. S. Patent: 4701396, 1987. 9~11
- 17 M. Handa, A. Suzuki, S. Shoji *et al.*. Spectral and electrochemical properties of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **230**: 41~44
- 18 D. Schlettwein, H. Tada, S. Mashiko. Substrate-induced order and multilayer epitaxial growth of substituted phthalocyanine thin films [J]. *Langmuir*, 2000, **16**: 2872~2881
- 19 G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee *et al.*. Synthesis and nonlinear optical properties of fluorine-containing naphthalocyanines [J]. *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**: 2758~2762
- 20 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wie *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **26**: 760~769
- 21 Y. Chen, D. Dini, M. Hanack *et al.*. Excited state properties of monomeric and dimeric axially bridged indium phthalocyanines upon UV-Vis laser irradiation [J]. *Chem. Commun.*, 2004, 340~341
- 22 Y. Chen, L. R. Subramanian, M. Fujitsuka *et al.*. Synthesis and optical limiting properties of axially bridged phthalocyanines: [tBu₄PcGa]₂O and [tBu₄PcIn]₂O [J]. *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**(18): 4248~4254
- 23 H. Heckmann. New Dyes for Optical Limiting: Indium Phthalocyanines and Naphthalocyanines [M]. PhD Thesis, Uni. Tuebingen, 1999
- 24 Y. Chen, M. Barthel, M. Seiler *et al.*. An axially bridged indium phthalocyanine dimer with an in-in bond [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2002, **41**: 3239~3242
- 25 M. Hanack, T. Schneider, M. Barthel *et al.*. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219~221**: 235~258
- 26 D. Dini, M. J. F. Calvete, M. Hanack. Nonlinear transmission of a tetrabrominated naphthalocyaninato indium chloride [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 12230~12239
- 27 W. F. Sun, G. Wang, Y. J. Li. Axial halogen ligand effect on photophysics and optical power limiting of some indium naphthalocyanines [J]. *J. Phy. Chem. A*, 2007, **111**: 3263~3270
- 28 J. J. Doyle, J. Wang, S. M. O'Flaherty *et al.*. Nonlinear optical performance of chemically tailored phthalocyanine-polymer films as solid-state optical limiting devices [J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2008, **10**: 075101~075109
- 29 Y. Chen, N. He, J. J. Doyle *et al.*. Enhancement of optical limiting response by embedding gallium phthalocyanine into polymer host [J]. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2007, **189**: 414~417
- 30 Y. Chen, J. J. Doyle, Y. Liu *et al.*. Optoelectronic and nonlinear optical properties of tBu₄PcTiO/polymer composite materials [J]. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2007, **185**: 263~270