

## 单羟基卟啉生色团聚合物三阶非线性特性研究<sup>\*</sup>

黄亚萍<sup>1</sup>, 邓 莉<sup>1</sup>, 王 惠<sup>1</sup>, 林位株<sup>1</sup>, 王 坚<sup>2</sup>, 梁兆熙<sup>2</sup>

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275;

2. 中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 利用飞秒激光系统在 830 nm 波长处测量了一种含 5-对羟基苯基-10, 15, 20-三苯基卟啉(HTPP)生色团聚合物 HTPP-PGMA 的三阶非线性光学特性, 实验结果表明 HTPP-PGMA 具有较大的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)} \approx 2.8 \times 10^{-11}$  esu, 认为这是双光子激发的纯电子响应。

**关键词:** 卟啉; 双光子吸收; 三阶非线性; 激光光谱

**中图分类号:** O631.2<sup>+</sup>4; O437 **文献标识码:** A

**文章编号:** 0529-6579(2002)06-0109-03

在 20 世纪 60 和 70 年代, 对非线性光学材料的研究都集中在无机晶体上, 而无机晶体的三阶非线性一般都比较小, 直到 1976 年, Stuteret 等人首次发现含对甲苯磺酸取代基的聚二乙炔晶体具有较大的三阶非线性极化率后, 才开创了共轭高分子聚合物非线性材料的研究领域。近年来, 大量研究结果表明, 共轭高分子聚合物非线性材料不仅具有较大的三阶非线性极化率, 而且具有较高的激光损伤阈值, 快速的响应过程, 低的介电常数以及可修饰性和易加工性等优良性能, 在光纤通信、光计算机、集成电路、光能转化等高科技领域里呈现出诱人的应用前景。

卟啉类分子是光合作用和细胞呼吸链反应中心的关键部分, 卟啉及其衍生物也是很有发展前途的导电和非线性光学材料, 因此, 它们引起了人们的极大的研究兴趣<sup>[1-3]</sup>。本文利用飞秒激光系统研究了一种含单羟基卟啉生色团聚合物(HTPP-PGMA)的双光子吸收过程, 并计算了其三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ , 表明该样品是一种良好的非线性材料。

### 1 材料介绍

5-对羟基苯基-10, 15, 20-三苯基卟啉(HTPP)含有一个活性反应基团—OH, 能与 PGMA 大分子链上的环氧基团发生开环氧反应, 生成含卟啉生色团的共聚物, 分子结构如图 1 所示。

### 2 实验原理与方法

双光子吸收指当具有频率为  $\omega_1$  和  $\omega_2$  的两束光同时通过非线性介质时,  $\omega_1 + \omega_2$  接近于介质的某个跃迁频率, 在样品中就会发生双光子吸收而使

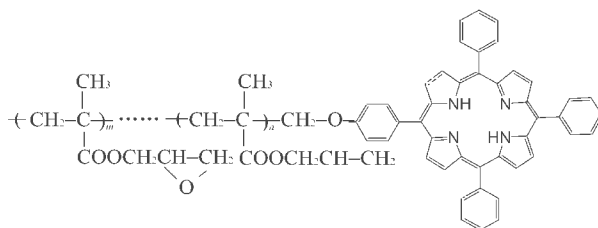


图 1 HTPP-PGMA 聚合物的分子结构

Fig 1 The molecule structure of HTPP-PGMA

两束光同时衰减。其基本过程大致为: 当一束激光通过样品时, 其单光子能量不足以使电子从基态跃迁到第一激发态, 只要光强不是太强, 单束光会穿过介质而不引起任何物理或化学变化。只有当两束光相交时, 在交点处很小的体积  $\lambda^3$  的量级内 ( $\lambda$  为入射激光波长), 光强才足够强, 其有效能量为两个光子能量之和  $E_1 + E_2$ , 当  $E_1 + E_2 \geq E_{s1} - E_{s0}$  时, 双光子过程才会发生。当然, 当单光束的光强符合双光子吸收的条件时, 也可能发生双光子吸收, 但在实验中往往无法测量。我们采用双光束的测量方法, 可以通过自相关测量获得延时零点的位置, 从而可以在两束光时间和空间重合时准确地测量出双光子吸收信号。

双光子吸收过程采用自锁模钛宝石激光器产生的飞秒激光脉冲来测量, 本实验激光脉冲重复频率为 82 MHz, 脉宽 50 fs, 平均功率为 27 mW, 中心波长在 830 nm 处。飞秒脉冲序列经一类似迈克尔逊干涉仪的光学延迟线分成两列相关的脉冲序列, 偏振方向相互平行, 光强比为 4:1。由聚焦透镜将

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2002-05-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60178020, 19874082); 广东省科技计划项目和自然科学基金资助项目(2002B11601 和 011204)

作者简介: 黄亚萍(1976年生), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 林位株; E-mail: stslwz@zsu.edu.cn

两束光非共线地聚焦到样品上, 光斑半径约  $10\text{ }\mu\text{m}$ 。用显微镜观察两光束打在样品上的光斑, 使样品位于透镜的焦平面上且两光斑重合。通过两光臂中一个可变延迟线的移动, 形成两光束的相对延迟扫描, 从而实现相关测量。相对延迟扫描和实验数据采集由 PC 机自动控制系统实现。

样品线性吸收光谱采用 UV-3101PC 型光谱仪测量, 结果如图 2 所示, 最大吸收峰约在  $419\text{ nm}$  处。其中纵坐标  $A$  为吸收度, 定义为  $A=-\lg T$ ,  $T$  为透过率。我们所采用激光脉冲符合双光子过程产生的条件。样品厚度  $L\approx 2\text{ }\mu\text{m}$ , 其在  $830\text{ nm}$  处的线性吸收  $\alpha\approx 1.0\times 10^3\text{ cm}^{-1}$ , 线性折射率为 1.43。

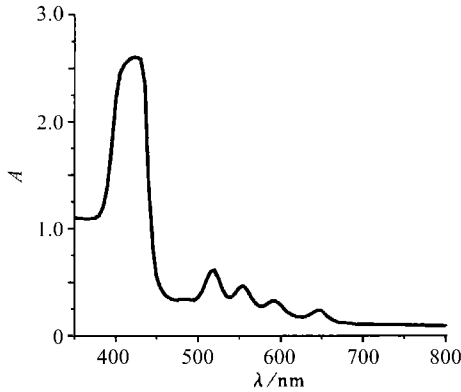


图 2 HTPP-PGMA 聚合物的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectrum of HTPP-PGMA

3 结果与讨论

实验测量结果如图 3 所示, 由图中可看出两束  $830\text{ nm}$  入射激光在样品中产生了明显的双光子吸收过程。当我们将半波片旋转  $45^\circ$  时, 发现双光子吸收立即减小, 这说明双光子过程和两光束的偏振态有关。

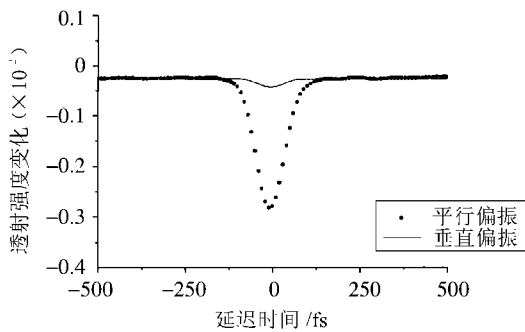


图 3 聚合物 HTPP-PGMA 的双光子吸收

Fig. 3 Two-photon absorption curve of HTPP-PGMA

由于三阶非线性效应, 入射激光在样品中产生双光子吸收过程, 由此可根据下面公式 (1) 计算出三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  [4]。

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1 - \exp(-\alpha D)}{\alpha} \left( \frac{2\pi}{n_0 c} \right) \left( \frac{2\omega}{n_0 c} \right) \frac{\epsilon_f(0)}{\gamma_e^2 + \gamma_p^2}$$

$$\left\{ \frac{\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega, -\omega, \omega, \omega)}{t_0} \exp\left(\frac{-t_d}{t_0}\right) \right\} \quad (1)$$

其中,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $D$  为样品厚度,  $\omega$  为激光频率,  $c$  为光速,  $n_0$  为线性折射率,  $\gamma_f$ ,  $\gamma_p$  为入射光斑半径,  $\epsilon_f(0)$  为激发光单脉冲能量,  $t_0$  为脉冲宽度,  $t_d$  为延迟时间。本实验条件下, 测得  $\frac{\Delta T}{T} = 0.0026$ , 将以上数据代入以上公式可得三阶非线性极化率  $\chi^{(3)} \approx 2.8 \times 10^{-11}\text{ esu}$ 。这与同类材料用 Z 扫描所做的结果基本符合 [5], 当然也要考虑不同泵浦光强以及不同材料的因素。考虑到本实验是在超短激光脉冲和较小的线性吸收 ( $1.0 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ ) 条件下进行的, 因此避免了由激光作用引起的热效应的积累, 反映出样品中的纯电子的非线性响应过程, 是其较强的光学非线性的内在表现 [5, 6]。

4 结 论

用超短的飞秒激光对一种含 5 对羟基苯基-10, 15, 20 三苯基卟啉 (HTPP) 生色团聚合物 HTPP-PGMA 的三阶非线性光学特性进行了研究, 发现其在  $830\text{ nm}$  处存在较强的非线性系数和双光子吸收, 表现为一种纯电子的超快过程, 而且当两光束偏振状态改变时, 样品中的双光子吸收变小。该研究表明该样品是一种优良的非线性光学材料, 在光电领域将有很好的应用前景。

参考文献:

[1] GUST D, MOORE T A, AMOORE A L, et al. Efficient multi-step photoinduced electron transfer in a molecular pentad [J]. Science, 1990, 248: 199.

[2] JOHNSON D G, NIEMCZYK M P, MINSEK D W, et al. Photochemical electron transfer in chlorophyll 11-porphyrin-quinone triads: the role of the porphyrin-bridging molecule [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 5692.

[3] ASAHI T, OHKOHCHI M, MARUYAMA K, et al. Intramolecular photoinduced charge separation and charge recombination of the product ion pair states of a series of fixed-distance dyads of porphyrins and quinones: energy gap and temperature dependences of the rate constants [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 5665.

[4] BOLGER J, HARVEY T G, WEI J L, et al. Near-resonant third-order optical nonlinearities in P-toluene sulfonate polydiacetylene [J]. J Opt Soc Am, 1992, B9: 1552.

[5] RAO S V, SRINIVAS N K M N, RAO D N, et al. Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in teratolyl porphyrins using degenerate four-wave mixing and Z-scan [J]. Opt Commun, 2000, 182: 255.

[6] WANG H, LAI T S, LIN W Z, et al. Femtosecond studies on third-order optical nonlinearities of polyanilines [J]. Chin Phys Lett, 1994, 11(8): 491.

(下转第 116 页)

参考文献:

[ 1 ] KING D A, SEBBA F. The catalytic synthesis of ammonia over VN containing oxygen I . The reaction mechanism[ J] . J Catal, 1965, 4(2): 253— 259.

[ 2 ] HERLE P S, HEDGE M S, VASATHACHARYA N Y, et al. Synthesis of TiN, VN, and CrN from ammonolysis of TiS<sub>2</sub>, VS<sub>2</sub>, and Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>[ J] . J Solid State Chem, 1997, 134( 1): 120— 127.

[ 3 ] CHOI J G, HA J, HONG J W. Synthesis and catalytic properties of vanadium interstitial compounds[ J] . Appl Catal(A), 1998, 168(1): 47— 56.

[ 4 ] 郑臣谋, 张剑辉, 张介立, 等. 纳米二氧化钒粉体的合成[ J] . 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(6): 54— 56.

[ 5 ] KAPOOR R, OYAMA S T. Synthesis of high surface area vanadium nitride[ J] . J Solid State Chem, 1992, 99(2): 303— 312.

Synthesis of Vanadium Nitride Nanopowder

ZHANG Xin min<sup>1</sup>, LIN Chen<sup>1</sup>, FU Qun<sup>1</sup>, LEI De ming<sup>2</sup>, ZHENG Chen mou<sup>1</sup>

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** TG, DTA and ammonolysis of (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>[(VO)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>9</sub>]·10H<sub>2</sub>O were studied in NH<sub>3</sub> atmosphere. Vanadium nitride powder with 30 nm size was prepared at 850 °C for 12 h. The lattice parameter of the product is *a*=0.413 8 (1) nm.

**Key words:** nano material; vanadium nitride; route of precursor

(上接第 110 页)

Studies on Third order Optical Nonlinearities  
of Hydroxyl chromophore containing Polymer of Porphyrin

HUANG Ya ping<sup>1</sup>, DENG Li<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, LIN Wei zhu<sup>1</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>, LIANG Zhao xi<sup>2</sup>

(1. The State Key Laboratory of Photoelectronic Materials and Technologies,  
Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The third order optical nonlinearities of hydroxyl chromophore containing polymer of porphrin is measured with femtosecond laser technique. A third order optical nonlinearities of  $2.8 \times 10^{-11}$  esu resulted from two photo absorption, is obtained. The process is attributed to a pure electronic response.

**Key words:** porphyrin; two photo absorption; third order nonlinear