

## 新型萘酞菁化合物的反饱和吸收和光限幅特性研究

方光宇 宋瑛林 王玉晓 杨 昆 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系,哈尔滨,150001)

**摘要:** 报道了四溴代萘酞菁铜的反饱和吸收和光限幅特性。通过对比研究,分析了金属原子和溴原子的引入对激发态光物理特性的影响。溴取代萘酞菁铜的光限幅性能优于萘酞菁铜和富勒烯。

**关键词:** 光限幅 激发态吸收 重原子效应 萘酞菁

## Reverse absorption and optical limiting properties of a novel tetra bromo-2,3-naphthalocyanine copper( )

Fang Guangyu, Song Yinglin, Wang Yuxiao, Yang Kun, Li Chunfei

(Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

**Abstract:** The reverse absorption and optical limiting properties of tetra bromo-2,3-naphthalocyanine copper( ) are investigated. The effects of heavy atoms and bromine atoms upon the opto-physical properties are analyzed by comparing the experimental results of bromo-substituted and unsubstituted naphthalocyanine copper with an excited state absorption model. The optical limiting effect of tetra bromo-2,3-naphthalocyanine copper( ) is better than that of naphthalocyanine copper( ) and fullerene.

**Key words:** optical limiting excited state absorption heavy atom effect naphthalocyanine

## 引 言

反饱和吸收是导致光限幅效应的基本原理之一。寻找具有强烈反饱和吸收的非线性材料是光限幅研究工作中的重要组成部分。从速率方程模型看,反饱和吸收行为可用激发态吸收截面和基态吸收截面比值  $\sigma_e^{eff} / \sigma_g$  及基态饱和光强或能流  $F_s = h / \sigma_g$  表征。有效的光限幅要求大的吸收截面比值而小的基态饱和光强则更易获得足够的激发态分子数。另一方面,从分子结构和化学键类型来看,高度共轭的  $\pi$  电子体系对电磁作用具有较强的非线性响应。目前,已经研究过的反饱和吸收材料有阴丹染料,  $C_{60}$  及其衍生物,有机金属化合物,聚二炔,金属团簇等<sup>[1~6]</sup>,其中重金属酞菁化合物是一类很有前途的光限幅材料,它有高度共轭的二维  $\pi$  电子体系,并且可与 60 多种不同金属原子化合,  $\pi$  电子体系大的离域性和金属-配位体键的电荷转移使之呈现大的非线性极化率。Naiwa 等<sup>[7]</sup>认为在酞菁化合物的每一个异吡咯单元上再引入一个苯环能增大  $\pi$  电子体系的离域性,有望得到比酞菁化合物更大的非线性,他们研究了萘酞菁氧化钒衍生物的三阶非线性光学性质。然而在同样的中心金属原子情况下,萘酞菁的系际跃迁速率要低于酞菁化合物<sup>[8]</sup>,那么,如果是单重态基态并以三重态-三重态激发态跃迁为主的反饱和吸收效果就会降低。笔者研究了四溴代萘酞菁铜的光限幅特性,实验表明,四溴代萘酞菁铜对 532nm 的纳秒脉冲具有强的反饱和吸收,而且具有高的弱光透过率。目前对萘酞菁化合物光限幅特性的研究报道较少。

### 1 实验

四溴-2,3-萘酞菁铜( )分子式为  $CuC_{48}H_{20}N_8Br_4$ , 分子量 1091.90, 基态吸收光谱表示于图 1 中, 两种化合物在波长为 420nm, 850nm 处存在吸收峰, 分子

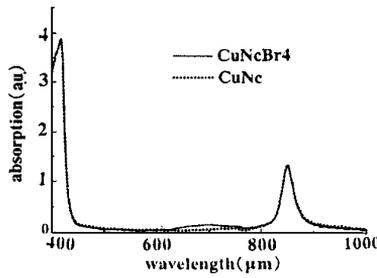


Fig. 1 Ground-state absorption spectra of naphthalocyanine compounds

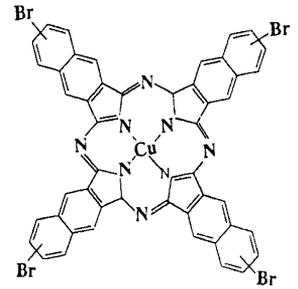


Fig. 2 Molecular structure of tetrabromo-2,3-naphthalocyanine copper ( )

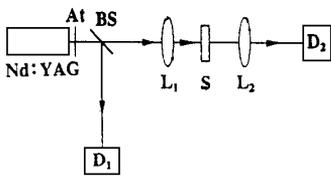


Fig. 3 Experimental setup

结构表示于图 2 中。在 450nm ~ 800nm 的波段范围内, 基态吸收为非共振区, 存在反饱和吸收特性。实验样品四溴-2,3-萘酞菁铜( )化合物的硝基苯溶液, 盛在 5mm 厚的比色皿中。在 532nm 波长处的弱光透过率为 95 %。实验光路见图 3。探测光源为调 Q 倍频 ns/ps Nd: YAG 脉冲激光系统(Continuum 公司), 输出光波长为 532nm, 脉宽为 8ns, 重复频率为 1Hz。入射激光首先经过减光棒(Newport 公司) At 改变光强, 然后由分束器 BS 分成两束; 一束作为参考光, 监测入射激光能量的变化; 另一束经透镜 L<sub>1</sub> 聚焦, 焦点位于样品 S 的中心, 焦点直径为 90μm。输出光经透镜 L<sub>2</sub> 恢复平行光。两束光的能量分别由积分能量计 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> 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。

### 2 实验结果及理论分析

萘酞菁铜化合物对纳秒脉冲的光限幅实验结果表示于图 4 中。a 图为输入-输出单脉冲能量关系, 图中的直线为线性透射率  $T = 95 %$  对应的输入-输出关系。b 图为样品对应的透射率。从实验结果可看出, 两种萘酞菁化合物都具有较强的反饱和吸收, 四溴取代萘酞菁铜的反饱和吸收较未取代的萘酞菁铜更为明显, 在未饱和以前, 透射率下降较快。Perry 等<sup>[8]</sup>在酞菁化合物的光限幅研究中用重金属原子提高系际跃迁速率, 但对于萘酞菁化合物, 单用重金属原子增强自旋-轨道耦合还不能充分使粒子从单重态跃迁到三重激发态。在萘酞菁铜分子中引入四个溴原子增强分子的自旋-轨道耦合, 比酞菁化合物具有更强离域性的电子体系, 而又提高了萘酞菁化合物的系际跃迁速率, 所以, 光限幅效果可以通过溴取代后进一步提高, 图 4 说明了这一点。

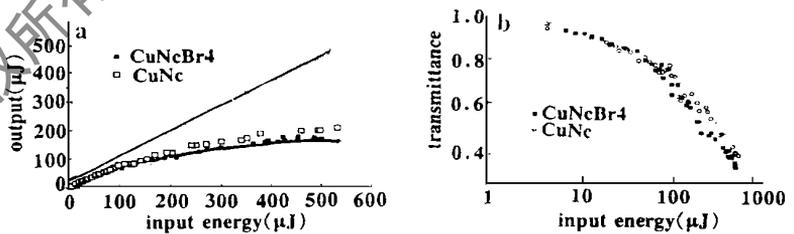


Fig. 4 Optical limiting properties and the RSA curves of naphthalocyanine compounds

入-输出关系。b 图为样品对应的透射率。从实验结果可看出, 两种萘酞菁化合物都具有较强的反饱和吸收, 四溴取代萘酞菁铜的反饱和吸收较未取代的萘酞菁铜更为明显, 在未饱和以前, 透射率下降较快。Perry 等<sup>[8]</sup>在酞菁化合物的光限幅研究中用重金属原子提高系际跃迁速率, 但对于萘酞菁化合物, 单用重金属原子增强自旋-轨道耦合还不能充分使粒子从单重态跃迁到三重激发态。在萘酞菁铜分子中引入四个溴原子增强分子的自旋-轨道耦合, 比酞菁化合物具有更强离域性的电子体系, 而又提高了萘酞菁化合物的系际跃迁速率, 所以, 光限幅效果可以通过溴取代后进一步提高, 图 4 说明了这一点。

萘酞菁化合物的非线性吸收行为可以利用图 5 的五能级模型说明,  $S_0, S_1, S_2$  三个单重态,  $T_1, T_2$  两个三重态, 表示能级寿命, 表示相应受激跃迁吸收截面。没有加金属原子时  $S \rightarrow T$

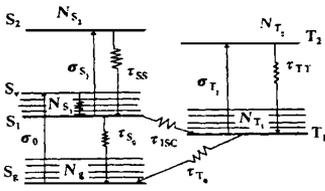


Fig. 5 Five-energy-level diagram of naphthalocyanine compounds

系际跃迁是自旋禁阻的,由于几率极小,在 8ns 激光脉冲冲下可以不考虑三重态的布居和对应的吸收。金属铜原子的加入使 S-T 自旋禁阻跃迁能够在脉冲时间内建立一定数量的三重态 \$T\_1\$ 布居,但相对于 \$S\_0\$ 到单重激发态 \$S\_1\$ 的跃迁来说,其比例还是很小。反饱和吸收是单重激发态为主的激发态吸收综合效应。加入溴原子以后,系际跃迁速率再次提高,三重激发态的吸收起主要作用,实际上可以简化成 \$S\_0, T\_1, T\_2\$ 三能级系统,此时光

在样品中传播的光强变化率为:  $dI/dz = - ( \sigma_0 n_0 + \sigma_T n_{T_1} ) I$  (1)

\$n\_0, n\_{T\_1}, n\_{T\_2}\$ 分别为基态和第一、二、三重激发态的粒子数密度。它们随时间的变化可以从速率方程得到,

$$\frac{\partial n_{T_1}(z, t)}{\partial t} = \frac{I(z, t)}{h} \sigma_0 n_0 - \frac{I(z, t)}{h} \sigma_T n_{T_1} - \frac{1}{\tau_{T_1}} n_{T_1} + \frac{1}{\tau_{T_2}} n_{T_2}$$
 (2)

$$N = n_0 + n_{T_1} + n_{T_2}$$

基态吸收截面可以从透过率得到,  $\sigma_0 = - \ln T_0 / ( n_0 l )$  (3)

式中, \$T\_0\$ 是弱光透过率,可从基态吸收光谱中得出, \$n\_0\$ 是浓度, \$l\$ 为样品厚。有效激发态吸收截面<sup>[9]</sup>

$$\sigma_T^{eff} = \ln S_m / ( n_0 l )$$
 (4)

\$S\_m\$ 为完全饱和时的抑制比,其值等于理想情况下最小透过率的倒数,这里用最大抑制比的渐近值代替。计算可得溴取代萘酞菁铜的基态吸收截面,有效激发三重态吸收截面及其比值分别为: \$\sigma\_0 = 3.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2\$, \$\sigma\_T^{eff} = 4.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\$, \$\sigma\_T^{eff} / \sigma\_0 = 11.4\$。而萘酞菁铜的对应参数分别为: \$\sigma\_0 = 3.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2\$, \$\sigma\_T^{eff} = 2.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\$, \$\sigma\_T^{eff} / \sigma\_0 = 8.75\$。其中,有效激发态吸收截面综合了系际跃迁寿命,单重激发态的吸收截面的影响。考虑到激发态有限的寿命,实际值要更大一些。从其特征参数看,两种化合物作为激发态光限幅材料都要优于 \$C\_{60}\$<sup>[8]</sup>。图中的实线为利用速率方程(2)和传播方程(1)数值计算的结果,可以看出理论和实验符合,这也说明在所用光强下,第一、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。

### 3 结 论

我们报道了纳秒脉冲下萘酞菁化合物的光限幅特性,比较了溴取代和未取代结果的不同,并且利用速率方程计算,证实了溴取代产生的重原子效应可以通过增强系际跃迁而激发三重态的反饱和吸收增强,从而充分提高基于光限幅能力。

#### 参 考 文 献

- 1 Tutt, Kost A. Nature, 1992; 356: 255 ~ 256
- 2 Bentivegna, Canva M, Georges P et al. A P L, 1993; 62(15): 1721 ~ 1723
- 3 Joshi M P, Mishra S R, Rawat H S et al. A P L, 1993; 62(15): 1763 ~ 1765
- 4 Song Y L, Li F, Wang R B et al. SPIE, 1996; 2852: 220 ~ 225
- 5 Perry J W, Khundkar L R, Coulter D R et al. Excited state absorption and optical limiting in solutions of metallophthalocyanines. in Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991: 369 ~ 382

## 人眼安全 1.57 $\mu\text{m}$ OPO 激光测距机

时顺森 翟 刚 金 锋 李 晶 马 楠 曹良奎 彭绪金 田子文  
(西南技术物理研究所,成都,610041)

**摘要:** 研制成功人眼安全 1.57 $\mu\text{m}$  OPO 激光测距机,并进行了室外测距实验,在能见度  $V$  约 10km 时测到 7050m 远处的烟囱,测距精度  $\pm 5\text{m}$ ,重复频率达 20pps。该测距机采用紧凑型的水冷灯泵电光调 Q (Ce,Nd) YAG 激光器泵浦磷酸钛氧钾(KTP)1.57 $\mu\text{m}$  单谐振 OPO 器件,输出 12mJ,脉宽  $\sim 6\text{ns}$ 。接收元件选用铟镓砷(InGaAs) PIN 探测器。

**关键词:** 人眼安全 OPO 测距机

## Eye-safe 1.57 $\mu\text{m}$ OPO laser rangefinder

Shi Shunseng, Zhai Gang, Jin Feng, Li Jing, Ma Nan, Cao Liangkui, Pen Xujin, Tian Ziwen  
(Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu, 610041)

**Abstract:** An eye-safe 1.57 $\mu\text{m}$  OPO laser rangefinder has been developed. Outdoor ranging tests indicate that the range distance is up to 7050m under  $\sim 10\text{km}$  visibility, with range accuracy  $\pm 5\text{m}$ , PRF 20Hz. The rangefinder uses a compact KTP 1.57 $\mu\text{m}$  single resonator OPO pumped by a water cooling flash lamp pumped EO switched (Ce,Nd) YAG laser. The output of the laser rangefinder is 12mJ/pulse and the pulse width is about 6ns. The receiver uses an InGaAs PIN detector.

**Key words:** eye-safe OPO laser rangefinder (LRF)

## 引 言

激光测距是激光在军事上应用最早和最成熟的技术,它的使用大大提高了火炮等武器的首发命中率。目前,大量装备的军用激光测距机大都采用 1.06 $\mu\text{m}$  激光,在战场和训练中容易给人员带来人眼损伤甚至致盲的危险。为此,70 年代末国际上开始研制第三代人眼安全激光测距机。其中 1.5 $\mu\text{m}$  激光对人眼最安全,且处于 1.5 $\sim$ 1.8 $\mu\text{m}$  的大气传输窗口,对烟、雾的穿透能力强,可用室温工作的 Ge 和 InGaAs 探测器而无需低温制冷,因而成为人眼安全激光测距机的主流。

人眼安全 1.57 $\mu\text{m}$  OPO 激光技术的研究是 80 年代末开始的,由于对人眼安全激光的强烈需求使其发展迅速,并后来居上,备受军方青睐。自 1994 年以来,美国 BIG SKY 公司、美国 Litton 公司及以色列光电工业公司等先后研制出 1.57 $\mu\text{m}$  人眼安全 OPO 测距机,美国

6 Perry J W. Opt Lett, 1994; 19(5): 625 ~ 627

7 Hari Singh Naiwa, Atsushi Kakuta, Akio Mukoh. J Phys Chem, 1993; 97(6): 1097 ~ 1100

8 Perry J W, Mansour K, Lee F Y S et al. Science, 1996; 273: 15533 ~ 15535

9 Miles P A. Appl Opt, 1994; 33(30): 6965 ~ 6979

作者简介:方光宇,男,1973 年 12 月出生。博士生。主要从事非线性光子领域的光限幅研究。