

文章编号: 1001-3806(2011)05-0636-03

# 双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物的合成及非线性光学性质

李 丽<sup>1</sup>, 贾若凌<sup>1</sup>, 梁 宇<sup>1</sup>, 唐光诗<sup>2</sup>, 刘书芝<sup>2</sup>, 王子强<sup>2</sup>

(1. 新乡学院 化学与化工学院, 新乡 453003; 2. 北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 为了研究一种新型双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物的非线性光学特性, 利用 z 扫描和光限幅实验分别研究了该化合物在 532nm、脉宽 8ns 条件下的非线性光学和光限幅特性, 并进行了理论分析和实验验证。结果表明, 该化合物有较强的非线性吸收和非线性折射, 非线性吸收系数  $\beta = 1.92 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ , 3 阶非线性系数  $\chi^{(3)} = 6.34 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ; 化合物有较低的光限幅箝位值。该化合物是一种非常有前途的非线性光学材料。

**关键词:** 非线性光学; 合成; 表征; z 扫描; 光限幅; 双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物

**中图分类号:** O621.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.05.017

## Synthesis of diaza-bridged C<sub>60</sub> and its nonlinear optical properties

LI Li<sup>1</sup>, JIA Ruo-ling<sup>1</sup>, LIANG Yu<sup>1</sup>, TANG Guang-shi<sup>2</sup>, LIU Shu-zhi<sup>2</sup>, WANG Zi-qiang<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China; 2. Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The nonlinear optical property and optical limiting property of a new diaza-bridged C<sub>60</sub> derivative were studied by means of z-scan technique and experiment under irradiation of 8ns pulse duration at 532nm. The reverse saturation absorption and nonlinear refraction were observed by means of z-scan technique. The nonlinear absorption coefficient  $\beta$  and the value of the third-order nonlinear optical susceptibilities  $\chi^{(3)}$  were obtained respectively. The compound had lower value of the optical limiting clamp. All the results show that this compound has a good optical limiting performance.

**Key words:** nonlinear optics; synthesis; characterization; z-scan; optical limiting; diaza-bridged C<sub>60</sub>

### 引 言

随着激光技术在军事上的日益广泛应用, 激光对人眼及军用光学探测系统的威胁日益严重, 研究激光防护技术日益迫切。光限幅技术对于研制实用的激光防护器件具有重要意义。反饱和吸收是产生光限幅效应的一种机理之一。在可见光波段范围内, 富勒烯具有反饱和吸收特性, 在一系列的富勒烯潜在应用研究中, 富勒烯的反饱和吸收光限幅占据重要地位, 已研究了富勒烯溶液、富勒烯掺杂高聚物以及富勒烯溶胶等材料的反饱和吸收光限幅特性<sup>[1-6]</sup>。最近研究人员发现, 富勒烯衍生物可以改进其溶解性以及光限幅特性等<sup>[7-8]</sup>。在本文中, 作者合成了一种新型的双氮杂桥

C<sub>60</sub> 衍生物, 并对其非线性光学进行了研究。

### 1 合成与表征

#### 1.1 双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物的合成

实验中所用试剂均为分析纯, 富勒烯 C<sub>60</sub> (质量分数为 0.995, 河北天安企业集团生产); 己二醇二对甲苯磺酸酯和己二醇二叠氮按参考文献[9]中的方法制备。双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物的合成路线如图 1 所示。

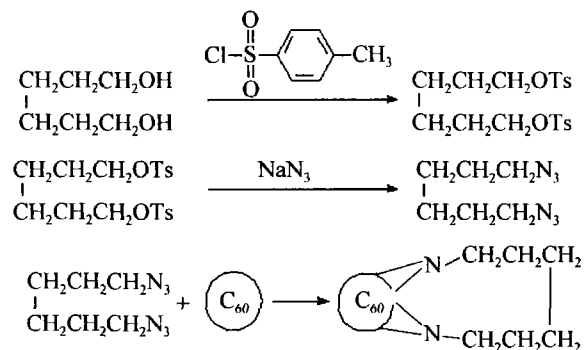


Fig. 1 Reaction scheme of diaza-bridged C<sub>60</sub>

C<sub>60</sub> 与己二醇二叠氮物以 1:1.2 搅拌下加入到精

基金项目: 河南省重点科技攻关项目资助项目(112102210433)

作者简介: 李 丽(1980-), 女, 助教, 主要研究领域为复合材料。

E-mail: liliengineer@163.com

收稿日期: 2011-01-25; 收到修改稿日期: 2011-02-19

制氯苯中,溶液呈黑紫色,薄层色谱(thin layer chromatography, TLC)跟踪反应,避光, N<sub>2</sub> 保护下,于 40℃ 下反应 12h, 出现新的物质后,升高温度到 85℃, 继续 TLC 跟踪反应,至原料点基本上不发生变化,反应结束。硅胶柱层析分离 ( $V_{\text{甲苯}}:V_{\text{石油醚}} = 2.5:1$ ), 得到未完全反应的 C<sub>60</sub> 和目标产物,产率为 12.5% (以消耗 C<sub>60</sub> 计)。

## 1.2 双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物的特征

双氮杂桥 C<sub>60</sub> 衍生物以固体形式不能稳定存在,易聚合,纯化操作难以进行,只能得到其纯的甲苯溶液,作者仅用红外,核磁进行了简单表征。

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)分析: 2921cm<sup>-1</sup>, 2851cm<sup>-1</sup> (强峰, -CH<sub>2</sub>), 1509cm<sup>-1</sup>, 1428cm<sup>-1</sup>, 1253cm<sup>-1</sup>, 1211cm<sup>-1</sup>, 1179cm<sup>-1</sup>, 803cm<sup>-1</sup>, 677cm<sup>-1</sup>, 573cm<sup>-1</sup>, 524cm<sup>-1</sup> (C<sub>60</sub>), 富勒烯的特征基团被观察到, 1381cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub>) 以及 1646cm<sup>-1</sup>, 1538cm<sup>-1</sup> 苯环特征峰存在,说明里面含有杂质甲苯。

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>O 毛细管内标, 500MHz, 核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)谱图位移): 4.423Hz (2H, 多重峰, CH<sub>2</sub>NC<sub>60</sub>); 3.405Hz (2H, 多重峰, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC<sub>60</sub>); 2.331Hz, 2.323Hz, 2.315Hz (2H, 多重耦合峰, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC<sub>60</sub>); 1.293Hz (3H, 单峰, -CH<sub>3</sub>); 7.866Hz (4H, 多重峰, 苯环), 说明由杂质甲苯的存在。

<sup>13</sup>C-NMR 谱 (CS<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O, 125MHz): 富勒烯碳 164.298Hz (1C), 147.847Hz (2C), 147.067Hz (2C), 145.352Hz (2C), 145.124Hz (2C), 145.041Hz (1C), 144.752Hz (2C), 144.706Hz (2C), 144.318Hz (2C), 144.277Hz (2C), 144.128Hz (1C), 143.904Hz (2C), 143.721Hz (2C), 143.531Hz (1C), 143.273Hz (6C), 142.874Hz (4C), 142.242Hz (2C), 142.233Hz (2C), 141.866Hz (2C), 141.817Hz (2C), 139.748Hz (2C), 139.592Hz (2C), 139.277Hz (2C), 137.311Hz (2C), 135.220Hz (2C), 134.768Hz (2C), 132.988Hz (2C), 129.244Hz (2C), 128.536Hz (2C); 50.459Hz (2C, 与富勒烯球相邻的亚甲基碳), 27.796Hz (2C), 27.453Hz (2C) 为侧链上的两种亚甲基碳原子的信号峰。

<sup>13</sup>C-NMR 谱图数据显示,在 20Hz ~ 70Hz 之间有 6 个碳的信号峰存在。这部分的信号峰是由加成官能团上的碳原子所产生的,分别在 50.459Hz, 27.796Hz 和 27.453Hz, 信号峰的强度为 2。通过对各信号峰的分析可以认定,在 50.459Hz 处的信号峰为两个完全相同的与富勒烯碳相邻的亚甲基碳原子的信号峰,而在 27.796Hz, 27.453Hz 处的信号峰为两种取代基团中亚

甲基的信号峰。

在 70Hz ~ 120Hz 区域内没有任何碳的信号峰存在,说明该化合物的富勒烯球上没有 sp<sup>3</sup> 碳原子的存在。在 128.536Hz ~ 164.298Hz 之间共有 29 条 C<sub>60</sub> 峰存在,从峰的强度上判断,其中在 164.298Hz, 145.041Hz, 144.128Hz, 143.531Hz 处的峰分别对应 1 个 C 原子强度,在 143.273Hz 处的峰对应 6 个 C 原子强度,由 3 个峰重叠产生的,142.874Hz 处的峰对应 4 个 C 原子强度,由两个峰重叠产生的,其余的 23 条谱线每条对应 2 个 C 原子,可以认为,化合物的 C<sub>60</sub> 部分共有 32 条 2 个 C 原子强度的信号峰,因此,富勒烯衍生物应为 C<sub>s</sub> 对称结构。

从 <sup>13</sup>C-NMR 谱图数据还可以得到,富勒烯的 π-电子体系骨架保持完整,说明衍生物<sup>[5-6]</sup>开环结构, C<sub>60</sub> 球笼上与两个 NCH<sub>2</sub> 基团直接相连的 C 原子在 164.298Hz 左右的低场给出信号峰。同时还可发现,在低场 164.298Hz 有一个为 1 个 C 原子强度的信号峰存在,说明在 C<sub>60</sub> 球笼上只有一个 C 原子同时与两个 NCH<sub>2</sub> 基团相连接。

通过 <sup>1</sup>H-NMR 谱和 <sup>13</sup>C-NMR 谱的分析研究,确定化合物的结构如图 2 所示。

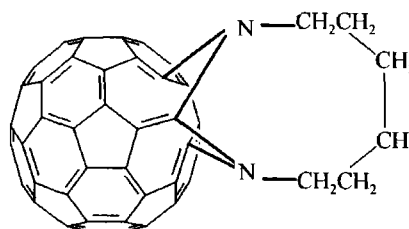


Fig. 2 Structure of diaza-bridged C<sub>60</sub>

## 2 非线性光学性质

### 2.1 实验

2.1.1 z 扫描实验 z 扫描实验装置如图 3 所示。光源采用 Continuum 公司的 ns/ps 调 Q 倍频 Nd:YAG 脉冲激光系统,输出光波长 532nm,脉宽 8ns,重复频率 10Hz。激光束为 TEM<sub>00</sub> 高斯光束,样品在透镜焦点附近沿光传播方向移动。分束器 (beam splitter, BS) 将光分成两束,一束作为探测光,检测入射光能量,一束作为抽运光,通过小孔。两束光能量均两个 Laser Precision Corp. 的 RJP-370 积分能量计 D<sub>1</sub> 和 D<sub>2</sub> 检测。D<sub>2</sub> 前的小孔线性透过率为 0.1,激光脉冲能量为 160μJ。

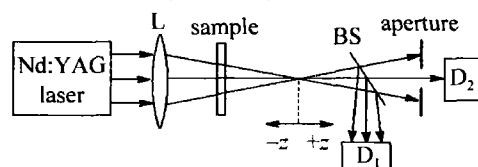


Fig. 3 Experimental set-up of z-scan

样品溶液放在 2mm 厚的比色皿中,线性透过率为 73%。实验中 BS 的分束比为 1:1。光源输出脉冲能量有一定的波动,试验中记录两个能量计的能量,把两者之比作为透过率,以减少光强波动引入的误差。

2.1.2 光限幅效应测试实验 光限幅实验光路图见图 4,将双氮杂桥  $C_{60}$  衍生物的甲苯溶液放在 5mm 厚的比色皿中,线性透过率为 60%,固定在焦距为 30cm 的透镜焦点处。入射激光经过 Newport 公司的衰减棒 (At),由分束器 BS 分成两束,一束作为参考光,检测入射光能量的变化;另一束作为抽运光,经透镜聚焦后入射到样品上。两束光能量由两个 RJP-370 积分能量计  $D_1$  和  $D_2$  检测。测量时调节衰减棒连续改变入射光脉冲能量,测量透射光强的变化<sup>[10]</sup>。

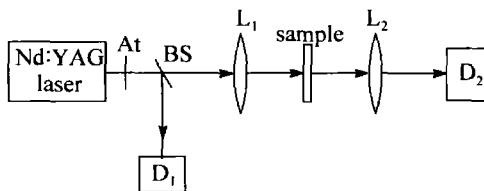


Fig. 4 Experiments set-up of optical limiting

## 2.2 结果与讨论

2.2.1 非线性光学性质 衡量非线性光学材料性能的重要指标之一是 3 阶非线性光学系数,测量方法有多种。 $z$  扫描法因光路简单、灵敏度高,可以区分非线性折射和非线性吸收效应的影响,目前应用较多<sup>[10]</sup>。

用  $z$  扫描测量了样品的非线性吸收和非线性折射,测量结果如图 5 所示。图 5a 为开孔  $z$  扫描归一化能量透过率实验结果,由图可以看出,样品呈现了很强

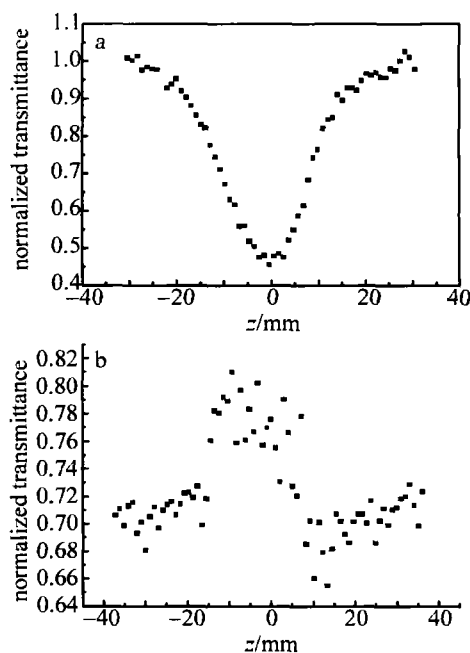


Fig. 5 a—experimental results of open-aperture  $z$ -scan data b—experimental result of closed-aperture  $z$ -scan data

的非线性吸收,谷值达 0.46。图 5b 为纯折射  $z$  扫描实验结果,归一化透率先峰后谷,谷值出现在  $+z$  一侧,表明样品的非线性折射率为负,呈现了较强的自散焦效应。

开孔  $z$  扫描的归一化透过率的计算公式见参考文献[2],通过参考文献[2]中的公式计算得到,衍生物的非线性吸收系数为  $\beta = 1.92 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ ,3 阶非线性系数为  $\chi^{(3)} = 6.34 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。

2.2.2 光限幅 利用光限幅效应测试装置(见图 4),测定了双氮杂桥  $C_{60}$  衍生物的甲苯溶液在线性透射率  $T_0 = 60\%$  条件下的光限幅特性曲线,见图 6。

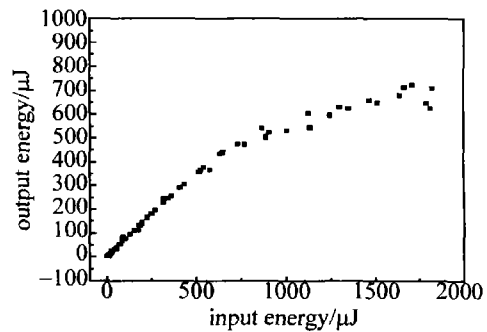


Fig. 6 Experimental result of optical limiting for diaza-bridged  $C_{60}$  in toluene solution

由图 6 可以看出,当输入光强为 1500  $\mu\text{J}$  时,输出光强约 600  $\mu\text{J}$ ,输入光强继续增大,输出光强基本不变,即光限幅箝位值(指输入光能量为无限大时的输出光能量)约为 700  $\mu\text{J}$ ,开始箝位时的输入光强为 1500  $\mu\text{J}$ 。由  $z$  扫描实验结果得到双氮杂桥  $C_{60}$  衍生物具有较强的激发态吸收和折射,因此,样品强的光限幅效应起源于强的非线性吸收和非线性折射。

## 3 结论

在波长 532nm、脉宽 8ns 的激光脉冲条件下,研究了双氮杂桥  $C_{60}$  衍生物的非线性光学特性。由  $z$  扫描法求得了非线性吸收系数  $\beta = 1.92 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ ,3 阶非线性系数  $\chi^{(3)} = 6.34 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。对双氮杂桥  $C_{60}$  衍生物的光限幅性能也进行了研究,结果表明,其具有较低的光限幅箝位值,为寻找最佳光限幅效果的  $C_{60}$  衍生物提供了参考。

### 参考文献

- [1] KOST A, TUTT L. Optical limiting performance of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  solution[J]. Nature, 1992, 356(6366): 225-226.
- [2] SONG Y L, WANG Y X, LI J Q, et al. Excited state absorption and optical limiting properties of fullerene derivatives in red range[J]. Laser Technology, 1999, 23(2): 77-79 (in Chinese).
- [3] SUN Y P, RIGGS J E, LIU B. Optical limiting properties of [60] fullerene derivatives[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(5): 1268-1272.

(下转第 704 页)

- nese).
- [9] LUO Zh K, GAO G H, ZHANG G S, *et al.* Multifunction spectacles: China, 98109985. 8[P]. 2000-05-18 (in Chinese).
- [10] GAO G H, ZHANG G S, CHEN Z L, *et al.* Study on laser protective eyeglasses performance indexes[J]. *Laser Technology*, 1996, 20(4):193-197 (in Chinese).
- [11] LUO Zh K. Research and development of the techniques of laser radiation protection and optoelectronic countermeasures [J]. *Laser Technology*, 2003, 27(5): 423-427 (in Chinese).
- [12] GAO G H, CHEN J, LUO Zh K, *et al.* Medical protection of laser irradiation damage [M]. Beijing: Press of Military Medical Sciences, 1998: 127-147 (in Chinese).
- [13] SUN R, LUO Zh K, ZHAO Y X, *et al.* Effect of laser speckle-homogeneity on protective measurement[J]. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2010, 31(2):21-23 (in Chinese).
- [14] GAO G H, ZHANG G S, CHEN Z L, *et al.* GJB470A-97 Control and protection for military laser hazard[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
- [15] GAO G H, ZHANG G S, CHEN Z L, *et al.* GJB1762-93 Physiological hygeian protection requirements for laser protective eyewear [S]. Beijing: Standards Press of China, 1994 (in Chinese).
- [16] The 54th Institute of Department of Chinese Mechanism and Electron industry. GB 12638-90 Safety requirements of radiation for microwave and ultrashort wave communication equipment[S]. Beijing: Standards Press of China, 1991 (in Chinese).
- [17] Institute of Spaceflight Medicine Engineering of National Defence Science and Technology Industry Committee. GJB476-88 Measurement method of microwave radiation in inhabitant region[S]. Beijing: Standards Press of China, 1988 (in Chinese).
- [18] CAO R Y, XIE L P, LI Z X, *et al.* GJB20450-97 Wounding criteria of the attack of personnel for small steel fragment[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
- [19] LUO Zh K, LIU H F, SUN R, *et al.* Research of the automatic verification device and testing technology for laser protective spectacles [J]. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2009, 30(7):17-20 (in Chinese).
- [20] LUO Zh K, SUN R, WANG Q H, *et al.* Evaluation of uncertainty in measurement of the automatic verification device for laser protective spectacles [J]. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2009, 30(12):8-11 (in Chinese).
- [21] ZHANG G S, CHEN Z L, GAO G H, *et al.* GJB 2408-95 Testing method of protecting performances for laser protective eyewear[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995 (in Chinese).
- [22] LUO Zh K, GAO G H, WANG J R, *et al.* Development and testing of an integrated laser protection and warning system [J]. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2005, 26(11):9-10 (in Chinese).

## (上接第 638 页)

- [4] WU J, ELIM H I, HE J. Photophysical and nonlinear-optical properties of a new polymer: hydroxylated pyridyl para-phenylene[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2003, B107(40): 11043-11047.
- [5] TANG G Sh, LI X H, XIAO F Zh. Characterization of N-nitride C<sub>60</sub> derivatives and its optical limiting properties[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2002, 29(1): 68-70 (in Chinese).
- [6] LI L, JIA R L, TANG G Sh, *et al.* Optical nonlinearities and optical limiting properties of C<sub>60</sub> derivatives [J]. *Journal of Xinxiang University (Natural Science Edition)*, 2009, 26(4):36-37 (in Chinese).
- [7] ZHOU C J, WONG W Y, CUI D M. Large optical-limiting response in some solution processable polyplatinaynes[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(20): 5209-5217.
- [8] ZU J F, GAO Y Ch, WANG Y X, *et al.* Optical limiting of nanocomposite based on fullerence[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, 30(9): 1099-1101 (in Chinese).
- [9] WANG Z Q. Research in chemistry open-cage of the fullerenes and preparation of open-cage fullerenes derivatives[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005:33-55 (in Chinese).
- [10] FENG Y, LIN J, DING Y Ch. Study of z-scan of polyaniline-multi-walled carbon nanotubes doped polyvinylalcohol composite[J]. *Laser Technology*, 2008, 32(6):598-600 (in Chinese).