化学学报 ACTA CHIMICA SINICA 1997, 55, 37～41

可溶性氧钒酞菁的非共振三阶非线性光学性质

邱 玲* 沈玉全 许慧君
(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)
张占祥 叶佩弦
(中国科学院物理研究所 北京 100080)
袁 平 夏宗矩 邹英华
(北京大学物理系瞬态物理实验室 北京 100871)

摘要 合成了不同取代基和不同取代基位置的可溶性氧钒酞菁化合物,并采用简并四波混频方法测定了这些化合物在非共振条件下的$<\gamma>$值和$\chi^{(3)}$值,它们分别在10^{-31}esu及$10^{-10}\sim10^{-9}$esu数量级.酞菁环上取代基的性质将影响化合物的$<\gamma>$值,取代基的给电子能力越强,$<\gamma>$值就越大,而取代基位置对$<\gamma>$值的影响较小.

关键词 可溶性酞菁,酞菁,三阶非线性

有机材料由于具有许多无机材料所不具备的优点,在非线性光学领域越来越引起人们的重视.研究表明,含有高度共轭π电子体系的化合物一般具有较高的三阶非线性光学极化率($\chi^{(3)}$值)和快的响应速度,而这一点在全光过程中是非常重要的,它们可使打开开关所需要的光强降低,并使开关的一系列过程的速度加快.因此,人们致力于研究各类共轭体系的三阶非线性光学性质以寻找提高$\chi^{(3)}$值和加快响应速度的途径.酞菁化合物是一类含有二维大π电子体系的化合物,具有高的热稳定性和化学稳定性.Ho等人最先报道了GaPc－Cl和AlPc－F的$\chi^{(3)}$值,它们分别为2.5×10^{-11}esu和5×10^{-11}esu[1].此后,Shirk等人研究了主族、副族金属和非金属取代对酞菁化合物$\chi^{(3)}$值的影响,得出过渡金属铂取代的酞菁化合物的$\chi^{(3)}$值比非金属取代的酞菁化合物的$\chi^{(3)}$值高45倍,比主族金属Pb取代的酞菁化合物的$\chi^{(3)}$值高1个数量级[2],说明酞菁化合物中,中心原子对$\chi^{(3)}$值有着较大的影响.但是,酞菁环上的取代基或取代位置是否会对酞菁的三阶非线性极化率产生影响还未见文献报道.本文合成了中心金属原子相同,而环上取代基或取代基位置不同的可溶性氧钒酞菁化合物,测定了它们的宏观和微观三阶非线性超极化率($\chi^{(3)}$值和$<\gamma>$值)和极化率,并首次讨论了环上取代基及取代基位置对酞菁化合物三阶非线性光学性质的影响.

1 实验

化合物**1**～**5**中,**1**,**2**,**4**和**5**的合成我们已先行发表[3],**3**的合成参考了文献上合成其它金属酞菁的方法[4],具体制备过程如下:

1995－05－12收到.修改稿1995－10－04收到.本工作得到国家自然科学基金及"863"计划资助.

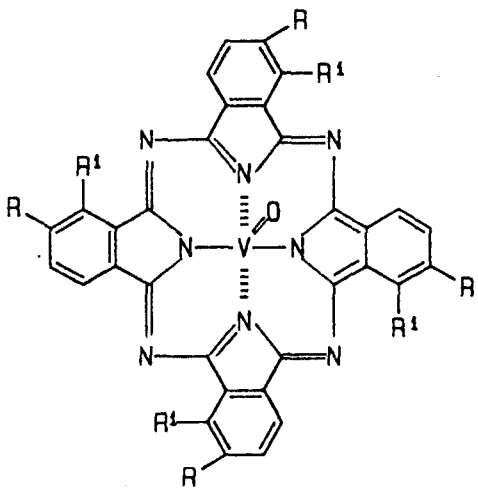
2,9,16,23－四(正十六烷酯基)氧钒酞菁(**3**):6.8g(0.035mol)4－羧基邻苯二甲酸酐,0.91g(0.017mol)氯化氨,0.19g(8.0×10^{-5}mol)钼酸铵和14.0g(0.24mol)尿素仔细研磨,混合均匀,然后将溶于5mL硝基苯的1.7g(0.0096mol)三氯氧化钒加入其中,干燥气氛下于180～200℃搅拌反应4h.反应物冷却后用甲醇洗至无硝基苯,然后加到用氯化钠饱和的100mL 1mol·dm^{-3}盐酸中,煮沸几分钟后冷却至室温,过滤.配制含有40g氯化钠的100mL 2mol·dm^{-3} NaOH溶液,将上述固体加入其中,于90℃加热直至无氨气放出,过滤.滤液用100mL 2mol·dm^{-3}盐酸处理,然后离心分离,固体产物溶于0.1mol·dm^{-3}氢氧化钠溶液,过滤除去不溶物质,滤液再用1mol·dm^{-3}盐酸重沉淀,然后离心分离.此过程重复两次.所得物质水洗至无Cl离子,再用甲醇洗涤,最后得产物2,9,16,23－四羧基氧钒酞菁.上述产物直接加入重蒸的50mL二氯亚砜中,干燥气氛下回流50h,蒸去未反应的二氯亚砜,得黑绿色固体产物.0.7g(8.4×10^{-4}mol)上述产物,与3.0g正十六醇(0.012mol)在20mL无水吡啶中回流反应48h.产物用热甲醇洗涤至无色,干燥,得产物0.6g,色谱柱分离后,用氯仿和甲醇重结晶,得产物0.2g.$C_{100}H_{144}O_9N_8V$(计算值:C,72.60;H,8.71;N,6.77.实测值:C,72.87;H,8.19;N,6.63).λ_{max}($CHCl_3$):350(lgε 4.79),640(4.42),710(5.02)nm.ν_{max}:2921,2850(s,CH),1732(m,C=O)cm^{-1}.

样品的三阶非线性极化率均采用四波混频方法测定,光源为锁模Nd:YAG激光器,所选用波长的激光通过几个半透半反镜分成三个光路(两束泵浦光,一束探测光)汇聚到1mm的样品池上,两束泵浦光的能量分别为0.19mJ和0.014mJ,探测光能量为0.14mJ,产生的信号光通过二极管进行采集.参考样品选用CS_2,样品和CS_2的$\chi^{(3)}$值的测定均在同一条件下.

2 结果和讨论

化合物**1**～**5**为中心金属原子相同,但取代基或取代位置不同的化合物,它们的结构如图1所示.从它们的紫外－可见吸收光谱(图2和3)可以看到,化合物都含有典型的B带(300～400nm)和Q带吸收(600～800nm).而Q带又由两个峰组成,其中长波方向的吸收峰为酞菁单体的吸收峰,短波方向的吸收峰为酞菁H聚集体的吸收峰[5].两峰的强弱反映了化合物中单体及聚集体含量的多少.我们看到,在选用的溶液中,除化合物**1**主要以聚集体形式存在外,其它化合物均主要以单体形式存在.

采用简并四波混频方法,我们对化合物**1**～**5**进行了三阶非线性极化率的测定.化合物**1**,**2**和**3**所采用的激光波长为532nm,**4**和**5**所采用的激光波长为1064nm,由于化合物在此两处均无吸收,因此测定可以认为是在非共振条件下进行的.



1:R=$NHCO(CH_2)_{16}CH_3$,R^1=H;

2:R=H,R^1=$NHCO(CH_2)_{16}CH_3$;

3:R=$COO(CH_2)_{15}CH_3$,R^1=H;

4:R=NH_2,R^1=H;

5:R=H,R^1=NH_2

图1 化合物的结构式

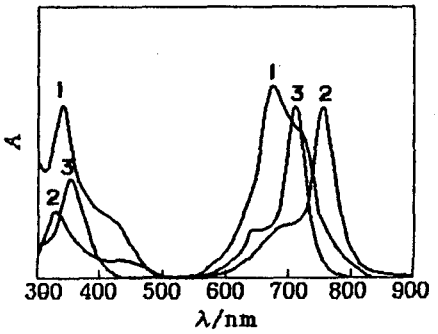


图 2 化合物 1,2,3 的紫外－可见吸收光谱(在 CH_3Cl 溶液中)

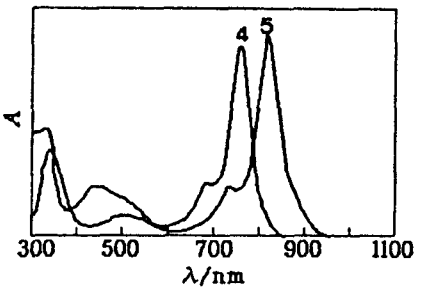


图 3 化合物 4,5 的紫外－可见吸收光谱(在 DMF 溶液中)

样品在溶液中的三阶非线性极化率($\chi_{Soln}^{(3)}$)的计算可采用下列公式[6]:

$$\chi_{Soln}^{(3)} = \chi_c^{(3)}\left(\frac{n}{n_c}\right)^2 \frac{l_c}{l}\left(\frac{I}{I_c}\right)^{0.5}\left(\frac{I_{pc}}{I_p}\right)^{1.5}\frac{\alpha l}{e^{-\alpha l/2}(1-e^{-\alpha l})} \tag{1}$$

式中,$\chi_{Soln}^{(3)}$和 $\chi_c^{(3)}$分别为样品和参考样品在溶液中的三阶非线性极化率,这里我们采用 CS_2 作参考样品;n 为折射率;I 表示信号光强度;I_p 表示探测光强度;l 为样品厚度,α 为吸收系数($\alpha = c\varepsilon$).

当 α 均很小,可忽略,式(1)可变为

$$\chi_{Soln}^{(3)} = \chi_c^{(3)}\left(\frac{n}{n_c}\right)^2 \frac{l_c}{l}\left(\frac{I}{I_c}\right)^{0.5}\left(\frac{I_{pc}}{I_p}\right)^{1.5} \tag{2}$$

根据式(2),我们测定并计算了上述化合物在一定浓度溶液中的 $\chi_{Soln}^{(3)}$值列在表 1 中.

表 1 化合物的 $\chi_{Soln}^{(3)}$值

化合物编号	浓度(mol/L)	$\chi_{Soln}^{(3)}$(esu)
1	6.89×10^{-5}	4.7×10^{-14}
2	6.50×10^{-5}	3.2×10^{-14}
3	1.81×10^{-4}	3.9×10^{-14}
4	5.4×10^{-4}	5.4×10^{-14}
5	4.9×10^{-4}	4.9×10^{-14}

一般地,样品的 $\chi_{Soln}^{(3)}$与分子超极化率存在下列关系:

$$\chi_{Soln}^{(3)} = L^4 N\langle\gamma\rangle \tag{3}$$

式中,$L=(n^2+2)/3$;N 为溶质的分子密度(个数/厘米^3),它和摩尔浓度 c 的关系为 $N=6.02\times10^{23}c$.因此,分子的超极化率$\langle\gamma\rangle$可表示为:

$$\langle\gamma\rangle = 1.34\times10^{-22}\chi_{Soln}^{(3)}/[(n^2+2)^4 c] \tag{4}$$

根据式(4)计算的化合物的$\langle\gamma\rangle$值为 :**1**,3.3×10^{-31};**2**,2.4×10^{-31};**3**,1.6×10^{-31};**4**,5.0×10^{-31};**5**,5.0×10^{-31}esu.可见,这些酞菁化合物的$\langle\gamma\rangle$值 均较高,都在 10^{-31}esu 数量级.

化合物 **1** 和 **2**,**4** 和 **5** 是两对中心金属和取代基都相同,但取代基位置不同的化合物,化合物 **1** 和 **4** 的取代基都是在 2 或 3 位,**2** 和 **5** 的取代基是在 1 或 4 位.我们看到,**4** 和 **5** 的$\langle\gamma\rangle$值完全一样,**1** 比 **2** 的$\langle\gamma\rangle$值稍大.而在 **1** 和 **2** 的比较中,也应考虑到聚集体的影响.前面已

经讨论过，在氯仿溶液中，**1** 主要以聚集体形式存在，**2** 则主要以单体形式存在，而松散的聚集作用可使 $\chi^{(3)}$值增大[6]. 所以，**1** 的$<\gamma>$值比 **2** 稍大的原因很可能主要来自聚集作用，也就是说，取代基的取代位置对$<\gamma>$值的影响不大.

化合物 **1**,**3** 和 **4** 为中心金属原子和取代基位置都相同，而取代基不同的化合物. 它们的取代基分别为 $NHCO(CH_2)_{16}CH_3$，$COO(CH_2)_{15}CH_3$ 和 NH_2，取代基的给电子能力按 **4**,**1**,**3** 的顺序逐渐减小. 从以上所列数据看出，三个化合物的$<\gamma>$值也是按这个顺序逐渐减小，最大的 **4** 的$<\gamma>$值是最小的 **3** 的$<\gamma>$值的 3 倍多. 可见，由于给电子基能使体系的离域程度增强，从而使化合物比吸电子取代基取代的化合物具有更大的$<\gamma>$值.

我们也计算了以上化合物的宏观三阶非线性极化率，即 $\chi^{(3)}$值，它可由下式给出：

$$\chi^{(3)} = (c_p / c_{Soln}) \chi_{Soln}^{(3)} \tag{5}$$

式中，c_p 为纯固体化合物的摩尔浓度(mol/L)，c_{Soln}为溶液的摩尔浓度，$\chi_{Soln}^{(3)}$为一定浓度溶液的三阶非线性极化率(表 1 已列出). 表 2 列出了根据式(5)计算的化合物的 $\chi^{(3)}$值.

表 2 化合物在非共振条件下的 $\chi^{(3)}$值

化合物编号	c_p(mol/L)	$\chi^{(3)}$(esu)
1	0.53	3.6×10^{-10}
2	0.62	3.1×10^{-10}
3	0.52	1.1×10^{-10}
4	2.0	2.1×10^{-9}
5	2.1	2.2×10^{-9}

由表 2 可以看到，化合物 **1**,**2** 和 **3** 的 $\chi^{(3)}$值均在 10^{-10}esu 数量级，这和文献上已报道过的 $\chi^{(3)}$值最高的 PtPc 在同一数量级(PtPc 的 $\chi^{(3)}$为 2×10^{-10}esu[2])，说明氧钒取代的酞菁具有大的 $\chi^{(3)}$值. 由于 **4** 和 **5** 没有长碳链取代基，所以密度比其它化合物大得多，因而它们的 $\chi^{(3)}$值更高，达到 10^{-9}数量级.

综上所述，氧钒酞菁具有较大的$<\gamma>$值和 $\chi^{(3)}$值，它们分别在 10^{-31}esu 及 $10^{-10}\sim10^{-9}$ esu 数量级；当中心金属原子相同时，酞菁环上被给电子能力强的取代基取代可使$<\gamma>$值增加，而取代基的取代位置对$<\gamma>$值的影响不大.

参考文献

1 Z. Z. Ho, C. Y. Ju, W. M. Hethering Ⅲ, *J. Appl. Phys.*, **1987**, *62*(2), 716.

2 James S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, C. A. Hoffmann, Zakya H. Kafafi, Arthur W. Snow, *Appl. Phys. Lett.*, **1989**, *55*, 1278.

3 邱 玲，沈玉全，许慧君，沈继峰，傅兴发，有机化学，**1993**，*13*，490.

4 H. Shirai, K. Hanabusa, M. Kittamura, E. Masuda, *Makromol. Chem.*, **1984**, *185*, 2537.

5 B. N. Achar, G. M. Fohlen, J. A. Paker, J. Keshavayya, *Indian J. Chem.*, **1988**, *27A*, 411.

6 R. G. Garo, M. C. Gower, *IEEE J. Quantum Electron*, **1982**, *QE-18*, 1376.

The Off－resonant Third－order Optical Nonlinearities of Soluble Vanadyl Phthalocyanines

QIU Ling* SHEN Yu－Quan XU Hui－Jun
(*Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100101)
ZHANG Zhan－Xing YIE Pei－Xian
(*Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100080)
YUAN Ping XIA Zong－Ju ZOU Ying－Hua
(*Department of Physics, Mesoscopic Laboratory, Peking University, Beijing*, 100871)

Abstract Soluble vanadyl phthalocyanines with different substituents and substituted in different position were synthesized. 10^{-31} esu and $10^{-10} \sim 10^{-9}$ esu order of magnitude of off－resonant third－order hyperpolarizability $<\gamma>$ and $\chi^{(3)}$ values for them were measured, respectively, by degerate four－wave mixing. It is found that the $<\gamma>$ value is depended on the nature of the substituents. The stronger the electron－donating ability of substituent, the larger the $<\gamma>$ value. However, the substituting position has only little effect on the $<\gamma>$ value.