

# 有机反饱和和吸收光限幅材料

王 鹏 张 爽 叶 成\*

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 有机固体开放实验室 北京 100080)

**摘 要** 本文介绍了反饱和和吸收光限幅的基本原理, 并就目前广泛关注的有机反饱和吸收材料的研究进展进行了评述。

**关键词** 光限幅 反饱和吸收 有机材料

## Organic reversed Saturable absorption Materials for optical Power Limiting

WANG Peng, ZHANG Shuang, YE Cheng\*

**Abstract** An introduction to the mechanism of the reversed saturable absorption for optical power limiting is given, and the recent progresses in developing organic reversed saturable absorbers is reviewed.

**Key words** Optical power limiting, Reversed saturable absorption, Organic materials

21 世纪人类将步入光电子技术时代, 激光作为一种高技术无论在科技、国防还是在日常生活中都将发挥越来越重要的作用。与此同时, 由于激光束发散非常窄而造成能量高度集中, 它对于人眼及其它光学传感器所具有的潜在危险及威胁性也被逐步认识。尽管激光实验室都标有专门标记, 提醒注意安全, 但仍时有工作人员的眼睛被激光烧灼受伤的耳闻。对专业人员情况仍如此, 对一般人的威胁就可想而知。另外, 随着战争高科技化, 激光武器的研制与防护也已是国防科研中的热点课题之一。目前的激光“武器”可主要分为两类: (1)主要设计来使人“眩晕”而不是致盲和(2)设计来致盲而使人员永久致残或破坏传感器。脉冲激光是设计来致盲的, 而连续和准连续激光趋向于使人有不同时间长短的眩晕。有关激光武器的军事潜力已有专著进行了详细的讨论<sup>[1]</sup>。最近关于飞行器和汽车驾驶员被激光攻击造成暂时致盲的事件以及有关学生携带激光教鞭作为个人防身工具的报道更表明了该问题的广泛性和严重性<sup>[2]</sup>, 对人员和设备进行激光防护使其免受激光损伤已成为很紧迫的任务。目前已投入应用的激光防护器件大多基于线性光学的原理, 一般采用吸收、反射、衍射等手段。这些防护镜对激光具有一定的防护作用, 但也存在许多缺点, 如防护波段窄、可见光透射率低、防护角度范围受到限制等。随着激光技术的发展, 现在激光已涵盖整个可见波段, 而且可调谐和多线激光也已得到广泛应用, 这些线性光学防护器件显然已不再能满足要求。目前的研究已转向采用非线性光限幅效应来实现激光防护功能<sup>[3,4]</sup>。

当激光入射到介质时, 一般情况下, 输出光强随入射光强的增加而线性增加。但是, 对于某些介质, 当入射光强达到一定阈值后, 输出光强增加缓慢或不再增加, 这就是所谓非线性光限幅效应。理想的光限幅效应可用图 1 来描述, 当入射光强超过阈值后, 其输出光强将保持为

王 鹏 男, 29 岁, 博士, 现从事有机光电信息材料的研究。\*联系人

本工作为国家自然科学基金(59803007)资助项目。2001-05-09 收稿, 2001-06-15 修回

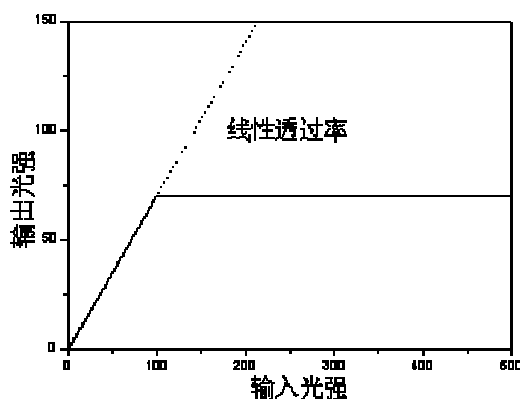


图 1 理想的光限幅行为

常数。自从 1964 年首次报道了光限幅现象以来<sup>[5]</sup>, 基于自散(聚)焦、双光子吸收、反饱和吸收、光折变、非线性散射、光学双稳等非线性光学过程的光限幅效应得到了广泛的研究, 所涉及的材料种类也包括了从气相等离子、半导体、液晶到有机材料等<sup>[3,4,6]</sup>。其中有机及金属有机材料因其比半导体材料高 2~3 个数量级的限幅效应和高达 ps 的响应速度而成为近来的研究重点。表 1 列出了在限幅器中使用的材料和其相应的非线性过程。表中列出了所有相的物质, 流体和气体具有在激光损伤后自愈合的特性, 而固体则是稳定和自支撑的, 易于器件化。目前所有的非线性材料均要求一高度聚焦的激光束来引发其效应, 因此, 任何限幅器必须被引入到光学系统中。

表 1 限幅材料和过程

材料	非线性过程	透过波段
悬浮体系	散射	紫外-近红外
染料	吸收, 衍射	部分可见带
液晶	衍射, 双光子吸收	可见-中红外
半导体	多光子吸收	红外
气相等离子	吸收, 衍射, 反射	紫外-远红外
VO <sub>x</sub> 膜	相变, 反射	红外

基于各种机制的光限幅材料各有优缺点, 如自散(聚)焦光限幅阈值较低, 但若实用, 其结构将比较复杂; 非线性散射光限幅的输出幅值较低, 但限幅阈值通常很高; 光折变光限幅的阈值和输出幅值都较小, 但材料的损伤阈值一般都很低; 双光子吸收光限幅的线性透射率很高, 但限幅阈值往往也很高。反饱和吸收光限幅响应速度快、线性透射率高、防护波段宽, 是当前光限幅研究中采用得最多的一类<sup>[3]</sup>。本文就目前广泛研究的有机反饱和吸收光限幅材料的研究进展作一综述。

## 1 反饱和吸收光限幅机制

某些有机材料具有由基态光激发产生的强吸收激发态, 其激发态吸收截面明显大于相应的基态值, 此过程就是反饱和吸收, 具有该特性的生色团往往称为反饱和吸收剂。反饱和吸收机制可用如图 2 所示的分子能级图来阐明<sup>[7]</sup>。在激光照射下, 分子由基态  $S_0$  吸收光子跃迁到第一

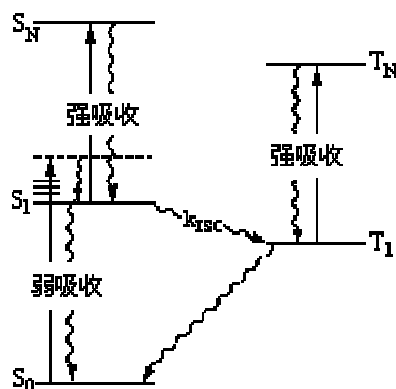
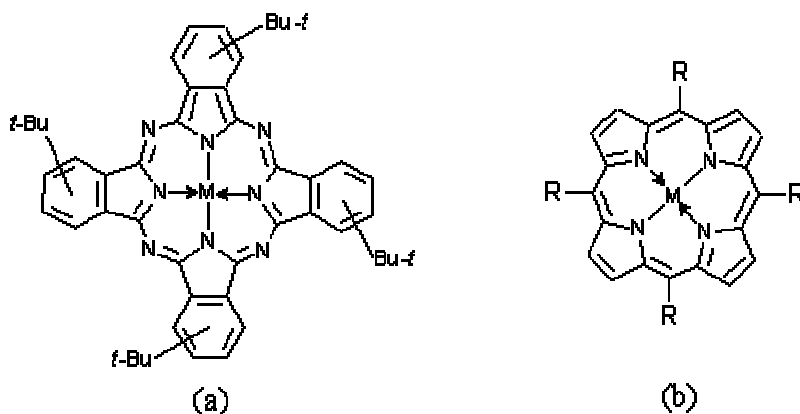


图 2 分子反饱和和吸收示意图

单重激发态  $S_1$  上, 当  $S_1$  能级的粒子布居达一定值时, 可由  $S_1$  进一步跃迁至更高的单重激发态  $S_N$ , 或经系间窜越至分子第一三重激发态  $T_1$  后进一步跃迁至更高的三重激发态  $T_N$ 。研究表明, 由于有机分子的三重态寿命大多为 ns 或  $\mu$ s 量级, 当采用 ps 激光进行研究时, 其三重态布居几乎可以忽略。分子反饱和和吸收特性主要源于其远大于基态吸收截面( $s_g$ )的激发单重态吸收截面( $s_s$ ) (即  $s_s/s_g > 1$ ); 而当采用 ns 或更长时标的激光时, 产生反饱和和吸收的要求为  $s_{\text{eff}}/s_g > 1$ , 其中  $s_{\text{eff}}$  为  $\sigma_s$  与激发三重态吸收截面  $\sigma_t$  的加权平均, 当材料的三线态生成时间短于激光脉冲时, 该条件可近似变为  $F_{\text{ISC}} s_t/s_g > 1$ , 其中  $F_{\text{ISC}}$  为系间窜越产率。由上述分析可近似看出, 要产生有效的反饱和和吸收, 分子必须在该波长有合适的基态吸收。在激光照射下既可以产生一定的激发态布居, 又不至于因  $s_g$  过大而降低  $s_{\text{eff}}/s_g$  值。目前通常研究的反饱和和吸收剂大多为对称性较高的分子, 其允许的最低电子跃迁均很微弱, 在相应的波长范围有较低的基态吸收。

## 2 有机反饱和吸收剂

自从 1967 年首次在阴丹酮染料中观察到反饱和和吸收现象以来<sup>[8]</sup>, 直到 80 年代人们才广泛认识到该现象在光限幅、激光脉冲定形及空间光调制等领域的潜在应用前景。目前研究的体系包括酞菁、萘酞菁和卟啉等及其衍生物在内的大环化合物<sup>[9~25]</sup>; 富勒烯分子及其衍生物<sup>[26~33]</sup>; 铁钴类金属有机化合物及其它一些染料体系等<sup>[35~45]</sup>, 图 3 给出了其中部分生色团的化学结构式, 这些材料的光限幅效应都是激发态反饱和和吸收的结果。表 2 列出了部分强反饱和吸收剂对 532nm ps 及 ns 激光响应的比较。



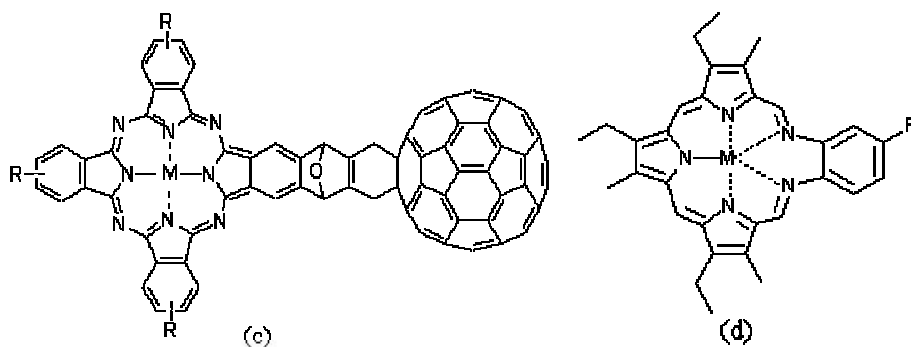


图 3 部分反饱和吸收生色团的化学结构示意图

(a) 为酞菁类; (b) 为卟啉类; (c) 为  $C_{60}$  与酞菁通过共价键复合的生色团;  
 (d) 为“类卟啉”反对称五氮齿大环金属配合物。M 为中心金属原子, R 为取代基

表 2 部分 532nm 强反饱和吸收剂性能对比

化合物*	$S_i/S_g$	$S_i/S_g$	$S_{eff}/S_g$	文献
阴丹酮			3	[8]
$C_{60}$			$3.1 \pm 0.3$	[11]
King's 复合物	~2			[36]
$(n-Bu_4N)_3[MoAg_3BrX_3S_4]$			6~8	[37]
Zn-TMSP			~30	[22]
ClAlPc	10	20	12	[9]
PbPc	30	23	24	[11]
InClPc(t-butyl) <sub>4</sub>			$30 \pm 6$	[9]

\*TMSP: 三甲基甲硅烷基乙炔基; Pc: 酞菁; Bu=butyl: 丁基

## 2.1 大环化合物

研究得最广泛的材料是包括酞菁、萘酞菁和卟啉及其衍生物在内的大环化合物<sup>[9~25]</sup>。这些材料的  $S_i/S_g$  与  $S_i/S_g$  均远大于 1, 对 ps 及 ns 激光均可显示良好的限幅特性。但由于长脉冲的 ns 激光的防护更具实用意义, 故而更多的工作关注于如何通过增加三线态量子产率和寿命的分子设计与合成来提高其光限幅性能。酞菁类化合物是目前研究最多的一类光限幅材料, 通过其重金属原子效应、环周边化学修饰及衍生物复合效应等来增强其光限幅特性的研究已有广泛的报道。自从氯铝酞菁(ClAlPc)在 532nm 的反饱和吸收被首次报道以来<sup>[9]</sup>, Perry 等<sup>[10]</sup>报道了加进能引入强自旋-轨道相互作用的重金属原子可增强三线态的产生, 以铟、锡、铅等为中心原子的酞菁材料其  $S_{eff}/S_g$  比铝、硅酞菁提高近两倍。在共轭环上接上重卤原子或采用含卤的溶剂也可有类似的效应<sup>[11]</sup>, 含铟<sup>[11]</sup>和铅<sup>[12,13]</sup>的酞菁材料已被证明是最灵敏的反饱和吸收光限幅材料。利用轴向取代修饰可进一步提高铟酞菁的限幅特性<sup>[14]</sup>。朱培旺等<sup>[15]</sup>报道了利用  $C_{60}$  与酞菁的化学键合可提高获得优于其母体化合物的限幅特性。一些双酞菁材料和萘酞菁材料的光限幅特性也有报道<sup>[16~18]</sup>, 萘酞菁大环的  $\alpha$ -位引入八丁氧基可以使其透过谱带位移近 100nm<sup>[17]</sup>。与此同时, 卟啉及其衍生物潜力也在最近得到了广泛关注, 已经研究了以锌、镁、铜、钒氧、锡等为中心原子的卟啉衍生物的光限幅特性<sup>[19~23]</sup>。氮杂卟啉材料的光限幅特性也已经从理论和实验两方面进行了研究<sup>[19,20]</sup>。由不同卟啉衍生物的分子特性(骨架、金属插入与卤代)对光限幅性能影响的研究<sup>[21]</sup>发现, 某些重金属原子不利于性能的提高, 表明可能存在其三线态形成与衰减间的矛盾。

锌-三甲基甲硅烷基乙炔基卟啉具有低的非线性阈值,其限幅特性与铅酞菁类似<sup>[22]</sup>。此外,对一些“类卟啉”反对称五氮齿大环金属配合物的 ns 和 ps 光限幅效应的研究表明,其性能也可与铅酞菁相比<sup>[24]</sup>。对通过采用分子内能量转移技术来提高生色团的限幅特性也进行了尝试<sup>[25]</sup>。从器件化角度考虑,已把大环染料引入到一些固态母体中。Perry 等<sup>[11]</sup>发现,通过在焦点前的不同位置引入三个厚度和浓度控制的非线性材料片可以优化其性能和动力学范围,该器件的效率比单元器件提高了 10 倍。

虽然一些大环化合物具有低非线性阈值,但它们的跃迁带宽较窄(200~300nm),而且器件明显带色造成视觉损耗。通常它们的光致透过率要比线性透过率更低。一般可通过侧基取代而在一定程度上调谐其透过谱带<sup>[17]</sup>,某些时候也可由生色团的混合来重建光谱平衡。

## 2.2 富勒烯类

自从 Tutt 等<sup>[26]</sup>首先报道了  $C_{60}$  甲苯溶液的光限幅特性以来,由于富勒烯类化合物比大环染料有更宽的透过谱带,并且在很宽的吸收波段中显示反饱和和吸收特性,故而得到了广泛关注, $C_{60}$  甲苯体系也被广泛采用为评估其它有机非线性光限幅体系的参比物。目前主要集中于研究富勒烯类化合物对不同波长激光的宽带响应及通过化学修饰来改善其溶解性,以便更好地形成高分子光限幅材料,最终试探实现器件化。在 532nm 波长的测试表明, $C_{60}$  本身要比它的许多衍生物更灵敏<sup>[27]</sup>。不过  $C_{60}$  在长波长的响应因其在此波长的弱基态吸收而变差<sup>[28]</sup>;其它的富勒烯衍生物在一定的波长具有更强的响应<sup>[29]</sup>。Sun 等<sup>[30]</sup>研究了大量化学修饰的  $C_{60}$  衍生物的限幅与光物理性能,发现其光限幅性能与  $C_{60}$  相近。已把富勒烯类加入到如溶胶-凝胶体系<sup>[31]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[30(b),(c)]</sup>、聚(3-辛基噻吩)膜<sup>[32]</sup>等不同的固态形式中,发现其非线性性能严格地取决于母体环境。掺杂  $C_{60}$  衍生物的聚(3-辛基噻吩)薄膜其限幅效应比两种母体提高近两个数量级<sup>[32]</sup>。侧链悬垂的  $C_{60}$ -聚苯乙烯高分子材料的光限幅特性也得到研究<sup>[33]</sup>。不过, $C_{60}$ /PMMA 膜的限幅效应弱于其溶液响应,这是由于其溶液光限幅包含了反饱和吸收与非线性散射的共同贡献而膜材中只有反饱和吸收的贡献。最近对富勒烯纳米管材料的光限幅特性的研究更给予了大量的关注,但其限幅机制主要为非线性散射<sup>[34]</sup>。

## 2.3 金属有机化合物及其它染料体系

除了上述两类体系外,对铁钴类金属有机化合物及其它一些染料体系的反饱和和吸收现象也进行了大量的研究。但目前大多仅局限于对其性能的报道,关于其结构-性能关系的研究还不多见。最先报道的是铁-三钴簇化合物<sup>[35]</sup>及 King's 复合物(环戊二烯基  $Fe(CO)_4$ )的光限幅特性。随后又发现<sup>[37]</sup>了一些光限幅性能优于  $C_{60}$  的混合金属簇化合物。近年来又报道了铂:乙炔基类化合物的宽带光限幅效应<sup>[38]</sup>,研究了  $[(Et_4N)_2(MS_4Cu_4(SCN)_4(2-pic)_4)](M=W,Mo;2-pic=2-甲基吡啶)$  类化合物的 ns 光限幅响应<sup>[39]</sup>,一些电荷转移复合物的光限幅效应也有报道<sup>[40]</sup>。此外,对聚于二炔<sup>[41]</sup>、含奥生色团<sup>[42]</sup>及一些菁染料体系<sup>[43]</sup>的反饱和和吸收光限幅效应也有不少的报道。

## 3 展望

从目前的研究结果可以看出,大量更灵敏非线性材料的开发使光限幅器在宽带传感器防护方面应用成为可能。现在已有一些对 Q-开关脉冲的非线性阈值明显低于人眼受伤阈值的非线性材料,但要确定它们的确切防护价值还需要作进一步的研究。这些材料都有显著的线性吸收,

因此只有在以明显的视觉损耗为代价下其防护才能被实现。为此,进一步的开发工作应在科学研究指导下,对已有材料进行改进,并通过共生复合、预先有序结构和更优化的器件设计来利用已有材料。随着非线性光限幅技术的不断发展,基于有机反饱和吸收材料的宽带、高速、高透过率之激光防护器将得以实用,并最终实现人眼防护的目标。

### 参考文献

- [1] Anderberg B, Walbarsht M L. *Laser Weapons: The dawn of a New Military Age*, New York :Plenum Press, 1992.
- [2] Spangler C W. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9:2013~2020.
- [3] Tutt L W, Boggess T F. *Prog. Quant. Electr.*, 1993, 17: 299~338.
- [4] 宋瑛林, 李淳飞. *物理*, 1996, 25: 354~357.
- [5] Gordon J P, Leit R C C, Moore R S et al. *J. Appl. Phys.*, 1965, 36:3~8.
- [6] Hollins R C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1999, 4:189~196.
- [7] Sun Y P, Riggs J E. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1999, 18:43~90.
- [8] Giuliano C R, Hees L D, IEEE J. *Quantum Electron.*, 1967, 3: 358~363.
- [9] Coulter D R, Miskowski V M, Marder S R et al. *Proc. SPIE*, 1989, 1105:42~53.
- [10] Perry J W, Mansour K, Marder S R et al. *Opt. Lett.*, 1994, 19:625~627.
- [11] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S et al. *Science*, 1996, 273:1533~1536.
- [12] Shirk J S, Pong R G S, Bartoli F J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63:1880~1882.
- [13] Shirk J S, Pong R G S, Flom S R et al. *Pure Appl. Opt.*, 1996, 5:701~707.
- [14] Shirk J S, Pong R G S, Flom S R et al. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104:1438~1449.
- [15] Zhu P W, Wang P, Ye C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78:1319 ~1321.
- [16] Wen T C, Lian I D. *Synth. Met.*, 1996, 83:111~116.
- [17] Perry J W, Mansour K, Miles P et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, 374:257~263.
- [18] Pittman M, Plaza P, Martin M M et al. *Opt. Commum.*, 1998, 158:201~212.
- [19] Wen T C, Tsai C Y. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 311:173~178.
- [20] Tsai C Y, Chen S P, Wen T C. *Chem. Phys.*, 1999, 240:191~196.
- [21] Su W, Cooper T M, McLean D et al. *Proc. SPIE*, 1998, 3472:136~143.
- [22] McEwan K J, Robertson J M, Anderson H L et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1997, 479:29~40.
- [23] Mishra S R, Rawat H S, Laghate M. *Opt. Commum.*, 1998, 147:328~332.
- [24] Sun W F, Byeon C C, McKerns M M et al. *Proc. SPIE*, 1998, 3472:127~134.
- [25] Dupuis B, Michaut C, Jouanin I et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 300:169~176.
- [26] Tutt L W, Kost A. *Nature*, 1992, 356:225~229.
- [27] Vincent D, Cruickshank J M. *Appl. Opt.*, 1997, 36:7794~7798.
- [28] Mishra S R, Rawat H S, Mwhndale S C. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71:46~48.
- [29] Heflin J R, Marciu D, Figura C et al. *Proc. SPIE*, 1996, 2854:162~173.
- [30] (a) Sun Y P, Riggs J E, Liu B. *Chem. Mater.*, 1997, 7:1268~1272; (b) Sun Y P, Lawson G E, Riggs J E et al. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102:5520~5528; (c) Riggs J E, Sun Y P. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103:485~495.
- [31] Maggini M, Faveri C, Scorrano G et al. *Chem. Eur. J.*, 1999, 5:2501~2510.
- [32] Cha M, Sariciftci N S, Heeger A J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67:3850~3852.
- [33] Sun Y P, Riggs J E. *J Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, 93:1965~1969.
- [34] Mishra S R, Rawat H S, Mehendale S C et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 317:510~514.
- [35] Tutt L W, McCahon. *Opt. Lett.*, 1990, 15:700~704.
- [36] Alan G R, Labergeric S J, Rychnovsky T F et al. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96:6313~6317.
- [37] Shi S, Ji W, Tang S H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116:3615~3616.
- [38] Staromlynska J, Mckay T J, Bolger J A et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, 15:1731~1736.
- [39] Zhang C, Song Y L, Jin G C et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1317~1323.
- [40] 左景林, 游效曾. *科学通报*, 2000, 45:1457~1464.
- [41] Zhu P, Yu C, Liu J et al. *Proc. SPIE*, 1996, 2897:289~294.
- [42] Kimball B R, Nakashima M, DeCristofano B S et al. *Proc. SPIE*, 1999, 3798:32~37.
- [43] Barroso J, Costela A, Garcia-Moreno I et al. *Chem. Phys.*, 1998, 238:257~272.