

新型 Ru 配合物三阶非线性光学性质的 Z-扫描研究^{*}

肖万能 李润华 曾学然 周达君 周建英

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室 广州 510275)

巢 晖 叶保辉 计亮年

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

(1999 年 6 月 22 日收到; 1999 年 11 月 6 日收到修改稿)

通过 Z-扫描的实验方法测量了几种新型的 Ru 配合物在 460 nm 处的三阶非线性折射率 n_2 和非线性吸收系数 β , 并由此计算出它们的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$, 分析了分子结构对其三阶非线性光学性质的影响。

PACC : 4265 A277 A278

1 引 言

非线性光学材料由于在光学信息处理、全光开关、光计算、光通讯等方面具有重大的应用价值一直受到人们的重视。近年来, 有关金属有机和配位化合物的非线性光学性质研究则成为这一领域中颇受关注的课题^[1,2]。与有机化合物相比, 金属配合物具有多样化的结构和更好的稳定性。金属离子不仅可以充当电子给体、电子受体, 还可以充当连接电子给体和电子受体间的桥梁, 通过改变金属离子或配体可以有效地调控配合物的物理化学性质。而且基于各种新的配位合成方法, 这方面的研究将具有更广阔的发展前景。钌配合物具有良好的光化学、光物理和电化学性质, 其中的 Ru(II) 在光激发下极易给出一个电子而成为电子给体, 这个电子通过分子轨道传递到配体中的吸电子基团即电子受体而形成从金属到配体的电荷转移(Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT)光谱。在以与 MLCT 光学跃迁共振的光激发下, 分子可以获得较大的电子云畸变而诱导出大的非线性光学效应。近年来的研究表明 Ru 配合物具有很好的非线性光学性质^[3-5]。

我们设计合成了一系列新型的 Ru 配合物, 其中 Ru²⁺ 充当电子给体, 硝基充当电子受体, 两者通

过离域电子共轭体系有效地连接起来, 本文采用 Z-扫描的实验方法测量这些 Ru 配合物的三阶非线性光学系数, 并对配合物的结构和其三阶非线性光学性质的关系进行了探讨。

2 实验装置与原理

实验采用 Sheik-bahae 等人建立的典型的单束 Z-扫描实验装置^[6], 如图 1 所示。其中激光光源为准分子激光器(Lamda Physik 公司 EMG MSC201 型)抽运的染料激光器(Lamda Physik 公司 FL2002 型), 染料激光的重复率, 脉冲宽度(FWHM)分别为 10 Hz, 12 ns, 激发波长为 460 nm, 激光斑为近高斯分布, 所用透镜焦距为 4.5 cm, 焦点处光腰半径约 30 μm, 探测器为 Hamamatsu R928 型光电倍增管,

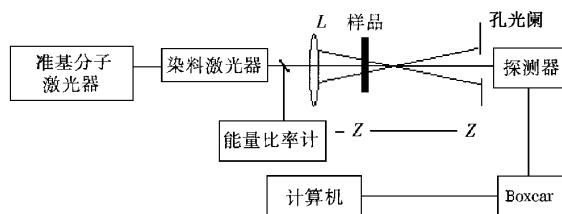


图 1 Z-扫描实验装置示意图

* 国家自然科学基金重大项目(批准号 29731030)和广东省自然科学基金项目(批准号 980278)资助的课题。

它的前面加有适当的光衰减片,使光电倍增管工作在线性范围。其输出信号经一台 Boxcar 数值平均器(EG&G Model162)处理后输出给计算机采样。激光脉冲能量用经过校准的 RJ-7200 能量计(Laser precision 公司)来测量。

用 n_2 表示三阶的非线性折射率,在忽略高阶非线性折射的情况下,样品的折射率可以表示成为

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1)$$

其中 n_0 为样品的线性折射率, I 为激光的功率密度。对我们的所有样品,通过阿贝折射仪测得 $n_0 \approx 1.346$ 。

当样品不存在非线性吸收时,三阶非线性折射率 n_2 可以通过下列公式组计算得到^[7]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (2)$$

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda)n_2 I_0(1 - e^{-\alpha L})Y_\alpha, \quad (3)$$

$$S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2), \quad (4)$$

其中 ΔT_{p-v} 是归一化后的 Z 扫描实验曲线的峰点和谷点的透过率之差, S 是光阑的线性透过率, $\Delta\Phi_0$ 是焦点处入射高斯光束的轴上位相变化, λ 为激光波长, I_0 是入射光在焦点位置的轴上功率密度, α 为样品的线性吸收系数, L 为样品池长度, r_a 为光阑半径, w_a 为光阑处光斑的半径。在我们的实验中, $r_a = 0.5$ mm, $w_a = 1.5$ mm, 由(4)式得 $S = 0.2$ 。

如果样品有非线性吸收,则其非线性吸收系数 β 可以由积分公式

$$T(z) = [\pi^{1/2} q(0, 0, z)]^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(0, 0, z) \exp(-\tau^2)] d\tau, \quad (5)$$

其中

$$q(0, 0, z) = \beta I(0, 0, 0, z) L_{\text{eff}}, \quad (6)$$

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) Y_\alpha \quad (7)$$

拟合 $S = 1$ (即无光阑或大光阑)的 Z 扫描实验曲线得到^[8]。但为了避免积分计算的麻烦,也可以由 $S = 1$ 的 Z 扫描实验曲线在 $z = 0$ 处的归一化透过率与 $\beta I_0 L_{\text{eff}}$ 的关系曲线直接计算得到。这一关系曲线已在文献^[8]中给出,如图 2 所示。

样品的三阶非线性折射率 n_2 可以通过将归一化的 $S < 1$ 的 Z 扫描实验数据除以归一化的 $S = 1$ 的 Z 扫描实验数据得到扣除非线性吸收影响后的 Z 扫描实验曲线,再由(2)~(4)式计算得到。

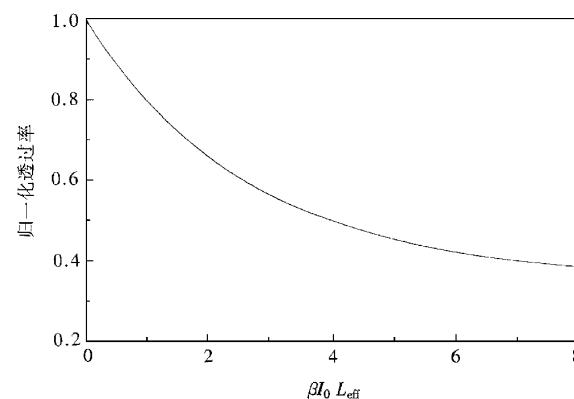


图 2 无光阑时焦点处的归一化透过率与 $\beta I_0 L_{\text{eff}}$ 的关系曲线

当存在非线性吸收时,若用 cgs 单位制表示所有物理量,则样品的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 可以表示为^[9]

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}, \quad (8)$$

其中

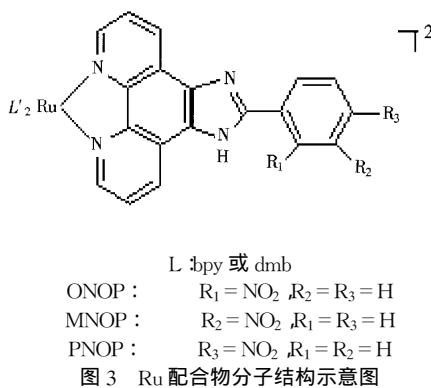
$$\chi_R^{(3)} = cn_0^2 n_2 / 16\pi^2, \quad (9)$$

$$\chi_I^{(3)} = c\lambda n_0^2 \beta / 64\pi^3, \quad (10)$$

这里 c 为真空中的光速, λ 为激光波长。

3 样品制备与样品结构

本文研究的新型 Ru 配合物是以邻菲咯啉为原料,通过邻菲咯啉-5,6-二酮中间体,合成了三个多吡啶类配体,即 2-邻硝基苯基咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉(ONOP)2-间硝基苯基咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉(MNOP)2-对硝基苯基咪唑并[5,6-f]邻菲咯啉(PNOP)。在氩气保护下,它们分别与 Ru(bpy)₂Cl₂(bpy = 2,2'-联吡啶),Ru(dmb)₂Cl₂(dmb = 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶)反应得到一系列有关 Ru 的混配配合物 Ru(bpy)₂L²⁺(样品标号为 1,2,3)和 Ru(dmb)₂L²⁺(样品标号为 4,5,6),其中 L' 分别为 ONOP, MNOP, PNOP。其结构式可参见图 3(图中的配体 L 代表 bpy 或 dmb)。Ru 配合物的去质子化(即去掉图 3 中苯环上的 H 原子)是通过与甲醇钠反应而进行的,去质子化后的样品标号为 7,8,9。所有有关配合物均通过 IR, UV, ¹H NMR 和元素分析表征。Z 扫描实验中所用样品是将这些 Ru 配合物溶解在 CH₃CN 中得到的浓度为 1×10^{-5} mol/L 的溶液。



4 实验结果与讨论

在实验中, 我们发现, 如果激光能量比较高, 当

样品池扫描到透镜的焦点位置时, 聚焦后的激光会在池壁形成强烈的散射, 使透射光斑变形而影响到实验结果。因此在实验中对激光的能量进行了适当的衰减, 使得样品池处于透镜焦点位置时, 激光的透射光斑不发生变形但能够观察到 Z 扫描实验曲线中比较明显的峰和谷为最佳, 所有实验数据均是在此条件下得到的。

实验记录了九种样品的 S = 1 和 S = 0.2 的 Z 扫描, 图 4 为一组 Z 扫描实验曲线。(a)–(c)依次为 Z = 1, Z = 0.2 的实验曲线以及用 S = 0.2 的实验数据除以 S = 1 的实验数据所得到的扣除掉非线性吸收影响后的 Z 扫描实验曲线。由此可以看出, 是属于自散焦的情形, 因此 n₂ 为负值(其他样品也是如此)。

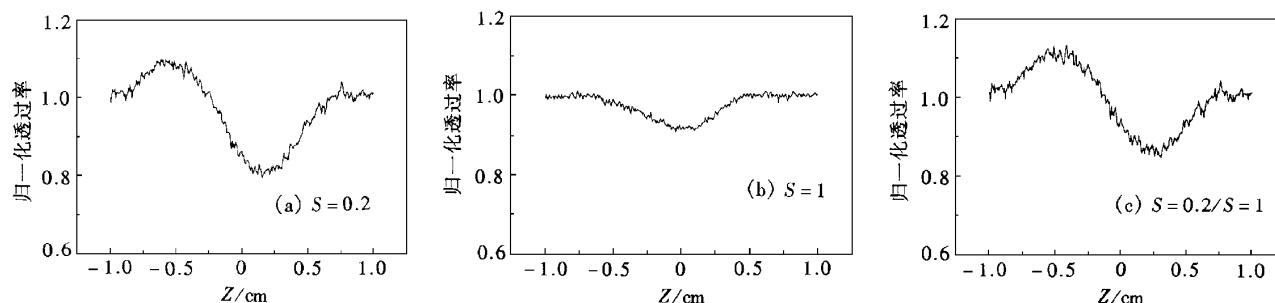


图 4 钯配合物的 Z-扫描实验曲线 (a)S = 0.2 (b)S = 1 (c)S = 0.2/S = 1

图 5 是溶剂 CH₃CN 和三种实验样品的吸收光谱。CH₃CN 在可见光波段吸收非常小, 钯配合物在 400—500 nm 的范围均有吸收, 中心大约在 460 nm 左右。吸收的光能除了一部分转变为荧光, 其他的则以非辐射弛豫的方式转变为热能, 因此需要考虑可能形成的热效应。

为了估计热效应的影响程度, 我们采用文献 [10] 中的方法实验测量了具有与钌溶液样品相同吸收系数的碘的 CH₃CN 溶液的 Z-扫描曲线^[10]。图 6 为实验结果, 可以看出, S = 1 的有非线性吸收, 曲线线型与钌配合物样品的近似, 但 S = 0.2 的则在左边没有明显的峰出现, S = 0.2/S = 1 的曲线中也没有明显的峰和谷, 且多次实验得到的结果都很近似。据此可以估计, 在本实验条件下, 热效应对钌配合物样品的非线性折射率测量的影响程度应在 10% 以内, 与系统的实验误差约在相同水平, 因此基本上可以忽略热效应对测量结果的影响。

9 种钌配合物的 Z-扫描实验的数据结果列于表 1 中。

表 1 九种 Ru 配合物 Z-扫描实验测量结果

No.	Sample	ΔT_{V-P} (Z = 0, S = 1)	I_0^*/I (Z = 0, S = 1)	$\alpha'/L_{eff}/cm^{-1}$
1	[Ru(bpy) ₂ (ONOP)] ²⁺	0.137	0.90	2.19×10^8 2.2 0.3
2	[Ru(bpy) ₂ (MNOP)] ²⁺	0.126	0.92	2.16×10^8 1.8 0.33
3	[Ru(bpy) ₂ (PNOP)] ²⁺	0.167	0.93	1.77×10^8 1.7 0.336
4	[Ru(dmb) ₂ (ONOP)] ²⁺	0.157	0.93	1.74×10^8 1.8 0.33
5	[Ru(dmb) ₂ (MNOP)] ²⁺	0.130	0.95	1.72×10^8 1.2 0.377
6	[Ru(dmb) ₂ (PNOP)] ²⁺	0.144	0.925	1.21×10^8 1.39 0.36
7	[Ru(dmb) ₂ (ONOP)] ²⁺	0.183	0.90	2.05×10^8 1.2 0.377
8	[Ru(dmb) ₂ (MNOP)] ²⁺	0.129	0.905	2.05×10^8 1.8 0.33
9	[Ru(dmb) ₂ (PNOP)] ²⁺	0.179	0.906	2.16×10^8 1.7 0.336
No.	n_2/cm^2W^{-1}	β/cmW^{-1}	$\chi_R^{(3)}/esu$	$\chi_I^{(3)}/esu$
1	-3.98×10^{-14}	6.52×10^{-9}	-1.37×10^{-12}	0.82×10^{-12}
2	-3.37×10^{-14}	4.66×10^{-9}	-1.16×10^{-12}	0.59×10^{-12}
3	-5.35×10^{-14}	4.80×10^{-9}	-1.84×10^{-12}	0.60×10^{-12}
4	-5.21×10^{-14}	4.98×10^{-9}	-1.79×10^{-12}	0.63×10^{-12}
5	-3.82×10^{-14}	3.00×10^{-9}	-1.31×10^{-12}	0.38×10^{-12}
6	-6.30×10^{-14}	7.09×10^{-9}	-2.17×10^{-12}	0.89×10^{-12}
7	-4.51×10^{-14}	5.55×10^{-9}	-1.55×10^{-12}	0.70×10^{-12}
8	-3.64×10^{-14}	5.97×10^{-9}	-1.25×10^{-12}	0.75×10^{-12}
9	-4.70×10^{-14}	5.50×10^{-9}	-1.62×10^{-12}	0.69×10^{-12}

* I_0 是由公式 $I_0 = E/\pi T_{FWHM} \times (\pi/(4\ln 2))^{1/2} \times \pi w_0^2/12$ 计算得到, 其中 E 是测量的激光脉冲能量, T_{FWHM} 是激光脉冲的宽度 (FWHM), w_0 是聚焦后的高斯光束在 Z = 0 处的光腰半径。

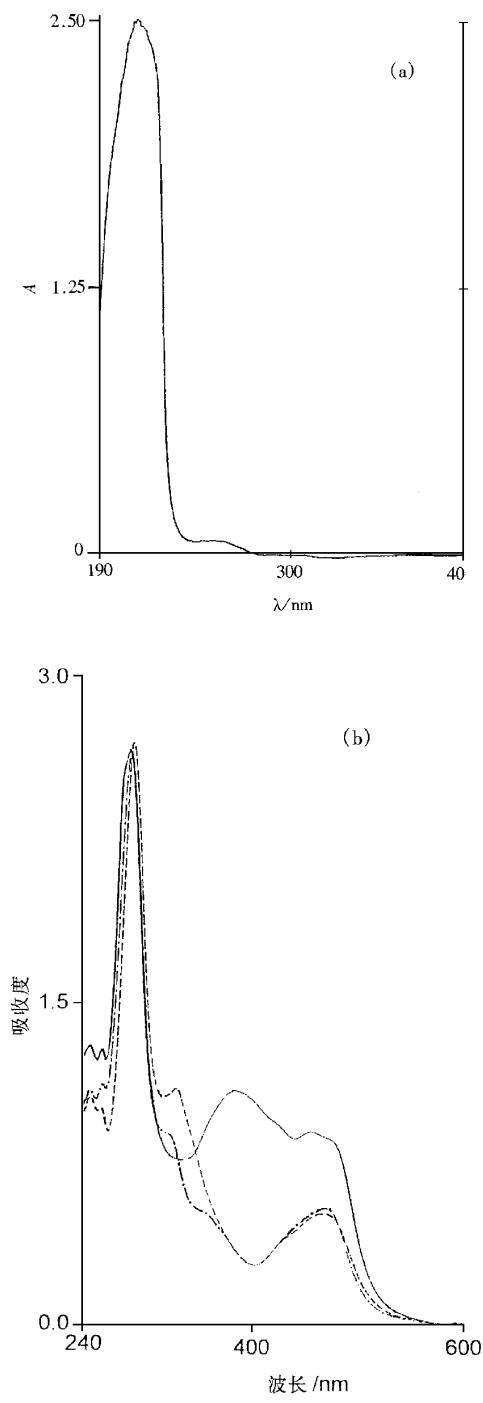


图 5 CH₃CN 和钌配合物溶液的吸收光谱 (a)CH₃CN ; (b)Ru 配合物 , 实线为 6 号样品 , 虚线为 5 号样品 , 点划线为 4 号样品

虽然金属配合物的三阶非线性光学性质与其分子结构之间的关系还不是十分清楚,但一般认为大的共轭体系有助于产生大的三阶非线性光学系数^[11]。从图 3 可以看出,本文中所合成的配合物中配体本身具有较大的离域共轭体系,引入金属离子 Ru²⁺ 后,由于金属离子中的部分 d 轨道可以与配体

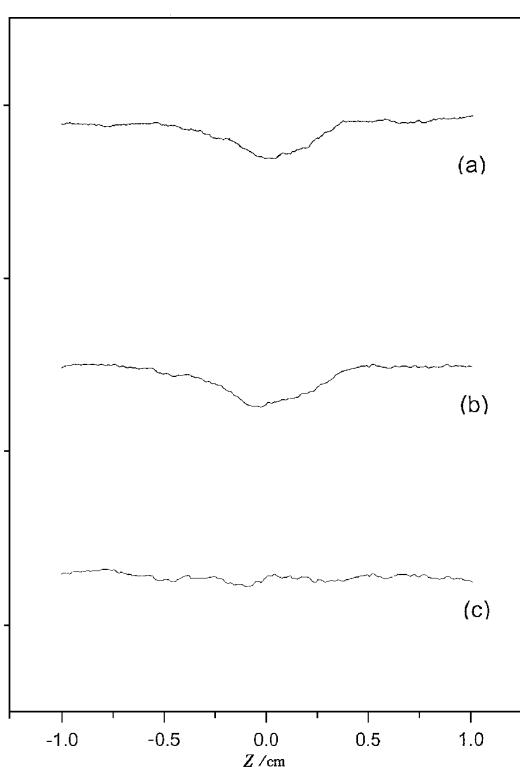


图 6 碘的 CH₃CN 溶液的 Z-扫描实验结果 (a)S = 0.2 (b)S = 1 (c)S = 0.2/S = 1

中的共轭的 π 电子轨道相互作用,相应使得其离域共轭体系变得更大。同时在光场作用下,Ru(II)多吡啶类配合物中易发生金属与配体间电荷转移而使整个分子形成大的电子云畸变,其结果表现出较大的三阶非线性效应,这可以从我们的实验结果得到证实。

分析以上的实验结果可以看到,首先,不同的辅助配体对 Ru 配合物的三阶非线性系数有直接的影响,对比样品 1,2,3 和 4,5,6 可以看出,辅助配体为 dmb 的三阶非线性系数较辅助配体为 bpy 的要大,这主要是因为 dmb 比 bpy 多了两个甲基,使其给电子能力比 bpy 要强,其配合物则更容易形成金属 Ru 到配体(PNOP,MNOP,ONOP)间的电荷转移因而具有更大的三阶非线性光学效应。

第二,改变吸电子基团硝基(NO₂⁻)在苯环上的位置对分子的三阶非线性有很大的影响。硝基位于对位上时配合物的三阶非线性系数最大,位于间位上的次之,而位于邻位上的则最小。这是由于硝基在苯环上的位置不同,使得共轭体系中给体与受体间电荷转移及分子中电子云畸变程度不同而造成的^[12]。

第三,去质子化之后整个配合物的三阶非线性系数相应有所减小,这是由于去质子化之后,配体(PNOP,MNOP,ONOP)中的电荷密度显著增加,其给电子能力增强,相应地削弱了Ru(II)反馈电子的能力,从而使配合物的非线性光学系数减小.

5 结 论

本文用Z-扫描的方法测量了几种新型Ru(II)多吡啶配合物的三阶非线性系数,并探讨了其非线性光学性质与分子结构的关系.结果表明,这类配合物具有较大的三阶非线性光学系数,改变不同配体以及配体所处的位置将影响其非线性光学性质.了解它们的规律对于合理地调控Ru(II)配合物的结

构以提高其三阶非线性光学系数将具有非常重要的意义.

- [1] N.J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**(1995) 21.
- [2] J. L. Bredas *et al.*, *Chem. Rev.*, **94**(1994) 243.
- [3] B. J. Coe *et al.*, *Inorg. Chem.*, **36**(1997) 3284.
- [4] H. Sakaguchi *et al.*, *Chem. Lett.*, 1989, 1715.
- [5] B. J. Coe *et al.*, *Chem. Commun.*, 1997, 1645.
- [6] M. Sheik-bahae *et al.*, *Opt. Lett.*, **14**(1989) 955.
- [7] M. Sheik-bahae *et al.*, *IEEE J. Quantum Electronics*, **26**(1990) 760.
- [8] A. A. Said *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B9**(1992) A05.
- [9] Lina Yang *et al.*, *Opt. Lett.*, **17**(1992) 323.
- [10] Feng Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997) 2073.
- [11] G. P. Agrawal *et al.*, *Phys. Rev. B***17**(1978) 776.
- [12] J. L. Oudar *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977) 2664.

A STUDY ON THE THIRD-ORDER NONLINEARITIES OF NEW RUTHENIUM COMPLEXES BY Z-SCAN TECHNIQUE *

XIAO WAN-NENG LI RUN-HUA ZENG XUE-RAN ZHOU DA-JUN ZHOU JIAN-YING

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

CHAO HUI YE BAO-HUI JI LIANG-NIAN

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan

University, Guangzhou 510275, China)

(Received 22 June 1999; revised manuscript received 6 November 1999)

ABSTRACT

The cubic nonlinear refraction index n_2 and the nonlinear absorption coefficient β of several new ruthenium complexes at 460 nm are measured by Z-scan technique and the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of the samples are calculated. The effects of molecular structures on the third-order nonlinear optical properties are discussed.

PACC : 4265 ; 4277 ; 4278

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29731030) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (Grant No. 980278).