

文章编号: 1001-3806(2011)01-0079-03

3种配合物的非线性光学性能与分子结构的关系

张鹏飞¹, 石旭刚²

(1. 浙江工商职业技术学院 工学院, 宁波 315012; 2. 浙江工业大学 信息学院, 杭州 310032)

摘要: 为了探索配合物的分子结构对3阶非线性光学性质的影响,采用z扫描方法对3种具有不同中心金属原子(Ni, Cu和Pd)的金属有机配合物的3阶非线性光学性能进行了研究。通过比较3种化合物的非线性折射率和激发态吸收截面发现,原子序数较大的中心金属原子明显增强了分子的非线性光学系数,而共振吸收效应对化合物的非线性光学性质影响不大。结果表明,在532nm波长的皮秒脉冲激光作用下,3种化合物均表现出自聚焦和反饱和和吸收特性。

关键词: 非线性光学;自聚焦;z扫描;金属有机配合物

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1001-3806.2011.01.022

Relationship between nonlinear optical property and molecular structures of three organometallic complexes

ZHANG Peng-fei¹, SHI Xu-gang²

(1. Department of Applied Electronics, Zhejiang Business Technology Institute, Ningbo 315012, China; 2. Institute of Information, Zhejiang Industry University, Hangzhou 310032, China)

Abstract: To explore the influence of molecular structures on the nonlinear optical property, the third-order nonlinear optical property of three organometallic complexes with different central metallic atoms (Ni, Cu, and Pd) was investigated by means of z-scan technique. After comparing the nonlinear refractive indexes and the excited state absorption cross-sections of the complexes, it was found that the heavy central metallic atom enhanced the third-order optical property obviously, but the resonant absorption did not have much effect on the nonlinear optical property. The experiment results show that all the three complexes have self focusing and reverse saturation absorption characteristics.

Key words: nonlinear optics; self-focusing; z-scan; organometallic complexes

引言

近年来,非线性光学材料作为光学信息、光通信等光子技术领域的重要物质基础而得到了广泛的研究^[1-3]。金属有机配合物由于具有非线性光学极化率大、响应时间快、光学损伤阈值高、加工性能优良、可以根据要求进行分子设计等特点,而成为了非线性光学材料研究领域中的一个热点^[4-6]。在金属有机配合物中,中心金属原子(离子)通常参与 π 键的形成,产生强烈的金属到配体、配体到金属的电子转移,从而大大增强了其非线性光学效应^[7-9];另一方面,金属有机配合物中可供选择的金属及有机配体较多,使得化合物分子的结构千变万化,因此,金属有机配合物的结构与其非线性光学性能间的相关性规律的研究是一个值得

关注的课题。

作者利用z扫描方法,研究了3种新型金属有机配合物在532nm皮秒脉冲激光下的3阶非线性光学特性。分析了3种化合物分子结构中不同中心金属原子(Ni, Cu和Pd)对配合物非线性折射率和激发态吸收截面的影响,这一研究结果可为新型非线性材料的分子设计提供参考。

1 实验

本文中所研究的3种金属配合物的分子结构如图1所示。3种化合物的有机配体完全相同,而中心金属

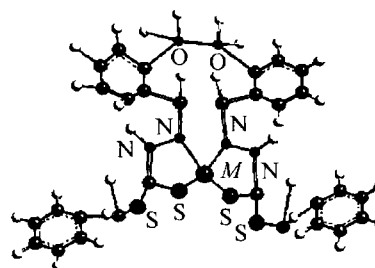


Fig. 1 Molecule structures of the three compounds, $M = \text{Ni, Cu, Pd}$

作者简介:张鹏飞(1978-),男,硕士,讲师,现主要从事光信息处理方面的研究。

E-mail: zjgs1978@yahoo.com.cn

收稿日期:2010-03-30;收到修改稿日期:2010-06-30

原子(M)各不相同,分别为 Ni, Cu 和 Pd。文中分别采用 NiL, CuL 和 PdL 作为 3 种化合物的简称。实验测量的样品为 3 种化合物的 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)溶液,浓度均为 10^{-4} mol/L。样品溶液的紫外-可见吸收光谱由 HeLios(UNICAM, UK)光谱仪测量。

将 3 种样品溶液置入 1mm 的玻璃比色皿中进行 z 扫描测量,实验装置见参考文献[10]。激发光源为锁模 Nd:YAG 皮秒脉冲激光器(PY61-10,continnum),其脉冲宽度为 38ps,重复频率为 10Hz。 z 扫描激发波长为激光器的倍频光 532nm,激发光单脉冲能量为 12 μ J,探测器为双通道激光能量计(EPM2000)。激光先经过衰减片 A,可得到不同的激光功率,再被分束镜 (beam splitter, BS)分光,一部分光作为参考光束进入探测器 D_2 ,另一部分经焦距为 20cm 的透镜聚焦,焦点处光斑半径为 14 μ m,样品在焦点附近移动,透过光被探测器 D_1 。样品透过率 $T(z)$ 定义为 T_{D_1}/T_{D_2} ,归一化以后作 $T(z)-z$ 的相关曲线,即为 z 扫描曲线。开孔 z 扫描测定样品的非线性吸收;在进行 z 扫描闭孔测量时,探测器 D_1 前加一直径为 1.5mm 的小孔光阑,闭孔 z 扫描曲线包含了样品的非线性折射和非线性吸收的共同作用。

2 实验结果与讨论

图 2 为 3 种化合物溶液在可见光范围内的吸收光

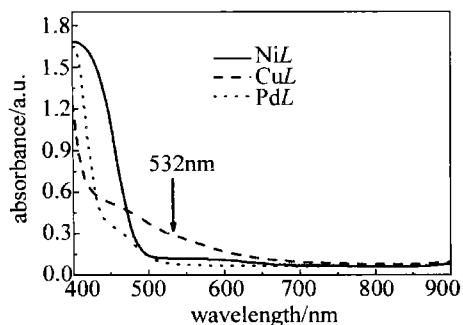


Fig. 2 Absorption spectra of the compounds

谱,其中溶剂 DMF 的吸收已被扣除。图中的箭头同时标出了 z 扫描实验的激发波长 532nm 的位置。比较 3 种化合物的吸收光谱可以发现,化合物的分子结构的不同导致了吸收谱的差异。化合物 NiL 和 PdL 的吸收谱比较接近,带边在 500nm 附近,而化合物 CuL 的吸收带相对较宽,可延伸至 650nm 附近。化合物 CuL 的中心金属原子 Cu 位于第 1 副族,具有一个未成对的 d 电子,而化合物 NiL 和 PdL 的中心金属原子 Ni 和 Pd 都位于第 8 族,电子均已配对,它们形成的电子态与 CuL 不同,因此,导致了它们与 CuL 吸收谱的不同,而化合物 CuL 在 500nm ~ 600nm 的吸收正是由中心金属

原子的 d-d 电子跃迁引起的。

图 3、图 4 为 3 种化合物溶液的 z 扫描归一化透过

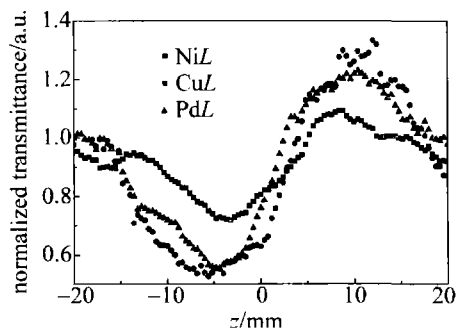


Fig. 3 Closed-aperture z -scan curves of the compounds

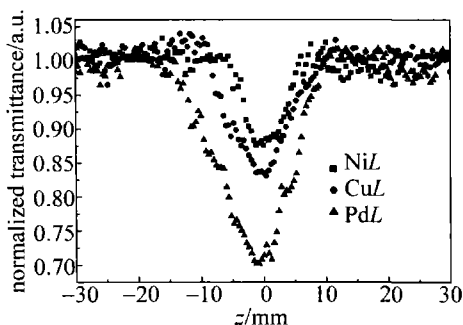


Fig. 4 Open aperture z -scan curves of the compounds

率曲线。为排除 DMF 溶剂对测量结果的影响,在同样的激发条件下进行了 DMF 的 z 扫描实验,并没有发现其表现出非线性折射和非线性吸收特性。同时,通过多次测量,没有发现本实验中所使用的脉冲激光对化合物造成损伤。

比较图 3 的闭孔 z 扫描实验结果发现,3 种化合物的实验曲线形状相同,均为先谷后峰,说明它们都具有自聚焦性质,即 3 种化合物的非线性折射率都为正值。从图 4 中 3 种化合物的开孔 z 扫描实验结果可以看出,3 种化合物均有非线性吸收,它们的归一化透过率随着样品接近焦点处而逐渐减小,即随着激发光强的增加,化合物的吸收反而下降。如图 2 所示,实验中所使用的激发波长为 532nm,该波长接近化合物 NiL 和 PdL 的共振吸收带边,同时位于化合物 CuL 的吸收带内,因此,可以初步判断其为反饱和吸收,该光学性质起源于激发态分子布局。由于本实验中所采用的激发光为皮秒脉冲激光,不存在单重激发态到 3 重态的系间跃迁,因此分子主要布局于单重态的激发态。由于是反饱和吸收,所以,分子的单重激发态的吸收截面应该大于基态的吸收截面^[11-12]。

由于非线性吸收的存在,图 3 中的闭孔 z 扫描曲线均不对称,谷被加深,而峰被抑制,以闭孔曲线除以开孔曲线,可以得到消除了非线性吸收的 z 扫描曲线。由该 z 扫描曲线中峰点和谷点的归一化透过率的变化值 $\Delta T_{PV} \approx 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\phi_0|$ 即可估算出样品的非

线性折射率 γ_0 。其中, S 为小孔的线性透过率, $\Delta\phi_0$ 是波面在轴上焦点处的位相变化, $\Delta\phi_0 = k\Delta n_0(t)l_{\text{eff}}$, k 为激发光波的波数, l_{eff} 为样品的有效长度, $l_{\text{eff}} = [1 - \exp(-a_0l)]/a_0$, l 为样品厚度, a_0 为线性吸收系数; $\Delta n_0(t) = \gamma \times I_0(t)$,其中 $I_0(t)$ 为轴上焦点处的光强。对于图4中开孔情况下的归一化透过率 z 扫描曲线,由以下公式即可求出样品的非线性吸收系数^[13]:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

$$q_0(z,t) = \Delta a I_0(t) l_{\text{eff}} \frac{1}{1 + (z/z_0)^2} \quad (2)$$

式中, $T(z)$ 为 z 位置的归一化透过率, $\Delta a I_0$ 是光轴上在焦点处光强作用下吸收系数的改变, z_0 是光束的衍射长度。

结合以上实验曲线及理论公式,计算得到了3种金属有机配合物在532nm脉冲激光激发下的非线性极化率和激发态吸收截面等参量值,如表1所示。

Table 1 The third-order nonlinear optical parameters of the three compounds

sample	NiL	CuL	PdL
$\gamma/10^{-13}$ esu	3.7	4.2	4.0
$\sigma_{\text{ex}}/10^{-20}$ cm ²	3.4	2.7	7.8

通过比较可以看出,3种化合物的非线性折射率 γ 的值相差不大,都在同一数量级。从图2的吸收光谱可以看出,激发光532nm位于化合物CuL的共振吸收区内,在该波长下,CuL的线性吸收相对化合物NiL和PdL较为显著,但是从计算结果来看,CuL的非线性折射率并没有比其它两种化合物有明显的增加,说明共振增强效应对化合物非线性光学性质影响不大。

与非线性折射率相比,3种化合物的激发态吸收截面 σ_{ex} 变化较大,化合物PdL的值最大,而CuL的值最小,这主要是由重原子效应引起的,化合物PdL的中心金属原子Pd的原子质量比Ni和Cu大得多,因而,在激光作用下,从配体到中心原子的电子作用力较强,引起较大的分子极化,导致化合物分子的非线性吸收的增强^[14],因此,化合物PdL的激发态吸收截面最大。化合物CuL的激发态吸收最小,这应该是由于中心金属原子Cu具有未配对的d电子,该电子与有机配体的离域 π 电子间的轨道耦合作用影响了化合物分子的激发态性质。

3 结论

研究了中心金属原子不同的3种金属有机配合物

的3阶非线性光学性质与结构的关系。3种化合物均具有自聚焦和反饱和和吸收特性,通过比较它们的非线性折射率和激发态吸收截面发现,化合物CuL的共振吸收没有明显增强其非线性折射率,而PdL由于中心原子Pd的原子对 π 电子的作用力较大,增强了其激发态吸收截面。

参考文献

- [1] FAKIS M, TSIGARIDAS G, POYZOS I. *et al.* Intensity dependent nonlinear absorption of pyrylium chromophores[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 342(1/2): 155-161.
- [2] CAI Z B, GAO J R, XIANG B. Synthesis and third-order nonlinear optical properties of three azo compounds [J]. *Materials Review*, 2008, 22(6): 130-132 (in Chinese).
- [3] ZHOU Y S, HAN R X, ZHANG L J, *et al.* Synthesis, characterization and the third-order nonlinear optical properties of a derivative of {Mo102}-type porous inorganic nano-fullerene [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(7): 1299-1303 (in Chinese).
- [4] LIU D J, HE X Q, CAO Zh G, *et al.* Nonlinear and optical limiting properties of tetra tert-butylphthalocyanine lead [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(5): 563-566 (in Chinese).
- [5] ZHANG N, DAI F, YAN W W, *et al.* Synthesis and properties of a novel porphyrin and its zinc complex [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(5): 781-786 (in Chinese).
- [6] WANG S J, PENG Y L, FU L. Synthesis and nonlinear optical characterization of a chiral metalloporphyrin [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(1): 54-59 (in Chinese).
- [7] ZHEN X, FENG M, ZHANG C, *et al.* Linear and nonlinear optical properties of zinc phthalocyanines [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(2): 403-406 (in Chinese).
- [8] ZHANG P F, XU Y M, ZHENG F T, *et al.* Nonlinear optical properties of a novel organometallics compound [J]. *Laser Technology*, 2006, 30(2): 155-157 (in Chinese).
- [9] FENG Y, LIN J, DING Y C. Study of z-scan of polyaniline-multi-walled carbon nanotubes doped polyvinyl alcohol composite [J]. *Laser Technology*, 2008, 32(6): 598-600 (in Chinese).
- [10] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T. High-sensitivity single-beam n_2 measurements [J]. *Optics Letters*, 1989, 14(17): 955-957.
- [11] WEI T H, HUANG T H. Reverse saturable absorption mechanisms in chloroaluminum phthalocyanine solution characterized by z-scan [J]. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3556: 197-209.
- [12] SANTHI A, NAMBOODIRI V V, RADHAKRISHNAN P, *et al.* Spectral dependence of third order nonlinear optical susceptibility of zincphthalocyanine [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(5): 053109/1-053109/5.
- [13] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 760-769.
- [14] PERRY J W, MANSOUR K, MARDER S R, *et al.* Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting [J]. *Optics Letters*, 2001, 19(9): 625-627.