

# 过渡金属络合物的非线性光学性质的研究\*

罗 挺

(重庆后勤工程学院后勤自动化工程系 重庆 630042)

颜星中 罗 琦 周建英 余建新

(中山大学超快速光谱学国家实验室 广州 510275)

吴建忠

(中山大学化学系)

**提要** 报道了具有良好电荷转移特性的 Ru 络合物,采用四波混频方法对其非线性光学性能进行了测量,由此推算出三阶非线性光学极化率和分子的超极化率,并讨论了不同配体对三阶非线性光学系数的影响。

**关键词** 电荷转移,络合物,四波混频,非线性极化率

由于在光开关、光计算器件等领域的潜在应用前景,三阶有机非线性光学材料的研究引起了人们广泛的兴趣。从材料的角度看,寻找具有大的非线性光学系数、超快的响应时间的新材料一直是人们努力的方向。按照有机材料非线性光学理论,分子中具有容易移动的非定域  $\pi$  电子体系和强的电子离域性,材料的三阶非线性系数  $\chi^{(3)}$  值就会上升。但  $\pi$  电子共轭结构的延伸通常导致溶解性变差,不利于制成实用的器件<sup>[1]</sup>,因此,对共轭链长度有一定限制。人们也通过改变共轭结构来提高  $\chi^{(3)}$  值,如聚噻吩<sup>[2]</sup>、卟啉酞青等。此外,在共轭主链中引入过渡金属元素或合成一维金属络合物,也有助于电子的离域<sup>[3,4]</sup>。目前,人们在提高  $\chi^{(3)}$  值的同时,为寻求向实用化的方向发展,研究的重点也集中在寻找可溶性好、容易聚合、结构稳定且分子结构紧凑的非线性光学材料。本文正是基于这个观点,采用简并四波混频方法对 Ru 络合物的非线性光学特性进行了研究,测量了该类材料在 450 nm 处的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  和三阶超极化率  $\gamma$ ,对配体对非线性光学性质的影响进行了讨论。Ru 络合物是一种具有独特性质的一类分子,它能较容易在其配体上接入其它分子基团甚至络合物,分子的可塑性很大,同时具有较大的  $\pi$  电子结构和强的电子离域性以及优良的电荷转移特性,分子结构紧凑,可望在分子光电子学领域得到应用。

## 1 理论考虑

在慢变振幅近似及忽略泵浦波损耗条件下,可得到描写探测光  $E_3$  和共轭信号光  $E_4$  之间的耦合方程为<sup>[5]</sup>

\* 得到香港中山大学冼为坚基金的部分资助。

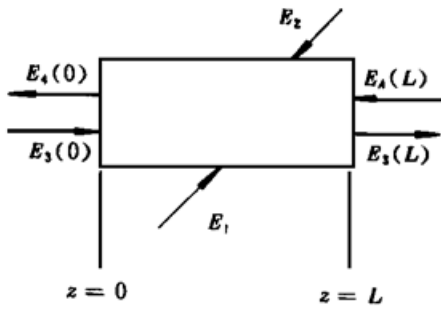


图 1 简并四波混频的四光束示意图

Fig. 1 Schematic representation of the four beams for degenerate four-wave mixing

利用边界条件

$$\begin{cases} \frac{dE_3^*}{dz} = -i\gamma e^{-(\alpha L)/2} E_4 - \frac{\alpha}{2} E_3^* \\ \frac{dE_4}{dz} = -i\gamma^* e^{-(\alpha L)/2} E_3^* + \frac{\alpha}{2} E_4 \end{cases} \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为线性吸收系数, 耦合系数为

$$\gamma^* = \frac{3\omega}{4cn} \chi^{(3)} E_1 E_2 \quad (2)$$

泵浦波可以表示为

$$\begin{cases} E_1(z) = E_1(0) e^{-(\alpha z)/2} \\ E_2(z) = E_2(0) e^{-[\alpha(L-z)]/2} \end{cases} \quad (3)$$

式中  $L$  为介质长度。

$$\begin{cases} E_3(0) = E_3 \\ E_4(L) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

可得到方程(1)的解。

1) 当  $\alpha/2 < |\gamma^2| e^{-\alpha L}$  时, 令  $\lambda = \sqrt{|\gamma^2| e^{-\alpha L} - (\alpha/2)^2}$ , 在小信号近似条件下, 可得共轭反射率为

$$R \approx |\gamma^2| \left[ \frac{2L}{\alpha L + 2} \right]^2 e^{-\alpha L} \quad (5)$$

由(2)和(5)式可得三阶极化系数  $\chi^{(3)}$  为

$$\chi^{(3)} = \frac{2n^2 c^2 \epsilon_0}{3\omega I_1} \sqrt{R} \quad (6)$$

式中

$$l = \frac{2L}{\alpha L + 2} e^{-(\alpha L)/2}$$

称为有效作用长度, 同时假设  $I_1 = I_2$ , 上式对于测定非线性相互作用较长(如光波导)的介质中的三阶极化率  $\chi^{(3)}$  的计算中常有用。

2) 当  $(\alpha/2)^2 > |\gamma^2| e^{-\alpha L}$  时, 令  $\lambda = \sqrt{(\alpha/2)^2 - |\gamma^2| e^{-\alpha L}}$ , 可得共轭反射率为

$$R = \frac{|\gamma^2| e^{-\alpha L} (1 - e^{-2\alpha L})^2}{[(\alpha/2 + \lambda) - (\alpha/2 - \lambda) e^{-2\alpha L}]^2} \quad (7)$$

对于吸收介质, 一般情况下,  $\alpha^2 \gg |\gamma^2| e^{-\alpha L}$ , 即  $\lambda \approx \alpha/2$ , 则吸收介质的三阶极化率  $\chi^{(3)}$  为

$$\chi^{(3)} = \frac{2n^2 c^2 \epsilon_0}{3\omega I_1 L} \frac{\alpha L e^{-\alpha L}}{1 - e^{-\alpha L}} \sqrt{R} \quad (8)$$

在实际实验中, 为避免对上述几个物理量的绝对测量的困难以及测量误差, 常采用与标准样品(如  $\text{CS}_2$ ) 进行比较, 从而得出样品  $\chi^{(3)}$  系数的测量公式<sup>[6]</sup>

$$\chi^{(3)} = \left[ \frac{n}{n_{\text{CS}_2}} \right]^2 \sqrt{\frac{I_s}{I_{\text{CS}_2}}} \left[ \frac{L}{L_{\text{CS}_2}} \right] \frac{\alpha L e^{-(\alpha L)/2}}{1 - e^{-\alpha L}} \chi_{\text{CS}_2}^{(3)} \quad (9)$$

式中  $n, n_{\text{CS}_2}$  分别为样品和  $\text{CS}_2$  的线性折射率,  $I_s, I_{\text{CS}_2}$  分别为样品和  $\text{CS}_2$  的共轭信号,  $L_{\text{CS}_2}, L$  分别为  $\text{CS}_2$  和测量样品的样品池厚度, 对于我们的实验方案,  $L_{\text{CS}_2} = L = 10 \text{ mm}$ 。

## 2 结果与讨论

$\text{Ru}(\text{D})$  具有  $d^6$  电子构型, 多吡啶配体通常是无色分子, 具有定域于氮原子上的给体轨道和或多或少离域于芳香环上  $\sigma$  电子给体和  $\pi^*$  电子受体轨道。从金属轨道到配体轨道激发一个电

子给出金属-配体间电荷转移(MLCT)激发态,同时 $\pi$ 电子具有良好的离域特性。由此看来,在光场的作用下,Ru络合物中发生金属-配体间电荷转移使分子中 $\pi$ 电子结构发生变化从而诱导出大的非线性光学响应。有关Ru络合物的合成方法见文献[7]。图2给出Ru络合物的配体分子结构。在室温条件下,将Ru络合物溶解在甲醇溶液中,制成浓度为 $1.0 \times 10^{-4}$  mol的溶液样品,其中溶液的折射率 $n = 1.329$ 。

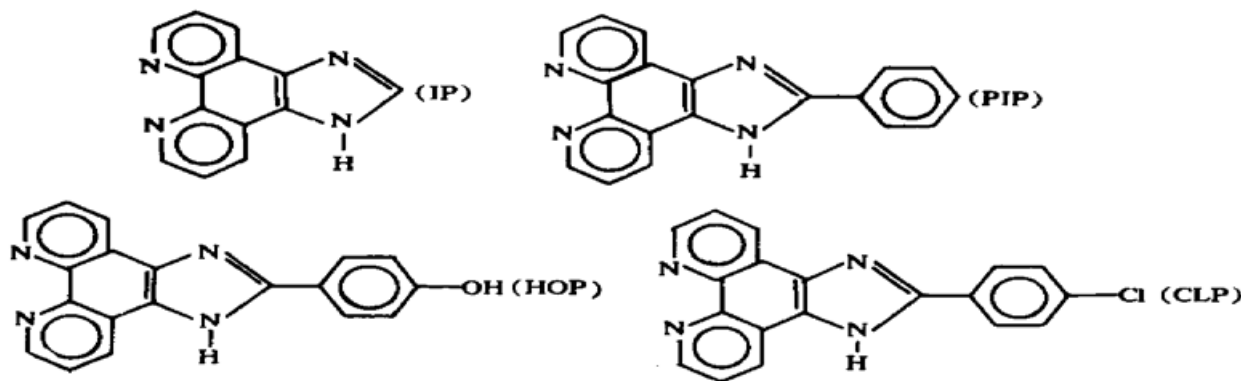


图2 [Ru(bpy)<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>络合物L配体的分子式结构和编写

Fig. 2 The structural formula and abbreviations of the ligand L for the [Ru(bpy)<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>

四波混频实验装置如图3所示,激光系统为西德Lamda Physik公司的脉冲准分子激光器(脉宽为16 ns,波长为308 nm)泵浦一台可调谐染料激光器,经放大后得到约2 mJ的激光输出,染料激光器的工作波长为450 nm,脉冲宽度为10 ns。激光束经BS<sub>1</sub>分束后,一束光经过全反镜后成为探测光I,另一束光经过BS<sub>2</sub>分束后成为光强相等、方向相反的两束泵浦光I<sub>f</sub>和I<sub>r</sub>,为有效地产生信号光,将前向泵浦与探测光之间的夹角调到3°左右。探测光强度约为泵浦光强度的十分之一。当这三束光同时入射到厚度为10 mm的石英样品池时,则产生与探测光反向传播的信号光I<sub>s</sub>,由分束器BS<sub>3</sub>取出共轭信号光I,由光电倍增管接收,经Boxcar积分平均,输入到计算机显示并处理。

我们对Ru络合物的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和三阶超极化率 $\gamma$ 进行了测量和计算,其结果如表1所示。

表1 简并四波混频测量的分子系列的 $\chi^{(3)}$ 和 $\gamma$ 值

Table 1 Values of the  $\chi^{(3)}$  and  $\gamma$  determined from DFWM measurements for a series of molecules

| complexes                | concentration ( $10^{-4}$ mol/L) | absorption $\alpha$ (450 nm) | $\chi^{(3)}$ ( $10^{-13}$ esu) | $\gamma$ ( $10^{-30}$ esu) |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Ru(bpy) <sub>2</sub> IP  | 1.16                             | 1.50                         | 5.16                           | 2.97                       |
| Ru(bpy) <sub>2</sub> PIP | 1.04                             | 1.39                         | 5.56                           | 3.58                       |
| Ru(bpy) <sub>2</sub> HOP | 1.05                             | 1.94                         | 7.76                           | 4.95                       |
| Ru(bpy) <sub>2</sub> CLP | 1.00                             | 2.35                         | 9.40                           | 6.26                       |

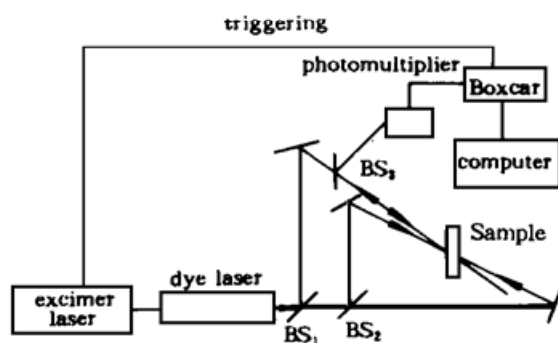


图3 ns 简并四波混频研究用的激光系统简图

Fig. 3 Schematic of a laser system for nanosecond degenerate four-wave mixing studies

从表 1 看出, 配体 L 的结构变化引起三阶极化率  $\chi^{(3)}$  和三阶超极化率  $\gamma$  的变化, 以 HOP 为例, 由于 L 配体上结合电子施主基后, 使 Ru 络合物的电荷转移发生了变化, 即  $\pi$  电子的离域程度加大, 这样引起三阶极化率增加, 同时在光场作用下, 苯环容易发生光致异构, 形成比较大的位阻, 使  $\pi$  电子的离域程度受到很大限制, 同时苯环的异构也引起  $\pi$  电子的畸变, 这些因素都限制了三阶极化率的增加, 比较表 1 中各络合物的  $\chi^{(3)}$  和  $\gamma$  值就可明显看出这一点。

值得注意的是, 本文中所测量的络合物样品和线性吸收系数都比较大, 因而在光场作用下, 除了电子过程对三阶极化率的影响外, 共振吸收的影响(即热效应)也是不能忽略的。有关这方面的定量分析, 还需进一步的实验。

Ru 络合物是近几年广泛研究的过渡金属化合物, 由于它在探测 DNA 结构、太阳能存储、光化学和抗癌药物等领域的应用前景而引起人们的关注。Ru 络合物具有良好电荷转移特性, 且分子结构的多样性, 可望在非线形光学领域特别是光电子领域得到应用。

### 参 考 文 献

- 1 S. Y. Park, H-N. Cho, N. Kim *et al.*. Third-order optical nonlinearity of conjugated poly(4, 4-disubstituted-1, 6-heptadiyne)s. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(3) : 289
- 2 P. A. Fleitz, R. L. Sutherland, L. V. Natarajan *et al.*. Effects of two-photon absorption on degenerate four-wave mixing in solutions of diphenyl polyenes. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(10) : 716
- 3 T. Kamata, T. Fukaya, H. Matsuda *et al.*. Reversible control of the nonlinear optical activity of one-dimensional etalcomplexes. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(11) : 1343
- 4 T. Zhai, C. M. Lawson, G. E. Burgess *et al.*. Nonlinear-optical studies of molybdenum metal organics. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(12) : 871
- 5 范琦康, 吴存恺, 毛少卿 编著. 非线性光学. 南京: 江苏科学技术出版社, 1989, 172
- 6 P. N. Prasad, D. J. Williams. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. New York : Wiley, 1991, Chapt. 9
- 7 Jian Zhong Wu, Lei Wang, Guang Yang *et al.*. Ruthenium coordination compounds with polyridines IV. Synthesis and characterization of (2-phenyl) imidazo (f) 1, 10-phenanthroline and their Ru(II) coordination compounds. *Chinese Chem. Lett.*, 1995, **6**(10) : 893

## Study of the Nonlinear Optical Properties of Ruthenium ( $\pi$ ) Complexes

Luo Ting

(Department of Rear Service Automation Engineering, Rear Service Engineering College, Chongqing 630042)

Yan Xingzhong Luo Qi Zhou Jianying Yu Zhenxin

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

Wu Jianzhong

(Department of Chemistry, Zhongshan University)

**Abstract** The nonlinear optical properties of ruthenium complexes with good charge-transfer properties were studied by degenerate four-wave mixing (DFWM) at 450 nm. The third order nonlinear optical susceptibilities and the third-order hyperpolarizabilities of molecules, and the influence on the nonlinear optical coefficient of the compounds were discussed.

**Key words** charge-transfer, complexes, four-wave mixing, nonlinear susceptibilit