

文章编号: 0258-7025(2006)11-1501-05

一种新型有机金属化合物的 三阶光学非线性研究

孙香冰, 任 诠, 张福军, 高 怡, 杨洪亮, 冯 林

(山东大学光学系, 山东 济南 250100)

摘要 为了研究一种新型有机金属化合物(十六烷基三甲基铵)双(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基)-镍(简称 CTNi)的三阶非线性光学性质, 配制了浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的丙酮溶液作为待测样品, 采用 Z 扫描测试技术, 在波长为 1064 nm, 脉宽为 40 ps 的条件下研究了该样品的三阶非线性光学性质。研究发现, 该材料具有很强的饱和吸收特性, 其激发态有效吸收截面为 $\sigma_{\text{eff}} = 1.47 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, 相应的非线性吸收系数 $\beta = -4.36 \times 10^{-12} \text{ m/W}$ 。另外, Z 扫描曲线显示该材料还具有较强的自散焦效应, 其三阶非线性折射系数 $n_2 = -1.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。

关键词 非线性光学; 三阶光学非线性; 有机金属化合物; Z 扫描技术

中图分类号 O 437 文献标识码 A

Study on Third-Order Optical Nonlinearities of a Novel Organometallic Compound

SUN Xiang-bing, REN Quan, ZHANG Fu-jun,
GAO Yi, YANG Hong-liang, Feng Lin

(Department of Optics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract In order to investigate the third-order optical nonlinearities of a novel type of organo-metallic compound, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}] \text{Ni}(\text{dmit})_2$ ($\text{dmit}^{2-} = 4, 5\text{-dithiolate-1, 3-dithiole-2-thione}$), abbreviated as CTNi, a sample solution with concentration 1.0×10^{-4} mol/L in acetone was prepared and its third-order optical nonlinearity was investigated using Z-scan technique at 1064 nm with 40 ps laser duration. Strong saturable absorption was found, the excited states effective absorption cross section was $\sigma_{\text{eff}} = 1.47 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, and the corresponding nonlinear absorption coefficient was $\beta = -4.36 \times 10^{-12} \text{ m/W}$. In addition, Z-scan curves revealed a self-defocusing effect with a large negative nonlinear refraction coefficient $n_2 = -1.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$.

Key words nonlinear optics; third-order optical nonlinearity; organo-metallic compound; Z-scan technique

1 引言

饱和吸收作为一种非线性吸收现象, 通常发生在线性吸收谱的峰值处(共振吸收), 这是因为该处的吸收系数有很强的光强依赖性。早在 20 世纪 60 年代, 饱和吸收已被广泛应用于激光脉冲的压缩(调 Q 和锁模)^[1], 而自 70 年代以来, 所研究的大多数光

学双稳态器件都是基于由饱和吸收引起的非线性色散效应。由于非线性吸收与三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的虚部有关, 近年来, 具有大而快的三阶非线性响应的大 π 共轭体系的有机分子越来越多地引起了人们的兴趣^[2~7]。特别是在引入金属离子之后形成的有机金属化合物, 具有更大的非线性光学性质, 并且便于加工、介电常数低、热稳定性好、激光损伤阈值高

收稿日期: 2006-03-17; 收到修改稿日期: 2006-05-23

基金项目: 国家 863 计划(2002AA313070)和国家自然科学基金(60377016, 60476020)资助项目。

作者简介: 孙香冰(1979—), 男, 山东潍坊人, 山东大学光学系博士研究生, 主要从事有机材料三阶光学非线性方面的研究。E-mail: sunxb@sdu.edu.cn

导师简介: 任 诠(1948—), 女, 山东青州人, 山东大学光学系教授, 主要从事非线性光学和晶体光学方面的研究。E-mail: qren@sdu.edu.cn

且易于通过改变金属离子或配合基来提高非线性响应,已经成为人们研究的热点^[8~10]。

一直以来, $R_m[M(\text{dmit})_2]$ (R 为阳离子, M 为金属离子, $\text{dmit} = 4,5\text{-二硫基}-1,3\text{-二硫杂环戊烯}-2\text{-硫酮}$)型有机金属化合物以其优异的导电性能吸引越来越多的人去研究^[11, 12]。这类化合物的单晶导电率较高,有些甚至具有超导性,而且可被组装成导电性 Langmuir-Blodgett (LB) 膜^[13, 14]。近年来,这类化合物的三阶非线性光学特性也逐渐引起了人们的注意^[15~19],被认为是一类潜在的三阶非线性光学材料,这是因为 dmit 的 π 共轭电子和过渡金属的未占有 d 轨道可通过 dsp 杂化轨道形成更大的共轭体系,有助于材料具有较大的三阶光学非线性和超快的响应速度。然而,我们发现,以前的研究结果大多采用简并四波混频方法和光克尔门技术测得,而这两种技术尽管可以获得材料的响应时间特性和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$,却无法区分 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部,

即三阶非线性折射和非线性吸收的贡献,对研究材料的应用缺乏指导性。

本文新近合成了一种新型 dmit 盐 CTNi,并且采用 Z 扫描方法^[20],在波长 1064 nm,脉宽 40 ps 的条件下对其三阶非线性进行了研究,发现该材料不仅具有大的三阶非线性折射,而且也具有很强的饱和吸收特性。

2 实 验

我们仿照 G. Steimecke 等^[21]的合成方法并做了改进来合成新型有机金属化合物 CTNi。并对反应产物进行多次重结晶,以提高材料的纯度。由于丙酮对该材料的溶解度很大,并且不改变材料的化学物理性能,因此将其选作溶剂配制了浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的样品溶液,以用于其线性和非线性光学性质的研究,样品溶液的基态吸收截面为 3.63×10^{-17} cm², CTNi 的分子结构图如图 1 所示。

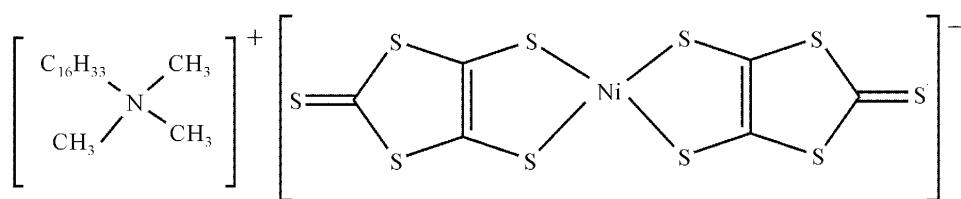


图 1 CTNi 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of CTNi

样品的线性吸收光谱 (330~1600 nm) 是在 Hitachi-U-4100 型分光光度计上测得的,测量光束垂直入射到样品池上,在室温下透射方向进行测量,并采用溶剂丙酮作参考。

样品的三阶非线性光学特性采用 Z 扫描方法进行研究,其实验装置如图 2 所示。光源采用 Nd: YAG 锁模脉冲激光器 (PY61C-10, Continuum),输出激光波长为 1064 nm,输出光束空间分布为近似高斯光束,脉冲宽度为 40 ps (半峰全宽, FWHM),激光脉冲的重复频率为 10 Hz。入射光首先经过格兰棱镜 (Glan) 进行衰减,然后经分束镜 (BS) 后分为

两束光,其中一束反射光被探测器 D1 (J3-05, Molelectron) 接收用于监测入射光能量变化;另一束透射光经焦距为 150 mm 的透镜 L 后聚焦到厚度为 1 mm 的石英样品池 S 上。经测量,聚焦后束腰半径 $w_0 = 43.2 \mu\text{m}$ (halfwidth at e^{-2} irradiance at the focus),相应的瑞利长度 z_0 为 5.5 mm,样品满足薄样品近似条件。样品池可以在 $-z$ 到 $+z$ 方向上移动,由精密步进电动机控制,输出光经过远场小孔 A 后进入探测器 D2,并送入能量计 (EPM2000, Molelectron) 经计算机由程序控制进行数据采集。通过测量在远场开孔或闭孔时,在 z 轴方向不同位置上光束经样品后的透过率变化,并经归一化处理,得到包含样品的非线性折射和非线性吸收特性的实验数据。在测量样品之前,先用 CS_2 对系统进行校准。为减小激光脉冲功率波动带来的影响,采用相同的探测器 D1 和 D2 来测量信号光和参考光,在每个采样点都采样 10 次,然后取其平均值作为该采样点的数值。

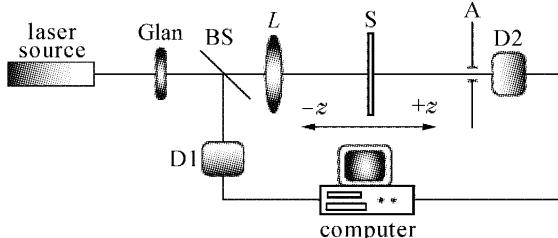


图 2 Z 扫描的实验装置图

Fig. 2 Experimental setup for the Z-scan measurements

3 结果与分析

CTNi/丙酮溶液的线性吸收光谱如图3所示。该样品溶液在紫外-可见光区出现了4个峰值,分别位于338 nm, 387 nm, 446 nm和628 nm处。其中,338 nm和387 nm处的吸收峰是由于 $n-\pi^*$ 跃迁造成的,而446 nm处的吸收峰是由于d-p轨道跃迁造成的,628 nm处的吸收峰则是由于中心金属原子Ni的d-d跃迁引起的。值得注意的是,样品溶液在近红外区也出现了一个强的吸收峰,峰值位于1133 nm处,这种近红外区(800~1500 nm)的吸收峰是由于 $\pi-\pi^*$ 跃迁造成的。

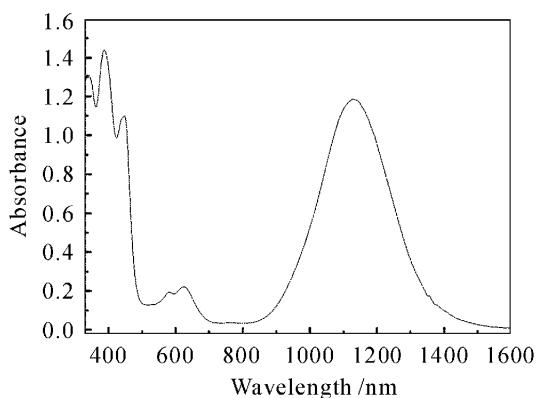


图3 室温下用丙酮作参比,浓度为 1×10^{-4} mol/L的样品溶液的UV-Vis-NIR吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis-NIR absorption spectrum of the sample with concentration of 1×10^{-4} mol/L using acetone solvent as reference at room temperature

实验测得浓度为 1×10^{-4} mol/L的样品溶液的Z扫描曲线如图4所示。开孔(+)Z扫描曲线中归一化透过率曲线开口向下,表明存在大的非线性吸收,并且为饱和吸收。闭孔(○)Z扫描曲线为先峰后谷,说明样品具有强的自散焦效应,非线性折射率为负值。将闭孔Z扫描曲线除以开孔曲线可以获得纯的三阶非线性折射率特性,由于该曲线峰谷间距近似等于 $1.7z_0$ (z_0 为瑞利长度),表明光克尔效应是产生三阶非线性的主要原因,热效应的贡献基本可以忽略。

一般认为,在不同的激光脉冲作用下,有机分子的非线性产生机制是不同的,在纳秒激光脉冲作用下,分子首先吸收光子跃迁到单重态的第一激发态,然后可以继续吸收光子跃迁到第二激发态(寿命小于1 ps)或通过系际跃迁布局于三重态的第一激发态,这些分子又会吸收光子跃迁到三重态的第二激发态,因此在激光脉冲作用的过程中,分子大部分时

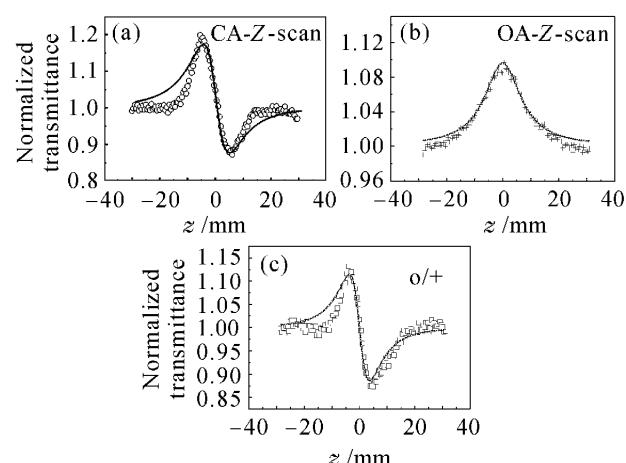


图4 样品溶液的归一化Z扫描透过率曲线

CA(○)代表闭孔,OA(+代表开孔,
 $\square = \bigcirc / +$ 代表闭孔/开孔,实线为拟合曲线

Fig. 4 Normalized Z-scan transmittance curves of the sample at 1064 nm measured with the close-aperture (CA) Z-scan (○) and open-aperture (OA) Z-scan (+), and the division ($\square = \bigcirc / +$). The solid lines are the fitting curves

间分布在三重态的激发态,通常采用五能级模型来解释材料的非线性吸收特性;而在皮秒激光脉冲作用下,由于脉冲的作用时间很短,在这段时间内,分子无法通过系际跃迁布局于三重态,因此分子主要布局于单重态,可以用简化的三能级模型进行说明。如果发生的是饱和吸收,应有单重态激发态的有效吸收截面小于基态的吸收截面,而如果是反饱和吸收,则应反之。

激发态的有效吸收截面可表示为^[22]

$$\Delta T = \frac{T_{\text{OA}}}{T_{\text{lin}}} - 1 = \frac{\ln(1+q)}{q} - 1 \cong -\frac{q}{2} = -\frac{\alpha_0 \cdot \sigma_{\text{eff}} \cdot F_0 \cdot L_{\text{eff}}}{4\hbar \cdot \omega}, \quad (1)$$

其中 T_{OA} 为开孔Z扫描曲线中的透过率, T_{lin} 为线性透过率, σ_{eff} 为激发态的有效吸收截面, α_0 为1064 nm处的线性吸收系数, F_0 为焦点处能流密度,定义为 $F_0 = \frac{2E_{\text{total}}}{\pi \cdot \omega_0^2}$,参数 $q = \frac{q_0}{1+x^2}$, $q_0 = \frac{\alpha \cdot \sigma_{\text{eff}} \cdot F_0 \cdot L_{\text{eff}}}{2\hbar \cdot \omega}$, $x = z/z_0$, z 为样品位置。 $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0/L)]/\alpha_0$ 为样品的有效长度, L 为样品的实际厚度。

经计算,样品激发态的有效吸收截面为 $\sigma_{\text{eff}} = 1.47 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$,可见,基态吸收截面 σ_0 远远大于激发态的有效吸收截面,因此在开孔Z扫描中,透过率曲线开口向下,样品呈现出激发态的饱和吸收特性。

样品的三阶非线性折射率 n_2 和非线性吸收系

数 β 可表示为^[23]

$$T_{CA} = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} - \frac{2\Delta\Psi(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2)$$

$$\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}, \quad (3)$$

$$\Delta\Psi = \frac{1}{2}\beta I_0 L_{eff}, \quad (4)$$

其中 T_{CA} 为闭孔曲线中的归一化透过率, $\Delta\Phi_0$ 和 $\Delta\Psi$ 分别为轴上焦点处由非线性折射和非线性吸收引起的相移, 可以利用(2)式对曲线拟合求得, $k = 2\pi/\lambda$ 为波矢, $I_0 = 6.1 \text{ GW/cm}^2$ 为轴上焦点处的光强。经计算, 三阶非线性折射率为 $n_2 = -1.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, 非线性吸收系数 $\beta = -4.36 \times 10^{-12} \text{ m/W}$ 。将闭孔曲线除以开孔曲线, 即可得到具有纯折射率特性的 Z 扫描曲线, 如图 4(c) 所示, 采用公式(2)的前两项对曲线拟合, 也可求出非线性折射率 n_2 的值。

为了保证结果的准确性, 我们多次合成了样品并对其进行了多次测量, 经过计算, 所得 σ_{eff} 和 n_2 值误差较小, 在 $\pm 5\%$ 以内。误差主要来源包括: 输出脉冲能量、脉宽和束腰的不稳定性导致的数据点的离散性; 测试过程中样品溶液的挥发导致浓度的轻微变化, 合成样品的纯度稍有差异。

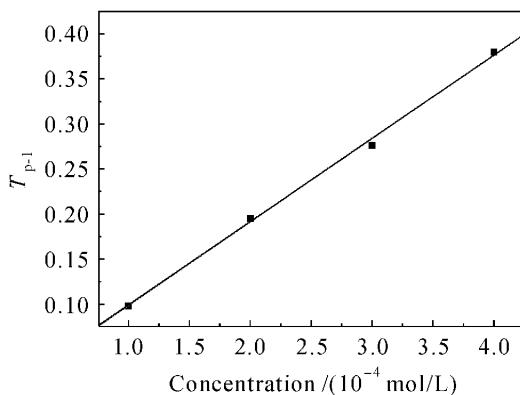


图 5 $I_0 = 6.1 \text{ GW/cm}^2$ 条件下, 样品溶液的开孔 Z 扫描曲线透过率差与浓度的线性关系

Fig. 5 Linear relationship between the transmittance difference of the open-aperture Z-scan curves and the different concentration at $I_0 = 6.1 \text{ GW/cm}^2$

我们还对不同浓度样品溶液的吸收特性进行了研究, 发现其吸收特性与浓度近似呈线性关系, 如图 5 所示。这说明探测到的吸收特性确实起源于材料本身, 而不是溶剂或比色皿。还进一步表明随着浓度的增加, 溶液中分子并没有发生集聚, 进而导致物理化学性能的改变。

4 结 论

合成了一种新型有机金属化合物 CTNi, 并研究了其丙酮溶液的线性和三阶非线性光学性质。研究发现, 该材料不仅具有较大的三阶非线性折射系数, $n_2 = -1.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, 还具有很强的饱和吸收特性, 激发态有效吸收截面为 $\sigma_{eff} = 1.47 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, 相应的非线性吸收系数 $\beta = -4.36 \times 10^{-12} \text{ m/W}$ 。实验结果表明, 该材料有可能在近红外波段的激光脉冲压缩方面有一定的应用前景。

参 考 文 献

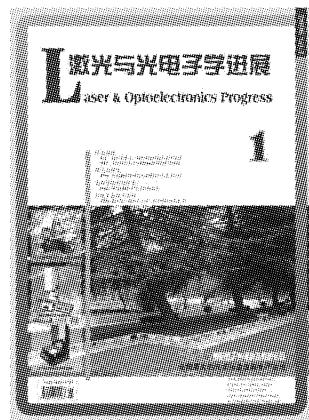
- C. F. Li, L. Zhang, M. Yang et al.. Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine [J]. *Phys. Rev. A*, 1994, **49**(2): 1149~1157
- J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx et al.. Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects [J]. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1): 243~278
- B. Sahraoui, I. V. Kityk, I. Fuks et al.. Novel nonlinear optical organic materials: Dithienylethylenes [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**(13): 6179~6184
- Huang Jinrong, Liu Jianhua, Zhu Heyuan et al.. Z-scan measurement on the third-order nonlinear optical absorption of conjugated PPQ polymer film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(12): 1118~1122
黄金荣, 刘建华, 朱鹤元等. 共轭有机高聚物 PPQ 薄膜非线性吸收的 Z-扫描测量[J]. 中国激光, 2000, A27(12): 1118~1122
- Li Baoming, Wu Hongcai, Gao Chao et al.. Nonlinear optical properties of soluble poly (phenylene vinylene) derivatives [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(1): 115~118
李宝铭, 吴洪才, 高潮等. 可溶性聚对苯乙炔衍生物非线性光学效应研究[J]. 中国激光, 2005, 32(1): 115~118
- Gu Yuzong, Gan Fuxi, Yin Guosheng et al.. Third-order optical nonlinearities of bromoboron trineopentyloxy-subphthalocyanine films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 144~147
顾玉宗, 干福熹, 尹国盛等. 三新戊氧基溴硼亚酞菁薄膜材料的三阶非线性光学特性[J]. 光学学报, 2002, 22(2): 144~147
- Niu Ruimin, Zhu Xiaorong, Sun Zhenrong et al.. Third-order optical nonlinearity in schiff-base liquid crystal with naphthalimide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1): 18~21
牛瑞民, 朱小蓉, 孙真荣等. 萘二甲酰亚氨基席夫碱类液晶材料的三阶非线性光学性能研究[J]. 光学学报, 2003, 23(1): 18~21
- W. F. Sun, C. C. Byeon, C. M. Lawson et al.. Third-order nonlinear optical properties of an expanded porphyrin cadmium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(12): 1759~1761
孙伟峰, 陈春华, 劳森等. 扩展卟啉镉的三阶非线性光学性质[J]. 应用物理学, 2000, 77(12): 1759~1761
- W. F. Sun, Z. X. Wu, Q. Z. Yang et al.. Reverse saturable absorption of platinum ter/bipyridyl polyphenylacetylide complexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(6): 850~852
孙伟峰, 吴志雄, 杨庆志等. 铂二甲酰亚氨基席夫碱类配合物的反向饱和吸收[J]. 应用物理学, 2003, 82(6): 850~852
- Ren Liyong, Yao Baoli, Hou Xun et al.. Laser-induced diffraction effect from polypyrrylarylenemethine solution [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(4): 333~336
任立勇, 姚保利, 侯洵等. 聚吡咯甲烯溶液的激光诱导衍射效应[J]. 中国激光, 2001, A28(4): 333~336
- M. Bousseau, L. Valade, J. P. Legros et al.. Highly conducting charge-transfer compounds of tetrathiafulvalene and transition metal-dmit complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1986, **108**(8):1908~1916
- 12 Shuqing Sun, Peiji Wu, Daoben Zhu. Preparation, crystal structure and electrical conductivity of [EDA][Ni(dmit)₂]₃ (dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) [J]. *Synth. Met.*, 1997, **88**(3):243~247
- 13 Shin-ichi Morita, Akifumi Ikehata, Yasuhiro F. Miura et al.. Thermal behavior of a Langmuir-Blodgett film of dioctadecyldimethylammonium-Au(dmit)₂ salt investigated by infrared spectroscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **464**(2): 408~411
- 14 M. Horikiri, Y. Araki, K. Ikegami et al.. Langmuir-Blodgett films of Au(dmit)₂: a time-domain optimization [J]. *Synth. Met.*, 2003, **134**(3):665~667
- 15 C. L. Zhan, W. Xu, D. Q. Zhang et al.. Z-scan investigation of fifth-order optical nonlinearity induced by saturable-absorption from (TBA)₂Ni(dmit)₂: application for optical limiting [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(8):2945~2948
- 16 Shufeng Wang, Wentao Huang, Tieqiao Zhang et al.. Third-order nonlinear optical properties of didodecyldimethylammonium-Au(dmit)₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(13):1845~1847
- 17 Jie Dai, Guoqing Bian, Xin Wang et al.. A new method to synthesize unsymmetrical dithiolene metal complexes of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate for third-order nonlinear optical applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(44):11007~11010
- 11008
- 18 Yang Chuluo, Qin Jingui, Liu Daoyu et al.. Synthesis and third-order optical nonlinearity of organometallic salts (CpFeBz)_nM(L)₂ (L=nmt or dmit) [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1997, **55**(8):846~852
杨楚罗,秦金贵,刘道玉等. 金属有机电荷转移盐(CpFeBz)_n[M(L)₂](L=nmt或dmit)的合成及其三阶非线性光学性质[J]. 化学学报, 1997, 55(8):846~852
- 19 Wang Shufeng, Huang Wentao, Liu Chunling et al.. Investigation on ultrafast third-order optical nonlinearity of metal(dmit)₂/(mnt)₂ charge transfer complexes [J]. *Chin. Phys.*, 2003, **12**(3):305~309
- 20 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei et al.. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4):760~769
- 21 G. Steimecke, H. J. Sieler, P. Kirmse et al.. 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate from carbon-disulfide and alkaline metal [J]. *Phosphorus Sulfur*, 1979, **7**(1):49~55
- 22 T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence et al.. Direct measurement of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines [J]. *Appl. Phys. B*, 1992, **54**(1):46~51
- 23 Xiaodong Liu, Shengli Guo, Huitian Wang et al.. Theoretical study on the closed-aperture Z-scan curves in the materials with nonlinear refraction and strong nonlinear absorption [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **197**(6):431~437

"名家讲坛"征稿启事

为了让读者进一步全面了解光电子各领域的发展历程及研究进展,《激光与光电子学进展》杂志将从2006年下半年开始推出专题栏目“名家讲坛”,邀请国内外著名学者、教授、高级研发人员讲述激光与光电子技术发展过程中的关键技术、重要突破以及目前的研究热点。内容涉及理论探讨、技术突破、材料研发和市场开拓等相关领域。同时面向广大读者征稿,要求如下:

1. 作者在激光与光电子应用领域具有一定造诣,并在某一方面有较深入的研究或对该领域的发展态势有较全面和前瞻的把握。
2. 文章涉及内容应在激光与光电子领域占有重要地位,具有客观的总结性或者高度的前瞻性。
3. 文章最好配有一定数量的图表(最好为彩色),字数不少于6000,最好不超过20000。
4. 投稿同时,请作者提供作者简介,包括研究领域、研究成果等。
5. 论文一经录用,本刊将优先发表,并酌付稿酬。
6. 投稿地址:上海市800-211邮政信箱《激光与光电子学进展》编辑部



欢迎大家踊跃投稿,让我们共同期待“名家讲坛”的精彩呈现!

邮政编码:201800

电子邮件:gwjg@mail.shcnc.ac.cn

联系电话:021-69918166

《激光与光电子学进展》编辑部

主编 孙香冰